

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 3/50

C11D 1/62 C11D 3/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95196725.8

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1105175C

[22] 申请日 1995.10.13 [21] 申请号 95196725.8
[30] 优先权
[32] 1994.10.20 [33] US [31] 08/326,555
[86] 国际申请 PCT/US95/13202 1995.10.13
[87] 国际公布 WO96/12785 英 1996.5.2
[85] 进入国家阶段日期 1997.6.10
[71] 专利权人 普罗格特 - 甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 D·R·培根 T·特林
[56] 参考文献
EP536444 1993.04.14 C11D3/50
WO9422999 1994.10.13 C11D3/00,3/22
审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 钟守期 张元忠

权利要求书 5 页 说明书 42 页

[54] 发明名称 可降低对环境的影响的织物柔软剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及与高度持久性的直接香料结合的液态和固态生物可降解的织物柔软剂组合物。这些组合物是憎水性的天然或合成的衍生香料，限定为具有低的漂洗水溶性(ClogP 值大于或等于 3)。这些香料也具有低的挥发性，其沸点为 250℃或更高。这些组合物可在处理过的织物上提供更好的香料沉积，从而在对环境只有较少影响的漂洗和干燥循环过程中基本上不会损失。另外，这些香料也增加了柔软剂组合物的物理稳定性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种加入漂洗水的液体织物柔软化组合物, 它包含:

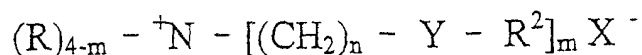
(A) 0.5 重量% 至 80 重量% 的生物可降解的阳离子织物柔软化化合物;

(B) 0.01 重量% 至 10 重量% 的持久性香料, 该持久性香料中至少有 70 重量% 的组分, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$, ClogP 是计算的辛醇/水分配系数(P), 其以 10 为底的对数 $\log P$ 来表示;

(C) 任选地, 0 重量% 至 30 重量% 的分散性改性剂; 和

(D) 平衡余量, 包含一种液态载体, 它选自: 水、 C_{1-4} 一元醇、 C_{2-6} 多元醇、丙烯碳酸酯、液体聚乙二醇以及它们的混合物, 并且其中分散性改性剂影响所述液体织物柔软组合物的粘度。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中季铵织物柔软化合物具有通式:



其中: 每个 Y 是 $-\text{O}-(\text{O})\text{C}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$; m 值为 2 或 3; n 值为 1 至 4; 每个 R 是一个 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、羟基烷基、苄基或它们的混合物; 每个 R^2 是一个 $\text{C}_{12} - \text{C}_{22}$ 烃基或取代的烃基取代基; 和 X^- 是任何与柔软剂相容的阴离子。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中季铵化合物是由碘值大于 5 至小于 100 的 $\text{C}_{12} - \text{C}_{22}$ 脂肪酸基衍生的, 当碘值小于 25 时其顺/反异构体的重量比率大于 30/70, 不饱和的脂肪酰基的量按重量计小于 65 重量%。

4. 权利要求 2 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 75 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

5. 权利要求 2 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 80 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

6. 权利要求 2 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 85 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 75 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 80 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 85 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中所说的持久性香料组合物的量为 0.05 重量% 至 8 重量%。

11. 权利要求 10 的组合物, 其中所说的持久性香料组合物的量为 0.1 重量% 至 6 重量%。

12. 权利要求 11 的组合物, 其中所说的持久性香料组合物的量为 0.15 重量% 至 4 重量%。

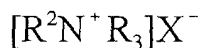
13. 权利要求 11 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 85 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

14. 权利要求 10 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 75 重量%, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。

15. 权利要求 1 的组合物, 其中所说的分散性改性剂选自单长链 $\text{C}_{10} - \text{C}_{22}$ 烷基阳离子表面活性剂, 带有至少 8 个乙氧基部分的非离子表面活性剂、氧化胺表面活性剂以及它们的混合物。

16. 权利要求 15 的组合物, 其中分散性改性剂是一种单长链烷基阳离子表面活性剂, 其影响粘度的有效量可高达组合物的 15 重量%。

17. 权利要求 16 的组合物, 其中分散性改性剂是一种具有下列通式的季铵盐:



其中 R^2 基团是一个 $\text{C}_{10} - \text{C}_{22}$ 烃基或相应的酯键, 在酯和 N 之间有短的($\text{C}_1 - \text{C}_4$)亚烷基把它们间断, 并且有一个类似的烃基, 每个 R 是一个 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或取代的烷基, 或氢; 并且抗衡离子 X^- 是一种与柔软剂相容的阴离子。

18. 权利要求 17 的组合物, 其中分散性改性剂是 $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ 胆碱酯。

19. 权利要求 15 的组合物, 其中分散性改性剂是一种非离子表面活性剂, 其影响粘度的有效量可高达组合物的 15 重量%。

20. 权利要求 19 的组合物, 其中分散性改性剂是一种带有聚(10 - 18)乙氧化物的 C_{10-14} 醇。

21. 权利要求 15 的组合物, 其中分散性改性剂是带有一个 8 至 22 个碳原子的烷基或羟基烷基部分以及两个选自含有 1 至 3 个碳原子的烷基或羟基烷基的烷基部分的氧化胺。

22. 权利要求 1 的组合物, 它包含:

(A) 1 重量% 至 35 重量% 生物可降解的季铵织物柔软化化合物;

(B) 0.05 重量% 至 6 重量% 的一种持久性香料组合物;

(C) 0.5 重量% 至 10 重量% 分散性改性剂, 其中分散性改性剂在洗衣过程的漂洗循环中影响组合物的粘度、分散性或二者; 和

(D) 平衡余量, 包含一种液态载体, 它选自水、 $C_1 - C_4$ 一元醇、 $C_2 - C_6$ 多元醇、丙烯碳酸酯、液体聚乙二醇以及它们的混合物。

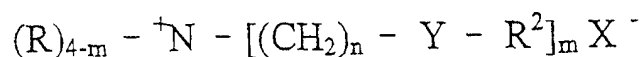
23. 权利要求 1 的组合物, 它包含:

(A) 15 重量% 至 50 重量% 生物可降解的季铵织物柔软化合物;

(B) 0.05 重量% 至 6 重量% 的一种持久性香料组合物;

(C) 0.5 重量% 至 5 重量% 的分散性改性剂, 其中分散性改性剂影响组合物的粘度; 和平衡余量, 其包含一种液态载体, 它选自水、 $C_1 - C_4$ 一元醇、 $C_2 - C_6$ 多元醇、丙烯碳酸酯、液体聚乙二醇以及它们的混合物, 并且其中所述组合物还包含 0 至 1 重量% 的稳定剂; 和 0.01 重量% 至 2 重量 % 的电解质。

24. 权利要求 23 的组合物, 其中季铵织物柔软化合物具有通式:



其中: 每个 Y 是 $-O-(O)C-$ 或 $-C(O)-O-$; m 值为 2 或 3; n 值为 1 至 4; 每个 R 是一个 $C_1 - C_6$ 烷基、羟基烷基、苄基或它们的混合物; 每个 R^2 是一个 $C_{12} - C_{22}$ 烃基或取代的烃基取代基; 和 X^- 是任何与柔软剂相容的阴离子。

25. 权利要求 24 的组合物, 其中季铵化合物是由碘值大于 5

至小于 100 的 $C_{12} - C_{22}$ 脂肪酸基衍生的, 当碘值小于 25 时其顺/反异构体的重量比率大于 30/70, 不饱和脂肪酰基的量按重量计应小于 65 重量%。

26. 权利要求 24 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 75 重量%, 其 $ClogP \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ C$ 。

27. 权利要求 24 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 80 重量%, 其 $ClogP \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ C$ 。

28. 权利要求 24 的组合物, 其中持久性香料中至少有占组份总重量的 85 重量%, 其 $ClogP \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ C$ 。

29. 权利要求 24 的组合物, 其中所说的持久性香料组合物的量为 0.15 重量% 至 4 重量%。

30. 权利要求 23 的组合物, 其中所说的持久性香料组合物的量为 0.15 重量% 至 4 重量%。

31. 权利要求 1 的组合物, 其中所说的持久性香料组合物中含有至少 70 % 的选自以下化合物的材料: 环己烷丙酸烯丙基酯、黄葵内酯、肉桂酸戊酯、戊基肉桂醛、戊基肉桂醛二甲缩醛、水杨酸异戊酯、橙花素、二苯酮、水杨酸苄酯、环己基乙酸对位叔丁基酯、异丁基喹啉、石竹烯、萆澄茄烯、雪松醇、乙酸柏木酯、甲酸柏木酯、肉桂酸肉桂酯、水杨酸环己基酯、仙客来醛、二氢异茉莉酸酯、二苯甲烷、二苯基醚、环十二碳酸内酯、iso E super、巴西基酸亚乙基酯、苯基缩水甘油酸乙基甲基酯、十一碳烯酸己酯、环十五碳酸交酯、佳乐麝香、邻氨基苯甲酸牻牛儿醇酯、苯基乙酸牻牛儿醇酯、十六碳酸交酯、水杨酸己烯基酯、己基肉桂醛、水杨酸己基酯、 α -鸢尾酮、铃兰醛(α -甲基-对位叔丁基苯丙醛)、苯甲酸里哪醇酯、2-甲氧基萘、甲基二氢茉莉酮、 γ -n-甲基苎香酮、麝香 2,3-二氢-2-茛酮、麝香酮、西藏麝香、内豆蔻醚、氧杂十六碳酸交酯-10、氧杂十六碳酸交酯-11、绿叶醇、粉檀麝香、乙基苯甲酸苯酯、苯基乙酸苯乙酯、苯基庚醇、苯基己醇、 α -檀香醇、环十五内酯、 δ -十一碳酸内酯、 γ -十一碳酸内酯、乙酸须芒草醇酯、 β -茶基甲基醚、衣兰烯以及它们的混合物。

32. 一种固态粒状组合物, 它包含:

(A) 50 重量% 至 95 重量% 的生物可降解的阳离子织物柔软化合物;

(B) 0.01 重量% 至 15 重量% 的持久性香料组合物, 该持久性香料中至少有 70 重量% 的组分, 其 $\text{ClogP} \geq 3.0$, 并且沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$, ClogP 是计算的辛醇/水分配系数(P), 其以 10 为底的对数 $\log P$ 来表示;

(C) 任选地, 0 至 30 重量% 的分散性改进剂; 和

(D) 任选地, 0 至 15 重量% 的 pH 调节剂。

33. 权利要求 32 的组合物, 它包含:

(A) 60 重量% 至 90 重量% 生物可降解的阳离子二酯季铵织物柔软化化合物;

(B) 0.05 重量% 至 8 重量% 的持久性香料组合物;

(C) 3 重量% 至 15 重量% 的分散性改性剂; 和

(D) 任选地, 0 至 10 重量% pH 调节剂。

34. 权利要求 32 的组合物, 其中所述持久性香料组合物中含有至少

70 % 的选自以下化合物的材料: 环己烷丙酸烯丙基酯、黄葵内酯、肉桂酸戊酯、戊基肉桂醛、戊基肉桂醛二甲缩醛、水杨酸异戊酯、橙花素、二苯酮、水杨酸苄酯、环己基乙酸对位叔丁基酯、异丁基喹啉、石竹烯、萆澄茄烯、雪松醇、乙酸柏木酯、甲酸柏木酯、肉桂酸肉桂酯、水杨酸环己基酯、仙客来醛、二氢异茉莉酸酯、二苯甲烷、二苯基醚、环十二碳酸内酯、iso E super、巴西基酸亚乙基酯、苯基缩水甘油酸乙基甲基酯、十一碳烯酸己酯、环十五碳酸交酯、佳乐麝香、邻氨基苯甲酸牻牛儿醇酯、苯基乙酸牻牛儿醇酯、十六碳酸交酯、水杨酸己烯基酯、己基肉桂醛、水杨酸己基酯、 α -鸢尾酮、铃兰醛(α -甲基-对位叔丁基苯丙醛)、苯甲酸里哪醇酯、2-甲氧基萘、甲基二氢茉莉酮、 γ -n-甲基苻香酮、麝香 2,3-二氢-2-茛酮、麝香酮、西藏麝香、内豆蔻醚、氧杂十六碳酸交酯-10、氧杂十六碳酸交酯-11、绿叶醇、粉檀麝香、乙基苯甲酸苯酯、苯基乙酸苯乙酯、苯基庚醇、苯基己醇、 α -檀香醇、环十五内酯、 δ -十一碳酸内酯、 γ -十一碳酸内酯、乙酸须芒草醇酯、 β -茶基甲基醚、衣兰烯以及它们的混合物。

可降低对环境的影响的织物柔软剂组合物

发明领域

5 本发明涉及液体的和加入漂洗水中的颗粒状生物可降解的织物柔软剂组合物，它与有效的持久性香料组合物相结合。这些组合物中含有天然的，和/或合成的衍生香料，它对于织物具有直接性。这些组合物为经处理过的织物提供更好的香料沉积，使在洗涤过程中香料的损失减至最少，结果在漂洗过程和对环境只有较小影响的干燥循环中不会有大量损失。
10 另外，这些香料还改进了柔软剂组合物的物理稳定性。

发明背景

在织物上从织物柔软组合物中释出香料并使其长期释出是这些织物柔软组合物特别重要的功能，它可提供嗅觉和美学方面的益处并作为织物洁净的信号。为这方面的改进作了连续的努力。一般这些改进集中在
15 适当地选择载体材料来改进香料在织物上的沉积，控制香料释出的速率，以及适当选择香料组分。例如，像微胶囊和环糊精这样的载体已被公开在例如 1992 年 5 月 12 日授权给 D.W.Michael 的美国专利 No. 5,112,688 以及 1993 年 8 月 10 日授权给 Trinh, Bacon 和 Benvegnu 的美国专利 No. 5,234,611 中，所说的专利在此引入作为参考。虽然这些改
20 进是有用的，但它们没有解决与香料从织物柔软组合物中释出并长期释出有关的所有问题。

在洗涤过程的漂洗循环中，当漂洗水被延长使用(在洗衣机中)或耗尽时(在手洗过程中)，织物柔软剂组合物中的大量香料即可能损失掉，即使香料是被包封在胶囊中或包括在载体中。

25 还有，由于在一般的自动洗衣干燥器中所使用的干燥方法的高能量输入及大量空气流，由织物柔软剂产物提供的大多数香料的大部分将损失在干燥器的排气出口中。即使当晾干织物时香料也会损失。同时努力减少织物柔软剂组合物对环境的影响，即开发可迅速生物降解的柔软剂成分的研究，可参看例如，1993 年 10 月 25 日 Wahl 等人申请的共同未
30 决美国专利申请序号 No. 08/142,739 和 1993 年 8 月 2 日 Baker 等人申请的美国专利申请序号 No. 08/101,130；这些研究是想要配制出有效、持久性的织物柔软剂香料组合物，它们能保留在织物上提供嗅觉益处，不致

损失或浪费掉而不给经洗涤的衣物带来益处。

本发明提供了对环境有较小影响的经改进的组合物，它把生物可降解的柔软剂和有效的香料在加入漂洗水中的织物柔软剂组合物中相结合，同时令人惊奇地，通过使用持久性的香料组合物也改进了香料在洗
5 涤过的衣服上的寿命。还有，令人惊奇地，这些有效的香料与含有更多的常规香料的类似组合物相比，也改进了柔软剂组合物的粘度稳定性。

发明概述

本发明涉及加入漂洗水中的织物柔软组合物，它选自：

I.一种固体粒状组合物，它包含

- 10 (A)大约 50 % 至大约 95 % 生物可降解的阳离子型，优选二酯，季铵
织物柔软化合物，优选大约 60 % 至大约 90 % 所说的柔软化合物；
(B)大约 0.01 % 至大约 15 % 的一种持久性香料组合物；
(C)0 % 至大约 30 % 分散性改性剂；和
(D)0 % 至大约 10 % 的 pH 调节剂；以及

15 II.一种液体组合物，它包含：

- (A)大约 0.5 % 至大约 80 % 的生物可降解的阳离子型，优选二酯，季
铵织物柔软化合物，优选大约 1.0 % 至大约 35 %，更优选大约 4 % 至大
约 32 % 的所说的生物可降解的柔软化合物；
(B)大约 0.01 % 至大约 10 % 的一种持久性香料组合物；
20 (C)0 % 至大约 30 % 的分散性改性剂，其中分散性改性剂在洗涤过程
漂洗循环中可影响组合物的粘度、分散性或者影响二者；和
(D)平衡余量，包含一种液体载体，它选自水、 $C_1 - C_4$ 一元醇、 C_2
- C_6 多元醇、液体聚二醇以及它们的混合物；和
其中持久性香料中至少有大约 70 % 的组分，其 $ClogP \geq 3.0$ 并且沸点 $\geq$
25 250 °C。

一种特别优选的液体组合物，包含：

- (A)大约 15 % 至大约 50 % 的生物可降解的季铵织物柔软化合物；
(B)大约 0.05 % 至大约 6 % 的一种持久性香料组合物；
(C)0 % 至大约 5 % 的分散性改性剂，它选自：
30 1.单一长链 $C_{10} - C_{22}$ 烷基阳离子表面活性剂；
2.含有至少 8 个乙氧基部分的非离子型表面活性剂；和
3.它们的混合物；

- (D)0 % 至大约 1 % 的稳定剂;
- (E)大约 0.01 % 至大约 2 % 的电解质; 和
- (F)平衡余量, 包含一种液体载体, 它选自水、 $C_1 - C_4$ 一元醇、 $C_2 - C_6$ 多元醇、液体聚亚烷基二醇, 以及它们的混合物。

5

发明详述

本发明涉及加入漂洗水中的织物柔软组合物, 它选自:

I.一种固体粒状组合物, 它包含:

(A)大约 50 % 至大约 95 % 的生物可降解的阳离子型, 优选二酯, 季铵织物柔软化合物, 优选含大约 60 % 至大约 90 % 的所说的柔软化合物。

10

(B)大约 0.01 % 至大约 15 % 的一种持久性香料组合物;

(C)0 % 至大约 30 % 的分散性改性剂; 和

(D)0 % 至大约 10 % 的 pH 调节剂; 和

II.一种液体组合物, 它包含:

(A)大约 0.5 % 至大约 80 % 的生物可降解的阳离子型, 优选二酯, 季铵织物柔软化合物, 优选含大约 1 % 至大约 35 %, 更优选含大约 4 % 至大约 32 % 的所说的生物可降解的柔软化合物;

15

(B)大约 0.01 % 至大约 10 % 的一种持久性香料组合物;

(C)0 % 至大约 30 % 的分散性改性剂, 其中分散性改性剂在洗涤过程漂洗循环中影响组合物的粘度、分散性或者影响二者; 和

20

(D)平衡余量, 包含一种液体载体, 它选自水、 $C_1 - C_4$ 一元醇、 $C_2 - C_6$ 多元醇、液体聚亚烷基二醇以及它们的混合物; 和

其中持久性香料中至少有大约 70 % 的组分, 其 $ClogP \geq 3.0$ 并且沸点 $\geq 250^\circ C$ 。

一种特别优选的液体组合物, 包含:

25

(A)大约 15 % 至大约 50 % 生物可降解的二酯季铵织物柔软化合物;

(B)大约 0.05 % 至大约 6 % 的一种持久性香料组合物;

(C)0 % 至大约 5 % 的分散性改性剂, 它选自:

1.单一长链 $C_{10} - C_{22}$ 烷基阳离子表面活性剂;

2.带有至少 8 个乙氧基部分的非离子型表面活性剂;

30

3.氧化胺表面活性剂; 或者

4.它们的混合物;

(D)0 % 至大约 1 % 的稳定剂;

(E)大约 0.01 % 至大约 2 % 的电解质; 以及

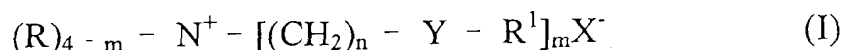
(F)平衡余量, 包含一种液体载体, 它选自水、C₁ - C₄一元醇、C₂ - C₆多元醇、液体聚亚烷基二醇以及它们的混合物。

可往粒状固体颗粒组合物中加水以形成稀的或浓的液体柔软组合物, 其中所说的生物可降解的季铵织物柔软化合物的浓度为大约 0.5 % 至大约 50 %, 优选大约 1 % 至大约 35 %, 更优选大约 4 % 至大约 32 %。这种液体和颗粒状生物可降解的织物柔软剂组合物可直接加入到漂洗水中以提供合适的使用浓度, 即由大约 10 至大约 1000ppm, 优选由大约 30 至大约 500ppm 的生物可降解的阳离子型织物柔软剂化合物, 或者可把水预先加到粒状固体颗粒组合物中以形成稀的或浓的液体柔软剂组合物, 它可被加到漂洗水中以提供同样的使用浓度。

(A)生物可降解的季铵织物柔软化合物

本发明的化合物是生物可降解的季铵化合物, 优选二酯化合物, 其中脂肪酰基具有大于大约 5 至小于大约 100 的碘值(IV), 当(IV)小于大约 25 时顺/反异构体的重量比率大于大约 30/70, 不饱和的浓度按重量计小于大约 65 %, 其中所说的化合物能够形成浓度按重量计大于大于 13 % 的浓水溶液组合物, 其碘值(IV)大于大约 10, 除存在于化合物的原材料中的通常的极性有机溶剂以外没有粘度改性剂或添加的电解质, 并且其中任何来自牛脂的脂肪酰基优选是经改性的, 特别是减小它们的气味。

本发明涉及含有生物可降解的季铵化合物的织物柔软组合物, 优选二酯化合物(DEQA), 优选具有下式的化合物:



其中每个 Y = - O - (O)C - 或 - C(O) - O -; m=2 或 3; 每个 n = 1 至 4; 每个 R 取代基是短链 C₁ - C₆、优选 C₁ - C₃ 的烷基, 例如甲基(最优选)、乙基、丙基等, 苄基, C₁ - C₆、优选 C₁ - C₃ 羟基烷基, 例如 2 - 羟基乙基、2 - 羟基丙基、3 - 羟基丙基等, 或者它们的混合物。

每个 R¹ 是一个 C₁₁ - C₂₂ 烃基或取代的烃基取代基, R¹ 优选部分不饱和的(其碘值(IV)大于大约 5, 小于大约 100), 抗衡离子 X⁻ 可以是任何一种合适的可与柔软剂配伍的阴离子, 例如氯化物、溴化物、甲基硫酸盐、甲酸盐、硫酸盐、硝酸盐等。

任何有关(IV)的值此后均指脂肪酰基的碘值而不是得到的柔软剂化合物的碘值。

当脂肪酰基的碘值(IV)大于大约 20 时, 柔软剂可提供优良的抗静电效果。对于在转鼓干燥器中干燥的织物和/或使用了能产生静电的合成材料的织物来说, 抗静电效果是特别重要的。最大的静电控制效果发生在碘值(IV)大于大约 20, 优选大于大约 40 时。当在组合物中使用完全饱和的柔软剂化合物时, 静电控制效果很差。还有, 如后面要讨论的, 当 IV 值增大时, 浓度也增加。浓度增大的好处包括: 使用较少的包装材料; 用较少的有机溶剂, 特别是挥发性的有机溶剂; 用较少的对于产品性能没有什么好处的浓缩助剂; 等等。

当 IV 值增高时, 存在潜在的气味问题。令人惊奇地是, 某些高度需要的, 容易得到的脂肪酸来源诸如牛脂, 它具有的气味可保留在柔软剂化合物中, 尽管化学和机械加工步骤将把原料牛脂转化成最终活性物。这类脂肪源必须除臭, 例如通过吸附、蒸馏(包括汽提诸如水蒸气汽提)等, 这些在本领域中是众所周知的。此外, 必须小心通过加入抗氧剂、杀菌剂等, 以减少得到的脂肪酰基接触氧和/或细菌的机会。使用不饱和脂肪酰基造成的额外费用和努力通过以前未曾认识到的更好的溶解性和/或性能而得到补偿。例如, 含有不饱和脂肪酰基、碘值 IV 大于大约 10 的 DEQA 可被浓缩至大约 13 % 以上而无需另外的浓缩助剂, 特别是后面讨论的表面活性剂浓缩助剂。

上述由高度不饱和脂肪酰基, 即总的不饱和性按重量计大于大约 65 % 的脂肪酰基所衍生的柔软剂活性剂在抗静电效能方面不能提供任何额外的改进。但是它们可提供别的好处, 诸如改进织物的吸水性等。一般地, 为改进浓度, 扩大脂肪酰基源到最大限度, 优良的柔软度, 静电控制等, 优选的碘值 IV 的范围应在大约 40 至大约 65。

这些柔软剂化合物的高度浓缩的水溶液分散物在低温(40°F)储存过程中可能胶凝和/或变稠。仅由不饱和脂肪酸制造的柔软剂化合物可使这一问题减至最小, 但另外它却倾向于导致恶臭物的形成。令人惊奇地, 由碘值 IV 为大约 5 至大约 25, 优选大约 10 至大约 25, 更优选大约 15 至大约 20, 并且顺/反异构体重量比率大于大约 30/70, 优选大于大约 50/50, 更优选大于大于 70/30 的脂肪酸制造的柔软剂化合物组成的组合物, 在低温储存时是稳定的, 并只有很小量臭味形成。这些顺/反异构体

重量比率在这些 IV 值范围内提供了最佳的浓缩性。在 IV 值范围高于大约 25 时, 顺式对反式异构体的比率重要性较小, 除非需要更高的浓度。IV 和浓缩性之间的关系如下文所述。对于任何 IV 值, 水溶液组合中浓度能保持稳定依赖于稳定性的标准(例如低至大约 5 °C 是稳定的; 低至 5 0 °C 是稳定的; 不发生胶凝; 发生胶凝但加热时能恢复等等)以及存在的其它成分, 但通过加入后面将更详尽描述的浓缩助剂可提高保持稳定的浓度以达到所需的稳定性。

一般地, 把脂肪酸氢化以降低多重不饱和性并降低 IV 值, 从而保证有良好的颜色并改进气味和气味稳定性会导致分子中高度的反式构型。因此, 由具有低碘值(IV)的脂肪酰基衍生的二酯化合物可通过把完全氢化的脂肪酸与少许氢化的脂肪酸以一定比率混合从而提供大约 5 至大约 25 的碘值 IV 来制得。少许硬化的脂肪酸的多重不饱和含量应小于大约 5 %, 优选小于大约 1 %。在少许硬化的过程中顺/反异构体的重量比率可通过本领域已知的方法来控制, 诸如通过优化混合, 用特别的催化剂, 提供高的 H₂ 有效性等。经少许氢化的具有高顺/反异构体重量比率的脂肪酸可从市场上买到(如 FINA 生产的 Radiacid 406)。

也已经发现, 为得到二酯季铵化合物在融熔储存过程中良好的化学稳定性, 原料中的湿气含量必须加以控制并尽量减小, 优选小于大约 1 %, 更优选小于大约 0.5 % 的水。储存温度应保持尽可能的低但仍要维持为流体材料, 理想地是在大约 49 °C 至大约 66 °C 范围内。为稳定性和保持流体的最佳储存温度依赖于用来制造柔软剂化合物的脂肪酸的具体碘值(IV)以及所选溶剂的含量/类型。重要的是要有良好的融熔储存稳定性以提供商业上可行的原料, 它在制造操作中材料的正常运输/储存/处理过程中不会显著地降解。

应该理解取代基 R 和 R¹ 可任选地被各种基团诸如烷氧基或羟基所取代。优选的化合物被认为是二牛脂基二甲基氯化铵(DTDMAC)的二酯变种, DTDMAC 被广泛地用作织物柔软剂。至少 80 % 的柔软剂化合物, 即 DEQA, 优选是二酯形式的, 并且 0 % 至大约 20 %, 优选小于大约 10 %, 更优选小于大约 5 % 的可以是单酯, 即 DEQA 单酯(例如仅含有一个 - Y - R¹ 基团)。

像这里使用的那样, 当指明为二酯时, 它将包括制造过程中通常存在的单酯。作为柔软剂, 在没有/少量洗涤剂遗留的洗涤条件下, 单酯的

- 百分数应尽可能地低, 优选不多于大约 2.5 %。但是在高洗涤剂遗留条件下, 有些单酯存在是优选的。二酯对单酯的总比率为大约 100: 1 至大约 2: 1, 优选大约 50: 1 至大约 5: 1, 更优选大约 13: 1 至大约 8: 1。在高洗涤剂遗留条件下, 二酯/单酯比率优选是大约 11: 1。存在的
- 5 单酯的含量可在柔软剂化合物的制造过程中加以控制。

以下是非限制性的实例(其中所有长链烷基取代基都是直链的):

饱和的

- [HO-CH(CH₃)CH₂][CH₃]⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₅H₃₁]₂ Br⁻
- [C₂H₅]₂⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₇H₃₅]₂ Cl⁻
- 10 [CH₃][C₂H₅]⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₃H₂₇]₂ I⁻
- [C₃H₇][C₂H₅]⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₅H₃₁]₂ SO₄CH₃⁻
- [CH₃]₂⁺N-[CH₂CH₂OC(O)C₁₇H₃₅][CH₂CH₂OC(O)C₁₅H₃₁] Cl⁻
- [CH₃]₂⁺N[CH₂CH₂OC(O)R²]₂ Cl⁻

其中 - C(O)R² 是由饱和牛脂衍生的。

15 不饱和的

- [HO-CH(CH₃)CH₂][CH₃]⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₅H₂₉]₂ Br⁻
- [C₂H₅]₂⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₇H₃₃]₂ Cl⁻
- [CH₃][C₂H₅]⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₃H₂₅]₂ I⁻
- [C₃H₇][C₂H₅]⁺N[CH₂CH₂OC(O)C₁₅H₂₉]₂ SO₄CH₃⁻
- 20 [CH₃]₂⁺N-[CH₂CH₂OC(O)C₁₇H₃₃][CH₂CH₂OC(O)C₁₅H₂₉] Cl⁻
- [CH₂CH₂OH][CH₃]⁺N[CH₂CH₂OC(O)R²]₂ Cl⁻
- [CH₃]₂⁺N[CH₂CH₂OC(O)R²]₂ Cl⁻

其中 - C(O)R² 是由部分氢化的牛脂或具有本发明所述的特性的经改性的牛脂所衍生的。

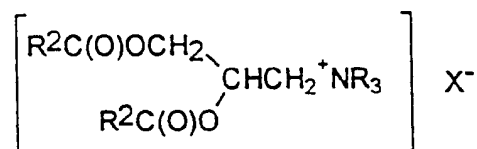
- 25 特别令人惊奇的是小心控制 pH 可明显地改进使用不饱和柔软剂化合物的组合物的产品气味稳定性。

- 此外, 由于上述化合物(二酯)对水解不太稳定, 当用来配制这里的组合物时, 应该比较小心地操作它们。例如, 这里的稳定液体组合物是在 pH(纯净物)大约 2 至大约 5 的范围内配制的, 优选 pH 为大约 2 至大约
- 30 4.5, 更优选大约 2 至大约 4。为得到最好的产品气味稳定性, 当碘值大于大约 25 时, 纯净物 pH 值为大约 2.8 至大约 3.5, 特别是对于稍为有气味的产品。这对于所有上述柔软剂化合物看来都是确实的, 特别是对这

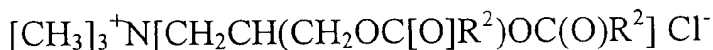
里指定的经优选的 DEQA, 即具有碘值大于大约 20, 优选大于大约 40, 是确实的。当碘值增加时这一限制尤为重要。pH 值可通过加入一种 Bronsted 酸来调节。制造含有二酯季铵织物柔软化合物的化学稳定的柔软剂组合物的 pH 范围已被公开于 1988 年 8 月 30 日授权的 Straathof 等人的美国专利 No. 4,767,547 中, 它在此引入作为参考。

合适的 Bronsted 酸的实例包括无机矿物酸、羧酸, 特别是低分子量的 ($C_1 - C_5$) 羧酸, 以及烷基磺酸。合适的无机酸包括 HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 和 H_3PO_4 。合适的有机酸包括甲酸、乙酸、甲基磺酸和乙基磺酸。优选的酸为盐酸、磷酸和柠檬酸。

二酯季铵织物柔软化合物(DEQA)也可具有下列通式:



其中每个 R、 R^2 以及抗衡离子 X^- 的意义与前相同。这类化合物包括具有下式的那些化合物:



其中 $OC(O)R^2$ 是由硬牛脂衍生的。

优选每个 R 是甲基或乙基, 并优选每个 R^2 是在 C_{15} 至 C_{19} 范围以内。在烷基链中可存在一定程度的叉链, 取代和/或不饱和性。分子中的阴离子 X^- 优选是一种强酸的阴离子并可以是, 例如, 氯化物、溴化物、碘化物、硫酸根和甲基硫酸根; 阴离子也可带双电荷, 在这种情况下 X^- 即代表该基团的一半。这些化合物一般更难于配制成稳定的浓缩液体组合物。

化合物的类型和制造它们的一般方法已被公开于 1979 年 1 月 30 日授权的 Naik 等人的美国专利 No. 4,137,180 中, 在此引入作为参考。

本发明的液体组合物一般含有大约 0.5 % 至大约 80 %, 优选大约 1 % 至大约 35 %, 更优选大约 4 % 至大约 32 % 的生物可降解二酯季铵柔软剂活性物。浓缩的组合物已被公开于 1993 年 12 月 17 日 Swartley 等人

申请的已被准许的美国专利申请序号 No. 08/169,858 中,所说的申请在此引入作为参考。

本发明的粒状固体、颗粒状组合物一般含有大约 50 % 至 95 %, 优选大约 60 % 至大约 90 % 的生物可降解的二酯季铵柔软剂活性物。

5 (B)香料

本领域中的织物柔软剂组合物通常含有香料来为织物提供良好的气味。这些通常的香料组合物一般主要按它们的香气品质来选择,也考虑织物的直接性。典型的香料化合物和组合物可在本领域中找到,包括 1979 年 3 月 20 日授权的 Brain 和 Cummins 的美国专利 Nos. 4,145,184; 1980 年 6 月 24 日授权的 Whyte 的美国专利 4,209,417; 1985 年 5 月 7 日授权的 Moeddel 的美国专利 4,515,705 以及 1979 年 5 月 1 日授权的 Young 的美国专利 4,152,272, 所有所说的这些专利均在此引入作为参考。

在洗涤过程中,大量存在于加入漂洗水中织物柔软剂组合物中的香料随着漂洗水以及其后的干燥过程(无论晾干或机器干燥)而损失掉。这导致不能使用的没有被沉积在洗涤过的织物上的香料的浪费,并且通过往空气中释出挥发性的有机化合物而造成普通的空气污染。

本领域技术人员通常通过自身的经验已具有某些有关一些香料成分是“织物直接的”知识。织物直接的香料成分是那些在洗涤过程中能有效地沉积在织物上,并且在洗过的织物上能被具有正常嗅觉敏锐性的人感觉出来的有香气的化合物。什么样的香料成分是直接的知识是不规则和不完整的。

我们现在发现一类持久性的香料成份,它可被配入织物柔软剂组合物中,并且在整个漂洗和干燥步骤中大量沉积并保留在织物上。这些香料成分当与可迅速生物降解的织物柔软剂成分一起使用时,即代表一种对环境最友好的织物柔软剂组合物,具有最小的材料浪费,并仍然为消费者提供良好的织物感觉和嗅觉。另外,这些持久性香料成分提供令人惊奇的更为稳定的液体组合物,特别是当生物可降解的季铵柔软剂的浓度大于大约 10 % 时。

这些持久性香料成分的特征在于它们的沸点(B.P.)和它们在辛醇/水中的分配系数(P)。香料成分的辛醇/水分配系数是它们在辛醇和在水中平衡浓度间的比率。本发明的香料成分在正常标准大气压力下的沸点为大约 250 °C 或更高,例如,高于大约 260 °C; 并且辛醇/水分配系数 P 为大

约 1000 或更高。因为本发明香料成分的分配系数具有高的值，它们可更方便地用它们的以 10 为底的对数 $\log P$ 来表示。这样，本发明的香料成分的 $\log P$ 值为大约 3 或更高，例如高于大约 3.1，优选高于大约 3.2。

许多香料成分的 $\log P$ 值已被报导；例如，从加利福尼亚洲 Irtine 的
5 Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS)得到的 Pomona92 数据库中就包含许多这类数据以及引证的原始文献。然而， $\log P$ 值可最方便地通过也能从 Daylight CIS 买到的“CLOGP”程序计算出来。这一程序也列出了实验 $\log P$ 值，当它们可从 Pomona92 数据库中得到时。“计算的 $\log P$ 值”(ClogP)是通过 Hansch 和 Leo 未完成的研究
10 方法测定的(参看 A. Leo, 医药化学大全(Comprehensive Medicinal Chemistry), 第 4 卷, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor 和 C.A. Ransden, Eds., P. 295, Pergamon Press, 1990, 在此引入作为参考)。这一未完成的研究方法是基于每种香料成分的化学结构，并考虑到原子的数目和类型，原子连接性和化学键等。这种 ClogP 值，它是最可靠的并被
15 广泛用来评估这一生理化学性质，优选是在选择用于本发明的香料成分时代替实验的 $\log P$ 值。

许多香料成分的沸点已被给出在例如 1969 年作者出版的“香料和香味化学品(芳香化学品)(Pertume and Flavor Chemicals(Aroma Chemicals))”，S. Arctander, 在此引入作为参考。其它沸点值可从不同的
20 化学手册和数据库中获得，诸如 Beilstein Handbook, Lange's Handbook of Chemistry 以及 CRC Handbook of Chemistry and Physics。当给出的沸点数据是在不同于正常的 760mmHg 柱大气压，一般是低于大气压下的数值时，在正常大气压下的沸点可用沸点-压力列线图来近似估算，诸如那些在“The Chemist's Companion”，A. J. Gordon 和 R. A. Ford, John Wiley
25 & Sons 出版，1972，pp. 30 - 36 中给出的。如果可能，沸点值也可通过基于分子结构数据的计算机程序来计算，诸如那些在“吡喃和吡咯的正常沸点的计算机辅助预测(Computer - Assisted Prediction of Normal Boiling Points of Pyrans and Pyrroles)”，D. T. Stanton 等，J.Chem.Inf. Comput. Sci. 32 (1992)，pp.306 - 316，“呋喃、四氢呋喃和噻吩的正常
30 沸点的计算机辅助预测(Computer - Assisted Prediction of Normal Boiling Points of Furans, Tetrahydrofurans and Thiophenes)”，D. T. Stanton 等，J.Chem. Inf. Comput. Sci., 31 (1992), pp. 301 - 310 以及其中引证的参考

文献, 和“由分子结构预测物理性质(Predicting Physical Properties from Molecular Structure), ” R. Murugan 等人, Chemtech, 1994 年 6 月, pp. 17 - 23。所有上述出版物均在此引入作为参考。

- 5 这样, 当一种香料组合物主要是由沸点为大约 250 °C 或更高, ClogP 值为大约 3 或者更高的成分组成并用于柔软剂组合物中时, 这种香料就会很有效地沉积在织物上并且在漂洗和干燥(晾干或机器干燥)步骤之后在织物上保持耐久性。

表 1
持久性香料成分的实例

<u>香料成份</u>	<u>近似参量</u>	
	<u>沸点(°C)(a)</u>	<u>ClogP</u>
沸点>250 °C 并且 ClogP>3.0		
环己烷丙酸烯丙酯	267	3.935
黄葵内酯	300	6.261
苯甲酸戊酯	262	3.417
肉桂酸戊酯	310	3.771
戊基肉桂醛	285	4.324
戊基肉桂醛二甲缩醛	300	4.033
水杨酸异戊酯	277	4.601
橙花醇	450	4.216
二苯酮	306	3.120
水杨酸苄酯	300	4.383
乙酸对叔丁基环己基酯	+250	4.019
异丁基喹啉	252	4.193
β-石竹烯	256	6.333
毕澄茄烯	275	7.346
雪松醇	291	4.530
乙酸雪松酯	303	5.436
甲酸雪松酯	+250	5.070
肉桂酸肉桂酯	370	5.480
水杨酸环己基酯	304	5.265
仙客来醛	270	3.680

二氢异茉莉酸酯	+300	3.009
二苯甲烷	262	4.059
二苯基醚	252	4.240
十二内酯	258	4.359
iso E Super	+250	3.455
巴西基酸亚乙基酯	332	4.554
苯基缩水甘油酸乙基甲基酯	260	3.165
十一碳烯酸乙酯	264	4.888
环十五碳酸交酯	280	5.346
佳乐麝香	+250	5.482
邻氨基苯甲酸牻牛儿基酯	312	4.216
苯基乙酸牻牛儿基酯	+250	5.233
十六碳酸交酯	294	6.805
水杨酸己烯基酯	271	4.716
己基肉桂醛	305	5.473
水杨酸己基酯	290	5.260
α -鳝尾酮	250	3.820
铃兰醛(α -甲基对位叔丁基苯丙醛)	258	3.858
苯甲酸里哪基酯	263	5.233
2-甲氧基萘	274	3.235
甲基二氢茉莉酮	+300	4.843
γ -n-甲基芷香酮	252	4.309
麝香 2,3-二氢-2-茛酮	+250	5.458
麝香酮	M.P.=137 °C	3.014
西藏麝香	M.P.=136 °C	3.831
肉豆蔻醚	276	3.200
氧杂十六碳酸交酯-10	+300	4.336
氧杂十六碳酸交酯-11	M.P.=35 °C	4.336
绿叶醇	285	4.530
粉檀麝香	288	5.977
乙基苯甲酸苯酯	300	4.058

苯基乙酸苯乙酯	325	3.767
苯基庚醇	261	3.478
苯基己醇	258	3.299
α -檀香醇	301	3.800
环十五内酯	280	6.246
δ -十一碳烷酸内酯	290	3.830
γ -十一碳烷基内酯	297	4.140
乙酸须芒草基酯	285	4.882
β -萘基甲基醚	274	3.235
衣兰烯	250	6.268

(a)M.P.是熔点； 这些成分的沸点均高于 250 ℃。

表 1 列出了一些用于本发明柔软剂组合物中的持久性香料成分的非
限制性实例。本发明的持久性香料组合物含有至少大约 3 种不同的持久
5 性香料成分，更优选至少大约 4 种不同的持久性香料成分，更为优选至
少大约 5 种不同的持久性香料成分。进一步，本发明的持久性香料组
合物中包含至少大约 70 % (重量)的持久性香料成分，优选至少大约 75 % (重
量)的持久性香料成分，更优选至少大约 85 % (重量)的持久性香料成分。
本发明的织物柔软剂组合物包含大约 0.01 % 至大约 15 %，优选大约 0.05
10 % 至大约 8 %，更优选大约 0.1 % 至大约 6 %，还更优选大约 0.15 % 至
大约 4 % 的持久性香料组合物。

在香料领域中，使用某些没有香气或香气很淡的材料作为稀释剂或
补充剂。这些材料的非限制性实例有二亚丙基二醇、邻苯二甲酸二乙酯、
柠檬酸三乙酯、肉豆蔻酸异丙酯以及苯甲酸苄酯。这些材料被用来例如
15 稀释并稳定一些其它香料成分。这些材料不被计算在本发明的持久性香
料组合物的配方中。

表 2
非持久性香料成分的实例

香料成份	近似参量	
BP<250 ℃ 并且 ClogP<3.0	沸点(℃)(a)	ClogP
苯甲醛	179	1.480
乙酸苄酯	215	1.960

左旋香芹酯	231	2.083
牻牛儿醇	230	2.649
羟基香茅醛	241	1.541
顺式茉莉酮	248	2.712
里哪醇	198	2.429
橙花醇	227	2.649
苯乙醇	220	1.183
α -松油醇	219	2.569
BP>250 °C 并且 ClogP<3.0		
香豆素	291	1.412
丁子香酚	253	2.307
异丁子香酚	266	2.547
吲哚	254 分解	2.142
肉桂酸甲酯	263	2.620
二氢茉莉酸甲酯	+300	2.275
N-甲基邻氨基苯甲酸甲酯	256	2.791
β -甲基萘基酮	300	2.275
δ -壬内酯	280	2.760
香草醛	285	1.580
BP<250 °C 并且 ClogP>3.0		
乙酸异冰片酯	227	3.485
香芹酚	238	3.401
α -香芳醇	225	3.193
对繖花烃	179	4.068
二氢月桂烯醇	208	3.030
乙酸牻牛儿基酯	245	3.715
d-苧烯	177	4.232
乙酸里哪基酯	220	3.500
乙酸对位叔丁基环己基酯	232	4.060

在本发明的柔软剂组合物中优选尽量少用的非持久性香料成分是那些沸点低于大约 250 °C，或 ClogP 值小于大约 3.0，或者沸点低于大约

250 °C 并且 ClogP 值小于大约 3.0 的成分。表 2 列出了一些非持久性香料成分的非限制性实例。在一些具体的织物柔软剂组合物中, 可以使用小量非持久性香料成分来例如改进产物的香气。然而, 为把浪费和污染减至最小, 本发明的持久性香料组合物中含有低于大约 30 % (重量) 的非持久性香料成分, 优选低于大约 25 % (重量) 的非持久性香料成分, 更优选低于大约 20 % (重量) 的非持久性香料成分, 还更优选低于大约 15 % (重量) 的非持久性香料成分。

(C)任选的粘度/分散性改性剂

为了使固体组合物溶解和/或分散, 浓缩液体组合物和/或改进本发明液体组合物包括通过把固体组合物加到水中形成的液体组合物的相稳定性(例如粘度稳定性)变得容易, 可加入粘度/分散性改性剂。

(1)单一长链烷基阳离子表面活性剂

单长链烷基(水溶性)阳离子表面活性剂:

(a)在粒状、颗粒固体组合物中的浓度为 0 % 至大约 30 %, 优选大约 3 % 至大约 15 %, 更优选大约 5 % 至大约 15 %, 和

(b)在液体组合物中的浓度为 0 % 至大约 30 %, 优选大约 0.5 % 至大约 10 %, 总的单一长链阳离子表面活性剂应至少以有效浓度存在。

用于本发明的这类单长链烷基阳离子表面活性剂优选是具有下列通式的季铵盐:



其中 R^2 基团是一个 $C_{10} - C_{22}$ 烃基, 优选 $C_{12} - C_{18}$ 烷基或相应的酯键, 在酯键和 N 之间被短的亚烷基($C_1 - C_4$)所间断, 并有一个类似的烃基, 例如, 胆碱的脂肪酸酯, 优选 $C_{12} - C_{14}$ (椰子)胆碱脂和/或 $C_{16} - C_{18}$ 牛脂胆碱酯; 每个 R 是一个 $C_1 - C_4$ 烷基或取代的(例如被羟基)烷基, 或氢, 优选甲基, 和抗衡离子 X^- 是一种与柔软剂相容的阴离子, 例如氯化物、溴化物、甲基硫酸根等。

上述范围代表优选加入到本发明组合物中的单长链烷基阳离子表面活性剂的量。该范围不包括已经存在于组分(A)中的单酯的量。二酯季铵化合物存在的总量应至少为有效量。

单长链烷基阳离子表面活性剂的长链基团 R^2 一般含有一个具有大约

10 至大约 22 个碳原子的烷基或亚烷基, 对固体组合物来说优选大约 12 至大约 16 个碳原子, 和对液体组合物来说优选大约 12 至大约 18 个碳原子。这个 R^2 基团可通过一个含有一个或多个酯基、酰胺基、醚基、胺基等的基团连接到阳离子的氮原子上, 优选酯连接基团, 它对于增加亲水性
5 性和生物可降解性是有益的。这类连接基团优选在氮原子的三个碳原子距离之内的位置连接。合适的生物可降解的单长链烷基阳离子表面活性剂在长链中含有一个酯键, 已被描述于 1989 年 6 月 20 日授权的 Hardy 和 Walley 的美国专利 No. 4,840,738 中, 在此引入作为参考。

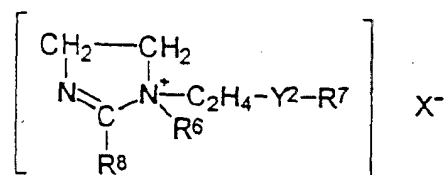
如果使用相应的非季铵的胺类, 则任何被加入以使酯基稳定的酸(优选无机酸或聚羧酸)也会使组合物中的胺质子化, 这优选是在漂洗过程中
10 从而使胺有一个阳离子基团。组合物被缓冲(pH 值在大约 2 至大约 5, 优选大约 2 至大约 4)以便在水溶液液体浓缩产品中以及在进一步稀释, 例如为形成较低浓度的产品和/或在加到洗涤过程的漂洗水循环中时保持适当有效的电荷密度。

15 应该理解, 水溶性阳离子表面活性剂的主要功能是降低组合物的粘度和/或增加二酯柔软剂化合物的分散性, 因此, 这种阳离子表面活性剂本身具有强柔软性能并不是重要的, 虽然实际情况可能如此。还有, 仅具有单长烷基链的表面活性剂, 可以假定是因为它们在水中有更大的溶解性, 因而能防止二酯柔软剂与遗留在漂洗水中的阴离子表面活性剂和/
20 或洗涤剂助洗剂相互作用。

其它带有环状结构并含有一个单 $C_{12} - C_{50}$ 烷基链的阳离子材料诸如烷基咪唑啉、咪唑鎓、吡啶和吡啶鎓盐类也可被使用。需要很低的 pH 值来使例如咪唑啉环结构稳定化。

用于本发明中的一些烷基咪唑鎓盐具有下述通式:

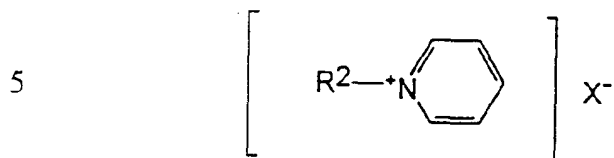
25



30 其中 Y^2 是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{O})-\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^5)$ 或 $-\text{N}(\text{R}^5)-\text{C}(\text{O})-$, 其中 R^5 是氢或一个 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基; R^6 是一个 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基; R^7 和 R^8 各自独立地选自 R 和上面为仅带有一个并且是 R^2 的长链阳离子

表面活性剂所定义的 R^2 。

一些用于本发明中的烷基吡啶鎓盐具有下列通式：



其中 R^2 和 X^- 的定义与上面相同。这一类的典型材料是鲸蜡基吡啶鎓氯化物。

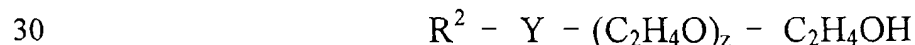
- 10 也可以用氧化胺。合适的氧化胺包括那些带有一个具有大约 8 至大约 22 个碳原子、优选大约 10 至大约 18 个碳原子、更优选由大约 12 至大约 14 个碳原子的烷基或羟基烷基部分，以及两个选自含有一至大约三个碳原子的烷基或羟基烷基部分的氧化胺。

- 15 氧化胺的实例包括：二甲基辛胺氧化物；二乙基癸胺氧化物；二甲基十二碳胺氧化物；二丙基十四碳胺氧化物；二甲基-2-羟基十八碳胺氧化物；二甲基椰子烷基胺氧化物以及双-(2-羟乙基)十二碳胺氧化物。

(2)非离子型表面活性剂(烷氧化的材料)

- 20 作为粘度/分散性改性剂的合适的非离子型表面活性剂包括环氧乙烷和任选地环氧丙烷与脂肪醇类、脂肪酸类、脂肪胺类等的加成产物。它们在这里被称为乙氧化的脂肪醇类、乙氧化的脂肪酸类和乙氧化的脂肪胺类。

- 25 下面描述的任何一种具体类型的烷氧基化的材料均可用作非离子型表面活性剂。在一般术语中，这里的非离子型材料，当单独使用时，在固体组合物中的浓度为大约 5 % 至大约 20 %，优选大约 8 % 至大约 15 %，和在液体组合物中的浓度为 0 % 至大约 5 %，优选大约 0.1 % 至大约 5 %，更优选大约 0.2 % 至大约 3 %。合适的化合物是基本上水溶性的具有下列通式的表面活性剂：



其中 R^2 无论对固体和液体组合物都是选自伯、仲和带支链的烷基和/或酰

- 基烃基；伯，仲和带支链的链烯基烃基；以及伯，仲和带支链的烷基和链烯基取代的酚烃基；所说的烃基应含有链长为大约 8 至大约 20，优选大约 10 至大约 18 个碳原子的烃基。更优选对于液体组合物的烃基链长为大约 16 至大约 18 个碳原子，而对于固体组合物为大约 10 至大约 14 个碳原子。在这这里的乙氧化的非离子表面活性剂的通式中，Y 一般是 - O -、- C(O)O -、- C(O)N(R) - 或 - C(O)N(R)R -，优选 - O -，并且其中 R² 和 R，当存在时，具有前面已给出的意义，和/或 R 可以是氢，z 值至少是大约 8，优选至少大约 10 - 11。柔软剂组合物的性能和，一般地，稳定性在乙氧化基团存在得较少时会降低。
- 10 这里的非离子型表面活性剂的特征在于 HLB(亲水 - 亲油平衡值)为大约 7 至大约 20，优选大约 8 至大约 15。当然，通过限定 R² 和乙氧化基团的数目，表面活性剂的 HLB 一般地也就被确定了。然而，应该注意，这里为浓缩液体组合物使用的非离子型乙氧化表面活性剂含有相对较长链的 R² 基团并且是相对高度乙氧基化的。虽然具有较短乙氧化基团的较短的烷基链表面活性剂可具有需要的 HLB 值，但它们在这里却不是那么有效。
- 15

非离子型表面活性剂作为粘度/分散性改性剂比这里为含有较高浓度香料的组合物公开的其它改性剂更为优选。

- 非离子型表面活性剂的实例如下。本发明的非离子型表面活性剂不
20 限于这些实例。在这些实例中，整数值定义了分子中的乙氧基(EO)的数目。

(3)直链伯醇烷氧化物

- 具有这里列举的范围以内的 HLB 值的正十六碳醇和正十八碳醇的十、十一、十二、十四和十五 - 乙氧化物是本发明上下文中有用的粘度/分散性改性剂。这里用作组合物的粘度/分散性改性剂的示例性的乙氧化伯醇有正 - C₁₈EO(10)和正 - C₁₀EO(11)。在“牛脂”链长范围内的混合的天然或合成的醇类的乙氧化物也可在此使用。这类材料的具体实例包括牛脂醇 - EO(11)、牛脂醇 - EO(18)和牛脂醇 - EO(25)。
- 25

(4)直链仲醇烷氧化物

- 具有这里列举的范围以内的 HLB 值的 3 - 十六碳醇、2 - 十八碳醇、4 - 廿碳醇和 5 - 廿碳醇的十、十一、十二、十四、十五、十八和十九 - 乙氧化物是本发明上下文中有用的粘度/分散性改性剂。这里用作
- 30

组合物的粘度/分散性改性剂的示例性的乙氧化仲醇有 2 - C₁₆EO(11)、2 - C₂₀EO(11)和 2 - C₁₆EO(14)。

(5)烷基酚烷氧化物

像在醇烷氧化物的情况下那样，烷基酚类，特别是一元烷基酚类的六至十八烷乙氧化物，其 HLB 值在这里所列举的范围以内时，可用作本组合物的粘度/分散性改性剂。对位十三碳烷基酚、间位十五碳烷基酚等的六至十八烷乙氧化物在这里是有用的。在这里的混合物中用作粘度/分散性改性剂的乙氧化烷基酚类的实例有：对位十三碳烷基酚 EO(11)和对位十五碳烷基酚 EO(18)。

10 像在这里使用并在本领域中一般认为的那样，非离子型式中的一个亚苯基等价于含有 2 至 4 个碳原子的一个亚烷基。为本发明的目的，含有一个亚苯基的非离子型材料被认为是等价于含有烷基中碳原子的数目加上每个亚苯基大约 3.3 个碳原子数的总和的碳原子数目。

(6)烯属烷氧化物

15 链烯醇，无论伯或仲，和相应于刚刚在前面公开的链烯基酚类可被乙氧化得到其 HLB 值在这里列举的范围以内的产物，并可用作本组合物的粘度/分散性改性剂。

(7)带支链的烷氧化物

20 可从众所周知的“OXO”方法中得到的带支链的伯醇和仲醇可被乙氧化并用作本组合物的粘度/分散性改性剂。

上述乙氧化非离子型表面活性剂可在本发明组合物中单独使用或结合起来使用，术语“非离子型表面活性剂”包括混合的非离子型表面活性剂。

(8)混合物

25 术语“混合物”包括除存在于 DEQA 中的任何单酯以外的加到组合物中的非离子型表面活性剂和单长链烷基阳离子表面活性剂。

上述粘度/分散性改性剂的混合物是高度希求的。这种单长链阳离子表面活性剂提供了改进的分散性，并且保护伯 DEQA 不与遗留在洗涤溶液中的阴离子表面活性剂和/或洗涤剂助洗剂相互作用。

30 在固体组合物中粘度/分散性改性剂存在的浓度按组合物的重量计算为大约 3 % 至大约 30 %，优选大约 5 % 至大约 20 %；在液体组合物中的浓度为大约 0.1 % 至大约 30 %，优选大约 0.2 % 至大约 20 %。

像前面已讨论过的那样，一种水溶性阳离子表面活性材料的潜在来源是 DEQA 本身。作为原料，DEQA 中包含小量百分数的单酯。单酯可以通过不完全的酯化形成的，也可以通过小量 DEQA 水解和此后提取脂肪酸副产物而形成的。一般地，本发明的组合物应只含低浓度、最好是基本上不含游离脂肪酸副产物或从其它来源来的游离脂肪酸，因为它们妨碍组合物的有效加工。本发明组合物中的游离脂肪酸的浓度按组合物的重量计不应大于大约 5%，并最好是不大于二酯季铵化合物重量的 25%。

在前面和在下面讨论二取代的咪唑啉酯柔软化合物、咪唑啉醇和一牛脂基三甲基氯化铵。

(D)液体载体

用于本发明组合物中的液体载体优选是水，这是由于它的低值，相对易得，安全和对环境的相容性。在液体载体中水的量按载体的重量计应大于大约 50%，优选大于大约 80%，更优选大于大约 85%。液体载体的浓度应大于大约 50%，优选大于大约 65%，更优选大于大约 70%。水和低分子量，例如 < 大约 100 的有机溶剂例如低级醇诸如乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇，亚丙基碳酸酯和/或乙二醇醚的混合物可用作载体液体。低分子量的醇类包括一元醇、二元醇(乙二醇等)、三元醇(甘油等)和多元醇类(聚醇类)。

(E)其它任选的成分

除上述组分以外，本组合物中还可以有一种或多种下列任选的成分：

1.稳定性

稳定剂可存在于本发明的组合物中。这里所用的术语“稳定剂”包括抗氧剂和还原剂。这些试剂存在的浓度为 0% 至大约 2%，优选 0.01% 至大约 0.2%，对于抗氧剂更优选大约 0.035 至大约 0.1%，对于还原剂更优选大约 0.01% 至大约 0.2%。这些试剂可保证本组合物和以熔融形式储存的化合物在长期储存条件下良好的气味稳定性。使用抗氧剂和还原剂稳定剂对于低香味(低浓度香料)产品特别重要。

可加入到本发明组合物中的抗氧剂的实例包括商标名称为 Tenox[®] PG 和 Tenox[®]S - 1 的可从 Eastman Chemical Products, Inc. 买到的抗坏血酸、软脂酸抗坏血酸酯、倍酸丙酯的混合物；商标名称为 Tenox[®]

- 6 的可从 Eastman Chemical Products, Inc. 买到的 BHT(丁基化的羟基甲苯)、BHA(丁基化的羟基苯甲醚)、柠檬酸丙酯和柠檬酸的混合物; 商标名称为 Sustane[®] BHT 的可从 UOP Process Division 买到的丁基化的羟基甲苯; Eastman Chemical Products, Inc. 的称作 Tenox TBHQ 的叔丁基氢
- 5 醌; Eastman Chemical Products, Inc. 的称作 Tenox GT - 1/GT - 2 的天然生育酚; 以及 Eastman Chemical Products, Inc. 的称为 BHA 的丁基化的羟基苯甲醚; 柠檬酸的长链酯(C₈ - C₂₂), 例如柠檬酸十二碳烷基酯; Irganox[®]1010; Irganox[®]1035; Irganox[®]B 1171; Irganox[®]1425; Irganox[®]3114; Irganox[®]3125; 以及它们的混合物; 优选 Irganox[®]3125、
- 10 Irganox[®]1425、Irganox[®]3114 以及它们的混合物; 更优选单独用 Irganox[®]或与柠檬酸和/或其它螯合剂诸如柠檬酸异丙酯, 可从 Monsanto 公司买到的化学名称为 1 - 羟基亚乙基 - 1,1 - 二膦酸(etidronic 酸), 其商标名称为 Dequest[®]2010, 和可从 Kodak 公司买到的化学名称为 4,5 - 二羟基 - 间 - 苯磺酸/钠盐, 其商标名称为 Tiron[®], 可从 Aldrich 公司买到的化
- 15 学名称为二亚乙基三胺五乙酸, 其商标名称为 DTPA[®]混合使用。某些上述稳定剂的化学名称和 CAS 编号列于下面的表 II 中:

表 II

抗氧剂	CAS 编号	用于联邦规章编码中的化学名称
Irganox [®] 1010	6683-19-8	四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)] 甲烷
Irganox [®] 1035	41484-35-9	硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂 酸酯
Irganox [®] 1098	23128-74-7	N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉 桂酰胺
Irganox [®] B 1171	31570-04-4 23128-74-7	Irganox [®] 1098 和 Irgafos [®] 168 的 1: 1 混合物
Irganox [®] 1425	65140-91-2	双[(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)膦酸单乙酯]钙盐
Irganox [®] 3114	65140-91-2	双[(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)膦酸单乙酯]钙盐
Irganox [®] 3125	34137-09-2	3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸与 1,3,5-三(2- 羟乙基)-S-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮的三酯
Irgafos [®] 168	31570-04-4	三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸酯

还原剂的实例包括硼氢化钠、次磷酸、Irgafos®168 以及它们的混合物。

2.基本上线型的脂肪酸和/或脂肪醇单酯

- 任选地，可把一种基本上线型的脂肪单酯加入本发明的组合物中，
5 并且经常至少作为 DEQA 原料中的次要成分而小量存在。

能辅助所说的改性剂的基本上线型的脂肪酸和/或醇的单酯包含大约 12 至大约 25 个，优选大约 13 至大约 22 个，更优选大约 16 至大约 20 个总碳原子；其中脂肪部分，无论是酸或是醇，含有大约 10 至大约 22 个，优选大约 12 至大约 18 个，更优选大约 16 至大约 18 个碳原子。较短的部分，无论醇或酸，含有大约 1 至大约 4 个，优选大约 1 至大约 2 个碳原子。优选低级醇特别是甲醇的脂肪酸酯。这些线型单酯有时存在于 DEQA 原料中，或者可作为预混物流化剂加入到 DEQA 预混物中，和/或加入以辅助在柔软剂组合物的加工过程中的粘度/分散性改性剂。

3.任选的非离子型柔软剂

- 15 本发明的一种任选的附加柔软剂是一种非离子性织物柔软材料。这类非离子性织物柔软剂材料的 HLB 值一般为大约 2 至大约 9，更一般地是大约 3 至大约 7。这类非离子性织物柔软材料或通过其本身，或者当与其它材料诸如前面已详尽描述过的单长链烷基阳离子表面活性剂结合使用时，倾向于易于分散。分散性可通过使用更多的单长链烷基阳离子
20 表面活性剂、与如后面要列出的其它材料的混合物、使用较热的水和/或更好的搅拌而得到改进。一般地，选择的材料应相对结晶，有较高熔点(例如 $>50^{\circ}\text{C}$)并且相对地不溶于水。

任选的非离子性柔软剂在固体组合物中的浓度一般为大约 10 % 至大约 40 %，优选大约 15 % 至大约 30 %，并且任选的非离子性柔软剂对
25 DEQA 的比率为大约 1: 6 至大约 1: 2，优选大约 1: 4 至大约 1: 2。任选的非离子性柔软剂在液体组合物中的浓度一般为大约 0.5 % 至大约 10 %，优选大约 1 % 至大约 5 %。

优选的非离子性柔软剂有多元醇的脂肪酸部分酯化产物或它们的酐，其中醇或酐含有 2 至大约 18 个碳原子，优选 2 至大约 8 个碳原子，
30 并且每个脂肪酸部分包含大约 12 至大约 30，优选大约 16 至大约 20 个碳原子。一般地，这类柔软剂每分子中包含大约 1 至大约 3 个，优选大约 2 个脂肪酸基团。

酯的多元醇部分可以是乙二醇、甘油、聚(例如二-、三-、四-、五-和/或六-)甘油、木糖醇、蔗糖、赤藓醇、季戊四醇、山梨醇或脱水山梨醇。脱水山梨醇酯类和聚甘油单硬脂酸酯是特别优选的。

酯的脂肪酸部分通常是由具有大约 12 至大约 30，优选大约 16 至大约 20 个碳原子的脂肪酸所衍生的，所说脂肪酸的典型实例有月桂酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸和山萘酸。

用于本发明的高度优选的任选非离子性柔软剂有脱水山梨醇酯，它是山梨醇的酯化脱水产物，以及甘油酯类。

一般通过葡萄糖催化氢化制备的山梨醇可用众所周知的方法脱水而形成 1,4 和 1,5 - 山梨醇酐以及小量异山梨醇类化合物。(参看 1943 年 6 月 29 日授权的 Brown 的美国专利 No. 2,322,821，在此引入作为参考)。

在这里，把上述类型的山梨醇酐的配合混合物在一起称为“脱水山梨醇”。应该认识到，这种“脱水山梨醇”混合物也含有一些游离的未环化的山梨醇。

这里使用的经优选的脱水山梨醇柔软剂类型可通过标准方式把“脱水山梨醇”混合物用脂肪酰基酯化来制备，例如通过与脂肪酰卤或脂肪酸进行反应。酯化反应可在任意一个可得到的羟基上发生，因而可制得各种单酯和二酯等酯类。事实上这类反应几乎总是得到单酯、二酯、三酯等的混合物，并且反应物的化学计量比例可被简单地调节以便有利于所想要的反应产物。

为商业生产脱水山梨醇酯材料，醚化和酯化反应一般是在同一个加工步骤中通过使山梨醇直接和脂肪酸进行反应而完成的。这样一种制备脱水山梨醇酯的方法被更充分地描述于 Mac Donald 发表在美国油化学会志(Journal of the American Oil Chemists' Society)，第 45 卷，1968 年 10 月的题为“乳化剂：加工和质量控制”(“Emulsifiers; Processing and Quality Control”)一文中。

优选的脱水山梨醇酯类的详情，包括化学式，可在美国专利 No.4,128,484 中找到，此前已引入作为参考。

这里优选的脱水山梨醇酯的一些衍生物，特别是它们的“低”乙氧化物(即单酯、二酯和三酯，其中一个或多个未被酯化的 - OH 基含有 1 至大约 20 个氧亚乙基部分，[Tweens[®]])也可用于本发明的组合物中。这样，为本发明的目的，术语“脱水山梨醇酯”包括这类衍生物。

为本发明的目的, 优选在酯混合物中存在有效数量的二和三脱水山梨醇酯类。含有 20 - 50 % 单酯、25 - 50 % 二酯和 10 - 35 % 三和四酯的酯类混合物是优选的。

作为脱水山梨醇单酯(例如单硬脂酸酯)出售的市售材料中其实包含有效量的二和三酯, 脱水山梨醇单硬脂酸酯的一般分析表明其中含有大约 27 % 的单酯、32 % 的二酯、30 % 的三和四酯。因此, 市售的脱水山梨醇单硬脂酸酯就是一种优选的材料。脱水山梨醇硬脂酸酯和脱水山梨醇软脂酸酯的混合物, 其中硬脂酸酯/软脂酸酯的重量比率在 10: 1 和 1: 10 之间变化, 以及 1,5 - 脱水山梨醇酯是有用的。在这里 1,4 和 1,5 - 脱水山梨醇酯类二者都是有用的。

其它用于这里的柔软剂组合物中的烷基脱水山梨醇酯类包括脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单肉豆蔻酸酯、脱水山梨醇单软脂酸酯、脱水山梨醇单山萘酸酯、脱水山梨醇单油酸酯、脱水山梨醇二月桂酸酯、脱水山梨醇二肉豆蔻酸酯、脱水山梨醇二软脂酸酯、脱水山梨醇二硬脂酸酯、脱水山梨醇二山萘酸酯、脱水山梨醇二油酸酯以及它们的混合物, 还有混合的牛脂烷基脱水山梨醇单和二酯类。这类混合物可通过使上述羟基取代的脱水山梨醇类, 特别是 1,4 和 1,5 - 脱水山梨醇与相应的酸或酰氯经简单的酯化反应而制得。当然, 应该认识到, 用这种方法制得的市售材料中通常将包含小量比例的未环化的山梨醇、脂肪酸、聚合物、异山梨醇结构等的混合物。在本发明中, 优选这类杂质的浓度尽可能低。

这里使用的优选的脱水山梨醇酯类包含多至大约 15 % (重量) 的 C_{20} - C_{26} 以及更高级的脂肪酸酯, 以及少量 C_8 或更低级的脂肪酸酯。

甘油和聚甘油酯类, 特别是甘油、二甘油、三甘油和聚甘油的单和/或二酯, 优选单酯, 在此也是优选的(例如商标名称为 Radiesse 7248 的聚甘油单硬脂酸酯)。甘油酯类可由天然存在的三酸甘油酯经通常的提取、提纯和/或酯交换方法, 或通过前面为脱水山梨醇酯列举的那种类型的酯化方法来制备。甘油的部分酯类也可被乙氧化而形成有用的衍生物, 它也被包括在术语“甘油酯类”中。

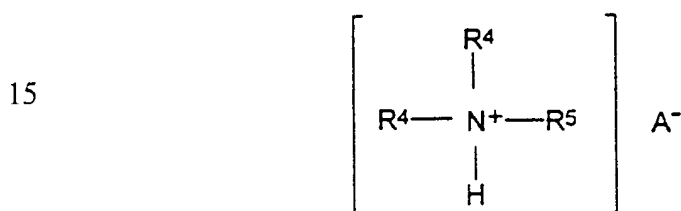
有用的甘油和聚甘油酯类包括与硬脂酸、油酸、软脂酸、月桂酸、异硬脂酸、肉豆蔻酸和/或山萘酸的单酯类以及与硬脂酸、油酸、软脂酸、月桂酸、异硬脂酸、山萘酸和/或肉豆蔻酸的二酯类。应该理解, 典型的单酯中含有一些二酯和三酯等。

“甘油酯类”也包括聚甘油，例如二甘油至八甘油酯类。聚甘油多元醇是把甘油或氯代环氧丙烷缩合在一起，使甘油部分通过醚键连接而形成的。聚甘油多元醇的单和/或二酯是优选的，脂肪酰基一般是前面为脱水山梨醇和甘油酯类所描述的那些。

- 5 例如甘油和聚甘油单酯类的性能可通过前面描述过的二酯阳离子材料的存在而得到改进。

还有另外的希望的任选的“非离子性”柔软剂是阴离子洗涤剂表面活性剂和脂肪胺类或它的季铵衍生物的离子对，例如那些已公开于1988年7月12日授权的Nayar的美国专利No.4,756,850中的材料，所说的专利在此引入作为参考。这些离子对的作用像非离子性材料，因为它们在水中不容易电离。它们一般包含至少两个长的憎水基团(链)。

这种离子对配合物可用下式表示：



其中每个 R^4 可独立地是 $C_{12} - C_{20}$ 烷基或链烯基， R^5 是 H 或 CH_3 。 A^- 代表一种阴离子化合物并且包括各种阴离子表面活性剂，以及有关的较短烷基链的不一定有表面活性的化合物。 A^- 可选自烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基硫酸盐、二烷基磺基丁二酸盐、烷基羟基苯磺酸盐、酰基羟乙磺酸盐、酰基烷基牛磺酸盐、烷基乙氧化硫酸盐、烯磺酸盐，优选苯磺酸盐，以及 $C_1 - C_5$ 直链烷基苯磺酸盐，或者它们的混合物。

这里使用的术语“烷基磺酸盐”和“直链烷基苯磺酸盐”包括沿碳链固定位置上具有磺酸盐部分以及沿碳链的任意位置上具有磺酸盐部分的烷基化合物。起始的烷基胺类具有下式：



其中每个 R^4 是 $C_{12} - C_{20}$ 烷基或链烯基， R^5 是 H 或 CH_3 。

用于本发明离子对配合物中的阴离子化合物(A⁻)有烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基乙氧基化的硫酸盐、二烷基磺基丁二酸盐、乙氧化的烷基磺酸盐、烷基羟基苯磺酸盐、酰基羟乙磺酸盐、酰基烷基牛磺酸盐以及链烷烃磺酸盐类。

- 5 用于本发明离子对配合物中的优选的阴离子(A⁻)包括苯磺酸盐和 C₁ - C₅ 直链烷基苯磺酸盐(LAS), 特别是 C₁ - C₃ LAS。最优选 C₃ LAS。LAS 的苯磺酸部分可位于烷基链的任何一个碳原子上, 通常是在包含 3 个或更多碳原子的烷基链的第二个原子上。

- 更优选的是由二牛脂胺(氢化或未氢化的)和苯磺酸盐或 C₁ - C₅ 直链
10 烷基苯磺酸盐的配合物与二硬脂胺和苯磺酸盐或 C₁ - C₅ 直链烷基苯磺酸盐的配合物结合而形成的配合物。还更优选的是那些由氢化的二牛脂胺或二硬脂胺与 C₁ - C₃ 直链烷基苯磺酸盐(LAS)配合而形成的配合物。最优选的是由氢化的二牛脂胺或二硬脂胺与 C₃ 直链烷基苯磺酸盐配合而形成的配合物。

- 15 胺和阴离子化合物结合的摩尔比率为胺对阴离子化合物为大约 10: 1 至大约 1: 2, 优选大约 5: 1 至大约 1: 2, 更优选大约 2: 1 至大约 1: 2, 最优选 1: 1。这可通过各种方法来完成, 包括, 但不限于, 制备阴离子化合物(以酸形式)和胺的熔融体, 然后再加工到所需的颗粒尺寸范围。

- 20 有关离子对配合物、制造方法、离子对复合物的非限制性实例和适用于本发明的原料胺类的描述已被列出于 1990 年 4 月 10 日授权的 Mao 等人的美国专利 No. 4,915,854 和 1991 年 5 月 28 日授权的 Caswell 等人的美国专利 No. 5,019,280 中, 这两项专利在此引入作为参考。

- 一般地, 这里有用的离子对是通过使含有至少一个, 优选两个长憎
25 水链(C₁₂ - C₃₀, 优选 C₁₁ - C₂₀)的胺和/或季铵盐与公开于所说的美国专利 No. 4,756,850, 特别是其中第 3 栏第 29 - 47 行的那种类型的阴离子洗涤剂表面活性剂进行反应。完成这一反应的合适方法也已被描述于美国专利 No. 4,756,850 的第 3 栏第 48 - 65 行中。

- 用 C₁₂ - C₃₀ 脂肪酸形成的等价的离子对也是合乎需要的。这类材料
30 的实例已知是良好的织物柔软剂, 就像 1980 年 12 月 2 日授权的 Kardouche 的美国专利 4,237,155 中描述的那样, 所说的专利在此引入作为参考。

用于本发明的其它脂肪酸部分酯类有乙二醇二硬脂酸酯、丙二醇二硬脂酸酯、木糖醇单软脂酸酯、季戊四醇单硬脂酸酯、蔗糖单硬脂酸酯、蔗糖二硬脂酸酯和甘油单硬脂酸酯。像脱水山梨醇酯类那样，市售的单酯类通常含有相当大量的二-和三-酯类。

- 5 其它合适的非离子性织物柔软剂材料包括含有大约 16 至大约 30，优选大约 18 至大约 22 个碳原子的长链脂肪醇和/或酸以及它们的酯类，这类化合物与较低级($C_1 - C_4$)的脂肪醇类或脂肪酸类的酯类，以及这类材料的较低级的(1 - 4)烷氧基化产物。

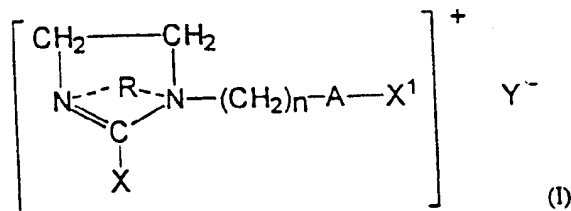
- 10 这些其它的脂肪酸部分酯类，脂肪醇类和/或酸类和/或它们的酯类，以及烷氧化的醇类和那些不能形成最佳乳液/分散液的脱水山梨醇的酯类，可通过加入别的、在前面和以后公开的二-长链阳离子材料或其它非离子性柔软剂材料来加以改进以达到更好的结果。

- 15 上面讨论的非离子性化合物被正确地称为“柔软剂”，因为当这类化合物被正确地施用于织物上时，它们的确赋予织物一种柔软、润滑的感觉。但是，如果人们想在稀的水溶液漂洗液中把这类化合物施用到织物上，就需要一种阳离子材料。通过它们与前面和以后讨论的阳离子柔软剂结合，上述化合物的良好沉积即可实现。这种脂肪酸部分酯材料是优选的，因为它们具有生物可降解性和能以各种方法来调节非离子性材料的 HLB 值的能力，例如通过改变脂肪酸链长的分布、饱和程度等，此
- 20 外还可提供混合物来改变。

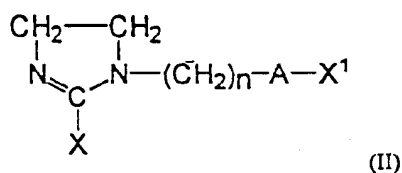
4.任选的咪唑啉柔软化合物

任选地，本发明的固体组合物含有大约 1 % 至大约 30 %，优选大约 5 % 至大约 20 %，液体组合物含有大约 1 % 至大约 20 %，优选大约 1 % 至大约 15 % 的具有下式的二取代咪唑啉柔软化合物：

25



30



5

或者它们的混合物，其中 A 的定义与前面为 Y^2 的定义相同； X^1 和 X 独立地是一个 $\text{C}_{11} - \text{C}_{22}$ 烷基，优选 $\text{C}_{13} - \text{C}_{18}$ 烷基，最优选直链牛脂烷基；R 是一个 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基，优选 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基、链烯基或羟基烷基，例如甲基(最优选)、乙基、丙基、丙烯基、羟乙基、2-, 3-二羟丙基等；n 独立地是大约 2 至大约 4，优选大约 2。抗衡离子 X⁻ 可以是任何可与柔软剂相容的阴离子，例如氯化物、溴化物、甲基硫酸盐、乙基硫酸盐、甲酸盐、硫酸盐、硝酸盐等。

10

上述化合物可任选地作为 DEQA 预混物流化剂加入本发明的组合物中，或以后在组合物的加工过程中加入以获得柔软、清除和/或抗静电等方面的益处。当这些化合物作为预混物流化剂加入 DEQA 预混物中时，化合物对 DEQA 的比率为大约 2: 3 至大约 1: 100，优选大约 1: 2 至大约 1: 50。

15

化合物(I)可通过使取代的咪唑啉酯化合物季铵盐化来制得。季铵化可用任何已知的季铵化方法来实现。一种优选的季铵化方法被公开于 1990 年 9 月 4 日授权的 Rosario-Jansen 等人的美国专利 No. 4,954,635 中，它的公开内容在此引入作为参考。

20

包含在本发明组合物中的二取代咪唑啉化合物相信是可生物降解并且对水解是敏感的，因为在它的烷基取代基上有酯基。而且，包含在本发明组合物中的咪唑啉化合物对某些情况下的开环反应是敏感的。这样，必须在能避免这些情况的条件下小心处理这些化合物。例如，这里的稳定液体组合物优选是在大约 1.5 至大约 5.0 的 pH 范围内配制，最优选的 pH 范围为大约 1.8 至 3.5。pH 值可通过加入一种 Bronsted 酸来调节。合适的 Bronsted 酸的实例包括无机矿物酸、羧酸，特别是低分子量 ($\text{C}_1 - \text{C}_5$) 羧酸和烷基磺酸。合适的有机酸包括甲酸、乙酸、苯甲酸、甲基磺酸和乙基磺酸。优选的酸为盐酸和磷酸。此外，含有这些化合物的组合物应保持基本上没有未质子化的非环状胺类。

25

30

在许多情况下，用一种三组分组合物是有好处的，它包含：(A) 一种

二酯季铵阳离子柔软剂诸如二(牛脂酰氧乙基)二甲基氯化铵; (B)一种粘度/分散性改性剂, 例如单长链烷基阳离子表面活性剂诸如脂肪酸胆碱酯、鲸蜡基或牛脂基烷基三甲基溴化铵或氯化铵等, 一种非离子性表面活性剂, 或者它们的组合物; 和(C)一种二长链咪唑啉酯化合物, 它代替一些 DEQA。这种附加的二长链咪唑啉酯化合物, 除提供额外的柔软作用

5 和特别是抗静电作用的好处以外, 也可作为另外的正电荷的储蓄器, 从而使通常洗涤过程中的遗留在漂洗溶液里的任何阴离子表面活性剂被有效地中和。

5.任选的, 但高度优选的污垢解脱剂

10 任选地, 这里的组合物中含有 0 % 至大约 10 %, 优选大约 0.1 % 至大约 5 %, 更优选大约 0.1 % 至大约 2 % 的一种污垢释出剂。优选这种污垢释出剂是一种聚合物。用于本发明中的聚合物污垢释出剂包括对苯二甲酸酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷等的共聚嵌段物。这些试剂使浓液体组合物水溶液具有额外的稳定性。因此, 它们在这类液体组合物中的存在,

15 即使其浓度尚不足以提供污垢释出的益处, 也是优选的。

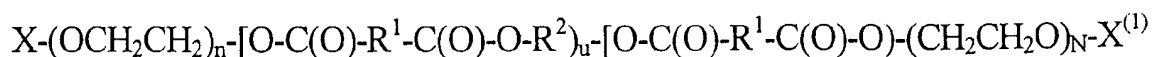
一种优选的污垢释出剂是具有对苯二甲酸酯与聚环氧乙烷嵌段物的共聚物。更具体地说, 这些聚合物是由亚乙基和/或亚丙基对苯二甲酸酯和聚环氧乙烷对苯二甲酸酯的重覆单元组成, 其中亚乙基对苯二甲酸酯单元对聚环氧乙烷对苯二甲酸酯单元的摩尔比率为大约 25: 75 至大约

20 35: 65, 所说的含有聚环氧乙烷嵌段物的聚环氧乙烷对苯二甲酸酯的分子量为大约 300 至大约 2,000。这种聚合污垢释出剂的分子量在大约 5,000 至大约 55,000 的范围内。

另一种优选的聚合污垢释出剂是一种可结晶的聚酯, 它含有亚乙基对苯二甲酸酯重覆单元, 其中含有大约 10 % 至大约 15(重量)的亚乙基对苯二甲酸酯单元和大约 10 % 至大约 50 % (重量)的由平均分子量为大约

25 300 至大约 6,000 的聚氧乙烯二醇衍生的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元, 并且亚乙基对苯二甲酸酯单元对聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元的摩尔比率在可结晶的聚合物中在 2: 1 和 6: 1 之间。这和聚合物的实例包括市售的材料 Zelcon[®] 4780(杜邦公司)和 Milease[®] T (ICI 公司)。

30 高度优选的污垢释出剂是具下列通式的聚合物:



其中 X 可以是任何合适的封端基团, 每个 X 选自 H、含有大约 1 至大约 4 个碳原子的烷基或酰基, 优选甲基; 为水溶性着想一般 n 是选自大约 6 至大约 113, 优选大约 20 至大约 50, u 值对于具有相对高离子强度的液体组合物的配方是关键性的。应该只有很少材料中的 u 值是大于 10

5 的。而且, 应该至少有 20 %, 优选至少有 40 % 的材料其中 u 值范围为大约 3 至大约 5。

R¹ 部分基本上是 1,4 - 亚苯基部分。这里使用的术语 “R¹ 部分基本上是 1,4 - 亚苯基部分” 是指其中 R¹ 部分完全是由 1,4 亚苯基部分组成, 或者其中部分被其它的亚芳基或烷基亚芳基部分、亚烷基部分、亚链烯基部分, 或它们的混合物所取代。可以部分替代 1,4 亚苯基的亚芳基和烷基亚芳基部分包括 1,3 - 亚苯基、1,2 - 亚苯基、1,8 - 亚萘基、1,4 - 亚萘基、2,2 - 亚联苯基、4,4 - 亚联苯基和它们的混合物。可以部分取代的亚烷基和亚链烯基部分包括亚乙基、1,2 - 亚丙基、1,4 - 亚丁基、1,5 - 亚戊基、1,6 - 亚己基、1,7 - 亚庚基、1,8 - 亚辛基、1,4 - 亚环己基以及它们的混合物。

对于 R¹ 部分, 被除了 1,4 - 亚苯基以外的其它基团部分取代的程度应该使它们不会在任何较大程度上对化合物的污垢解脱性质产生不利影响。一般地, 可以容许的部分取代的程度将取决于化合物的骨架长度, 即较长的骨架可容许较多的 1,4 - 亚苯基部分被部分取代。通常, 化合物中的 R¹ 含有大约 50 % 至大约 100 % 的 1,4 - 亚苯基部分(即有 0 % 至大约 50 % 部分不是 1,4 - 亚苯基)时会具有适当的污垢解脱活性。例如, 按照本发明方法制造的、间苯二甲酸(1,3 - 亚苯基)与对苯二甲酸(1,4 - 亚苯基)的摩尔比率为 40: 60 的聚酯就具有足够的污垢解脱活性。然而, 因为大多数用于纤维制造的聚酯类含有亚乙基对苯二甲酸酯单元, 通常总想尽量减少用 1,4 - 亚苯基以外的部分来部分取代 1,4 - 亚苯基的程度, 以达到最佳的污垢解脱活性。R¹ 部分优选完全(即含 100 %)由 1,4 - 亚苯基组成, 即每个 R¹ 部分都是 1,4 - 亚苯基。

对于 R² 部分, 合适的亚乙基或取代的亚乙基包括亚乙基、1,2 - 亚丙基、1,2 - 亚丁基、1,2 - 亚己基、3 - 甲氧基 - 1,2 - 亚丙基以及它们的混合物。R² 部分优选基本上是亚乙基部分、1,2 - 亚丙基部分或它们的混合物。包含更大百分数的亚乙基部分趋向于改进化合物的污垢解脱活性。令人惊奇地是, 包含更大百分数的 1,2 - 亚丙基部分趋向于改进

化合物的水溶性。

因此，为把任何主要部分的污垢释出组份掺入液体织物柔软剂组合物中，使用 1,2 - 亚丙基部分或类似的带支链的等价物是合乎需要的。

5 R² 部分的大约 75 % 至大约 100 %，更优选大约 90 % 至大约 100 % 优选是 1,2 - 亚丙基部分。

每个 n 值至少为大约 6，优选至少大约 10。每个 n 值一般范围为大约 12 至大约 113。每个 n 值一般在大约 12 至大约 43 范围内。

10 这些高度优选的污垢释出剂的更完全的公开内容包含在 Gosselink 的欧州专利申请 185,427 中，它是 1986 年 6 月 25 日发布的，在此引入作为参考。

6. 纤维素酶

用于本组合物中的任选的纤维素酶可以是任何的细菌或真菌纤维素酶。合适的纤维素酶已被公开于例如 GB - A - 2 075 028、GB - A - 2 095 275 和 DE - OS - 24 47 832 中，它们全部在此引入作为参考。

15 这类纤维素酶的实例有由 *Humicola insolens*(*Humicola grisea* Var. *thermoidea*) 菌株，具体地是由 *Humicola* 菌株 DSM 1800 和产生纤维素酶 212 的属于气单胞菌属的真菌所产生的纤维素酶，以及从一种海洋软体动物(*Dolabella Auricula Solander*)的肝胰腺中提取的纤维素酶。

20 加入本发明组合物中的纤维素酶可以非粉尘的颗粒形式，例如“marumes”或“小球丸”的形式，或者以液体的形式，例如在其中纤维素酶以纤维素酶悬浮在例如一种非离子性表面活性剂或溶解在一种含水介质中的浓缩液的形式来提供。

25 这里使用的优选的纤维素酶的特征在于它们按照描述于 EPA 350,098(在此全部引入作为参考)的 C¹⁴CMC 方法可在 25×10^{-6} % (重量) 的在洗衣试验溶液中的纤维素酶蛋白质浓度条件下提供除去至少 10 % 固定的放射活性标记的羧甲基纤维素的能力。

30 最优选的纤维素酶是那些描述于国际专利申请 WO 91/17243 中的纤维素酶，该专利在此引入作为参考。例如，一种用于本发明组合物中的纤维素酶制品可主要由一种均相的内 - β - 葡聚糖酶组分组成，它是免疫活性的，带有对抗由 *Humicola*、*insolens*，DSM 1800 衍生的高度提纯的 43kD 纤维素酶的激活的抗体，或者它对于所说的 43kD 内 - β - 葡聚糖酶是同源的。

用于本发明液体织物调理组合物中的这种纤维素酶的浓度应等价于每克组合物有大约 1 至大约 125 CEVU 活性[CEVU = 纤维素酶等价粘度单位, 它被描述于例如 WO 91/13136 中, 在此全部引入作为参考], 并且优选活性为大约 5 至大约 100。在这儿的颗粒状固体组合物中一般包含的纤维素酶的浓度应等价于每克组合物大约 1 至大约 250 CEVU 活性, 5 优选大约 10 至大约 150 的活性。

7.任选的杀菌剂

用于本发明组合物中的杀菌剂的实例有戊二醛、甲醛、由 Inolex Chemicals 公司以商标名称 Bronopol[®]出售的 2 - 溴 - 2 - 硝基 - 1,3 - 丙二醇, 以及由 Rohm and Haas 公司以商标名称 Kathon[®]CG/ICP 出售的 5 - 氯 - 2 - 甲基 - 4 - 异噻唑啉 - 3 - 酮和 2 - 甲基 - 4 - 异噻唑啉 - 3 - 酮的混合物。用于本发明组合物中的杀菌剂的一般浓度为组合物重量的大约 1 至大约 1000ppm。

8.其它的任选成分

无机粘度控制剂诸如水溶性的可电离的盐类也可以任选地掺入本发明的组合物中。可使用各种可电离的盐类。合适的盐类的实例有元素周期表第 IA 和 IIA 族金属的卤化物, 例如氯化钙、氯化镁、氯化钠、溴化钾和氯化锂。在将该成分混合以制造本组合物及以后为获得所需粘度的过程中可电离的盐类是特别有用的。使用的可电离盐类的量依赖于组合物中使用的活性成分的量, 并可按照配方师的需要来调节。用来控制组合物粘度的盐类的一般浓度为组合物重量的大约百万分之(ppm)20 至大约 10,000, 优选大约 20 至大约 4,000ppm。

此外也可往组合物中掺入亚烷基聚铵盐来进行粘度控制, 或替代上述水溶性的可电离的盐类。此外, 这些试剂可作为清除剂, 与遗留在主洗涤水, 漂洗水中和织物上的阴离子洗涤剂形成离子对, 并可能改进柔软性能。这些试剂与无机电解质可把粘度稳定于较宽的温度范围内, 尤其是在低温下。

亚烷基聚铵盐的具体实例包括 1 - 赖氨酸单盐酸盐和 1,5 - 二铵 - 2 - 甲基戊烷二盐酸盐。

本发明可包括通常用于纺织品处理组合物中的其它任选的组分, 例如, 染料、着色剂、香料、防腐剂、荧光增白剂、遮光剂、织物调理剂、表面活性剂、稳定剂诸如瓜尔胶和聚乙二醇、防缩剂、防皱剂、织物匀

边剂(fabric crisping agent)、去斑剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗氧剂诸如丁基化的羟基甲苯、抗腐蚀剂等。

在本发明的方法特色方面, 可将织物或纤维与有效量的本发明柔软剂活性物(包括 DEQA), 一般为大约 10 毫升至大约 150 毫升(对于每 3.5 公斤待处理的纤维或织物)在水溶液浴中接触。当然, 用量要基于用户根据组合物的浓度、纤维或织物的类型、所需柔软的程度等来判断。漂洗水浴中优选含有大约 10 至大约 1,000ppm, 优选大约 50 至大约 500ppm 本发明的 DEQA 织物柔软化合物。

(F.)固体粒状组合物

10 像前面讨论过的那样, 本发明也包括固体粒状组合物, 它含有:

(A)大约 50 % 至大约 95 %, 优选大约 60 % 至大约 90 % 的生物可降解的阳离子柔软化合物, 优选季铵织物柔软化合物;

(B)大约 0.01 % 至大约 15 %, 优选大约 0.05 % 至大约 5 % 的持久性香料组合物;

15 (C)任选地, 0 % 至大约 30 %, 优选大约 3 % 至大约 15 % 的分散性改性剂; 以及

(D)0 % 至大约 10 % 的 pH 调节剂。

1.任选的 pH 调节剂

20 因为生物可降解的阳离子二酯季铵织物柔软剂活性物对于水解是比较敏感的, 因此最好在固体粒状组合物中包含任选的 pH 调节剂, 因为水要加入其中以形成稳定的稀释或浓缩的液体柔软剂组合物。所说的稳定的液体组合物的 pH(纯净物)值应为大约 2 至大约 5, 优选大约 2 至大约 4.5, 更优选大约 2 至大约 4。

pH 值可通过掺入一种固体的水溶性 Bronsted 酸来调节。合适的
25 Bronsted 酸的实例包括无机矿物酸诸如硼酸、硫酸氢钠、硫酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、以及它们的混合物; 有机酸类诸如柠檬酸、富马酸、马来酸、苹果酸、单宁酸、葡糖酸、谷氨酸、酒石酸、羟基乙酸、氯乙酸、苯氧乙酸、1,2,3,4 - 丁烷四羧酸、苯磺酸、苯膦酸、邻甲苯磺酸、对甲苯磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸、草酸、1,2,4,5 - 苯四酸、1,2,4
30 - 苯三酸、己二酸、苯甲酸、苯乙酸、水杨酸、丁二酸以及它们的混合物; 以及矿物无机酸和有机酸的混合物。优选的 pH 调节剂是柠檬酸、葡糖酸、酒石酸、1,2,3,4 - 丁烷四羧酸、苹果酸以及它们的混合物。

- 任选地，能形成固体笼形包合物的材料诸如环糊精和/或沸石等也可被用作固体粒状组合物中的辅助剂，作为浓缩液态酸类和/或酸酐类诸如乙酸、HCl、硫酸、磷酸、硝酸、硫酸等的基质载体。这类固体笼形包合物的一个实例是吸附在沸石 A 中的二氧化碳，如在 1975 年 6 月 10 日
- 5 授权的 Whyte 和 Samps 的美国专利 3,888,998 和 1977 年 2 月 8 日授权的 Liepe 和 Japikse 的美国专利 4,007,134 中所公开的，所说的两项专利在此引入作为参考。磷酸、硫酸和硝酸的包络合物的实例以及它们的制备方法已被公开于 1982 年 12 月 21 日授权给 Szejtli 等人的美国专利 No. 4,365,061 中，所说的专利在此引入作为参考。
- 10 当使用时，pH 调节剂的使用浓度一般为组合物重量的大约 0.01 % 至大约 10 %，优选大约 0.1 % 至大约 5 %。

2. 固体粒状颗粒织物柔软剂的制备

- 可通过先制备一种熔融物，冷却使之固化，然后再研磨并过筛得到所需大小来形成颗粒。在一种三组分混合物中，例如非离子性表面活性剂、单长链阳离子和 DEQA，形成颗粒时更优选的做法是把非离子性表面活性剂和更易溶解的单长链烷基阳离子化合物预先混合，然后再混入二酯季铵阳离子化合物的熔融体中。
- 15

- 高度优选的是颗粒的初级粒子的粒径为大约 50 至大约 1,000 微米，优选大约 50 至大约 400 微米，更优选大约 50 至大约 200 微米。颗粒中可含有更小和更大的粒子，但优选大约 85 % 至大约 95 %，更优选大约 95 % 至大约 100 % 的粒径在上述指定的范围以内。更小和更大的粒子当被加入水中时不能得到最佳的乳液/分散液。其它可被应用的制备初级粒子的方法包括熔融物的喷雾冷却。初级粒子可被附聚而形成无粉尘、非粘性、自由流动的粉末。这种附聚作用可在普通的附聚设备(即 Lodige
- 20
- 25 生产的锯齿型掺合机)中借助水溶性粘合剂来发生。用于上述附聚方法中的水溶性粘合剂的实例包括甘油、聚乙二醇、聚合物诸如 PVA、聚丙烯酸酯以及天然聚合物诸如糖类。

颗粒的流动性可通过用流动改进剂诸如粘土、二氧化硅或沸石颗粒、水溶性无机盐、淀粉等来处理颗粒表面而得到改善。

3. 使用方法

可将水加入粒状固体颗粒组合物中以形成稀释或浓缩的液体柔软剂组合物，然后再加到洗衣过程的漂洗循环中，所说的可生物降解的阳离

子柔软化合物的浓度为大约 0.5 % 至大约 50 %，优选大约 1 % 至大约 35 %，更优选大约 4 % 至大约 32 %。粒状的加到漂洗水中的固体组合物(1)也可直接在漂洗浴中使用，来提供适当的使用浓度(例如，为总的柔软剂活性成分的大约 10 至大约 1,000ppm，优选大约 50 至大约 500ppm)。液体组合物可被加到漂洗水中来提供同样的使用浓度。

制备时的水温应为大约 20 °C 至大约 90 °C，优选大约 25 °C 至大约 80 °C。作为粘度/分散性改性剂的单长链烷基阳离子的浓度对于固体组合物来说优选是组合物重量的 0 % 至大约 15 %，优选大约 3 % 至大约 15 %，更优选大约 5 % 至大约 15 %。非离子性表面活性剂的浓度为大约 5 % 至大约 20 %，优选大约 8 % 至大约 15 %，以及这些试剂的混合物也可有效地作为粘度/分散性改性剂。

当所说的颗粒被加入到水中形成水溶液浓缩物时形成的乳化/分散的粒子，平均颗粒大小一般小于大约 10 微米，优选小于大约 2 微米，更优选为大约 0.2 至大约 2 微米，以便能有效沉积在织物上。术语“平均颗粒大小”在本说明书的上下文中意指数值平均颗粒大小，即多于 50 % 的粒子具有小于指定大小的粒径。

为乳化/分散的颗粒的颗粒大小可以用例如一台 Malvern 颗粒大小分析器来测定。

依赖于非离子性和阳离子性表面活性剂的具体选择，在某些情况下，当使用固体来制备液体时，可能需要应用一种有效的方法来分散和乳化颗粒(例如掺合机)。

用来制造液体组合物的固体粒状组合物可任选地含有电解质、香料、抗泡沫剂、流动助剂(例如二氧化硅)、染料、防腐剂和/或其它前面叙述的任选成分。

把水加到粒状固体组合物中来形成以后要加到漂洗浴中的水溶液组合物的好处包括能够减少运输的重量从而使装运更为经济，能够形成类似于那些通常出售给消费者的液体组合物，例如在这里描述的那些，但只需较低的能量输入(例如较少的剪切和/或较低的温度)。而且，这种粒状颗粒固体织物柔软剂组合物当直接出售给消费者时，只要较少的包装需求和较小的可随意使用的容器。消费者然后把组合物加到合用的，较持久的容器中并加入水使组合物预先稀释，然后准备用于漂洗浴中，就像使用这里的液体组合物一样。液体形式的组合物更容易操作，因为它

简化了测量和配制。

除非特别说明，在本发明的说明书和实施例中所有百分数、比例和份数都是按重量计的，并且所有的数值限度通常是近似的。

以下实施例说明了而不是限制了本发明。在以下实施例中使用了五
5 种不同的香料组合物。香料 A 和 B 是本发明持久性香料组合物的实施例。供比较的香料 C、D 和 E 是非持久性的香料组合物，它们是在本发明的范围以外。

香料 A

<u>香料成分</u>	<u>沸点(°C)</u>	<u>近似参量</u> <u>ClogP</u>	<u>重量 %</u>
水杨酸苄酯	300	4.383	20
巴西基酸亚乙基酯	332	4.554	20
Galaxolide-50 % (a)	+300	5.482	20
己基肉桂醛	305	5.473	20
四氢里哪醇	191	3.517	<u>20</u>

总计 100

(a): 在苯甲酸苄酯中的 50 % 溶液。香料 A 中包含大约 80 % 的持久
10 性香料组分，其沸点 > 250 °C，并且 ClogP > 3.0。

香料 B

<u>香料成分</u>	<u>沸点</u>	<u>近似参量</u> <u>ClogP</u>	<u>重量 %</u>
乙酸苄酯	215	1.960	4
水杨酸苄西酯	300	4.383	12
香豆素	291	1.412	4
巴西基酸亚乙基酯	332	4.554	10
Galaxolide-50 % (a)	+300	5.482	10
己基肉桂醛	305	4.853	20
铃兰醛	258	3.858	15
二氢异茉莉酸甲酯	+300	3.009	5
r-n-甲基苴香酮	252	4.309	10
广藿香醇	283	4.530	4
四氢里哪醇	191	3.517	<u>6</u>

总计 100

(a): 以在肉豆蔻酸异丙酯中的 50 % 溶液来使用, 它未被计算在组合
物中。香料 B 包含大约 86 % 的持久性香料组分, 其沸点 >250 °C 并且
ClogP > 3.0。

比较香料 C

<u>香料成分</u>	<u>沸点</u>	<u>近似参量</u> <u>ClogP</u>	<u>重量 %</u>
乙酸苜酯	215	1.960	20
左旋香芹酮	231	2.083	20
二氢月桂烯醇	208	3.030	20
羟基香茅醛	241	1.541	20
苯乙醇	220	1.183	20

总计 100

比较香料 C 中包含大约 80 % 的非持久性香料成分, 其沸点 <250 °C
5 并且 ClogP < 3.0。

比较香料 D

<u>香料成分</u>	<u>沸点</u>	<u>近似参量</u> <u>ClogP</u>	<u>重量 %</u>
丁子香酚	253	2.307	20
异丁子香酚	266	2.547	20
葑醇	200	2.579	20
二氢茉莉酸甲酯	+300	2.319	20
香兰素	285	1.580	20

总计 100

比较香料 D 中包含大约 80 % 的非持久性香料成分, 其沸点 >250 °C
并且 ClogP < 3.0。

比较香料 E

<u>香料成分</u>	<u>沸点</u>	<u>近似参量</u> <u>ClogP</u>	<u>重量 %</u>
乙酸异冰片酯	227	3.485	20
对繖花烃	179	4.068	20
d - 蒎烯	177	4.232	20

r-n-甲基苙香酮	252	4.309	20
四氢月桂烯醇	200	3.517	<u>20</u>

总计 100

比较香料 E 中包含 80 % 的非持久性香料成分，其沸点 < 250 °C 并且 ClogP > 3.0。

实施例 I 和 II

组分	I (重量 %)	II (重量 %)
Ester Quat 化合物 ⁽¹⁾	10.1	10.1
香料 A	0.45	-
香料 B	-	0.45
HCl(25 %)	0.06	0.06
CaCl ₂ (25 %)	0.06	0.06
去离子水	平衡余量	平衡余量

(1)二(软牛脂酰氧乙基)二甲基氯化铵，其中的脂肪酰基是由脂肪酸和大约 55 % 的 IV 衍生的，其中不饱和性约为 53.1，和 C₁₈ 顺/反异构体比率为大约 8.2(顺式异构体约为 40.0 %，反式异构体约为 4.9 %)；这种二酯中包括单酯，二酯对单酯的重量比率约为 11: 1；86 % 固体在乙醇中。

实施例 I 和 II - 方法

将大约 0.6 克 HCl 溶液(25 %)在一个不锈钢混合罐中加到预热到大约 66 °C 的大约 893 克去离子水中。水位(Water seat)用一台 IKA 混合器(Model RW 20 DZM[®])，用带有大约 5.1 厘米直径叶片的叶轮于大约 1500rpm 转速下混合。将大约 101 克酯季铵化合物，其中包含大约 86 % 的溶于乙醇中的二(软牛脂酰氧乙基)二甲基氯化铵，预热到大约 66 °C，然后慢慢地加到水位中。加入大约 0.6 克 25 % 的 CaCl₂ 溶液并将混合物用一台 IKA Ultra Turrax T - 50[®]型高剪切混合器(以大约 10,000rpm 的转速)碾磨大约 5 分钟。在混合过程中将混合物冷却，当混合物温度达到大约 30 °C 时加入 4.5 克香料。

实施例 III - IV

组合物	III	IV
组分	重量 %	重量 %
羟乙基酯 Quat ⁽¹⁾	9.80	-

丙基酯 Quat ⁽²⁾	-	8.67
乙醇	-	1.20
HCl(25 %)	0.05	0.06
香料 A	0.40	-
香料 B	-	0.45
染料溶液	0.08	-
Kathon(1.50 %)	0.02	0.02
CaCl ₂ (25 %)	0.06	0.06
去离子水	平衡余量	平衡余量

(1)二(牛脂酰氧乙基)(2 - 羟乙基)甲基铵甲基硫酸盐在乙醇中的 85 % 活性物。

(2)1,2 - 二(硬牛脂酰氧基) - 3 - 三甲基铵丙烷氯化物。

实施例 III - 方法

- 5 在一只 1.5 升不锈钢混合罐中将大约 0.5 克 HCl 溶液(25 %)加到大约 896 克预热到大约 70 °C 的去离子水中。将该“水位”用一台 IKA 混合器 (Model RW 25[®]), 用带有大约 5.1 厘米直径叶片的叶轮于大约 1000rpm 转速下混合。然后慢慢往水位中用蠕动泵在叶轮叶片上通过注射加入预热到大约 70 °C 的大约 98 克含有在乙醇中的 85 % 羟乙基酯 quat 的
- 10 Stepanquat 6585 - Et[®]中。在混合过程中将混合物冷却, 当混合物温度达到大约 45 °C 时加入大约 4 克香料、大约 0.2 克 1.5 % 的 Kathon[®]溶液和大约 0.8 % 的一种染料溶液。当混合物温度达到大约 27 °C 时加入大约 0.6 克 25 % 的 CaCl₂。当釜温达到大约 24 °C 时混合停止。

实施例 IV - 方法

- 15 在一只 1.5 升不锈钢混合罐中将大约 0.6 克 HCl 溶液(25 %)加到大约 895 克预热到大约 74 °C 的去离子水中。将该“水位”用一台 IKA 混合器 (Model RW 20 DZM[®]), 用带有大约 5.1 厘米直径叶片的叶轮于大约 1000rpm 转速下混合。同时将混合物碾磨。然后慢慢往水位中, 在叶轮叶片上经重力自流进料漏斗注入大约 86.7 克预热到大约 82 °C 的丙酯 quat
- 20 和 12 克乙醇的混合物。在加料过程中混合器的转速增至大约 1500rpm。加入大约 0.3 克 CaCl₂溶液(25 %)以降低混合物的粘度并把混合器的转速降低到大约 1000rpm。加入大约 0.2 克 1.5 % 的 Kathon 溶液。将混合物在冰水中骤冷, 同时仍然混合。这时停止碾磨。当混合物温度达到大约

27 °C 时加入另外 0.3 克 25 % 的 CaCl_2 溶液。然后在混合下加入香料。

实施例 V 和 VI

组分	V 重量 %	VI 重量 %
二酯化合物 ⁽¹⁾	30.6	30.6
盐酸	0.018	0.0082
柠檬酸	-	0.005
Liguitint®Blue 651 Dye(1 %)	0.27	0.27
香料 A	1.35	-
香料 B	-	1.35
Tenox®6	0.035	-
Irganox®3125	-	0.035
Kathon®(1.5 %)	0.02	0.02
DC - 2210 抗泡沫剂(10 %)	0.15	0.15
CaCl_2 溶液(15%)	4.33	3.33
去离子水	平衡余量	平衡余量
pH=2.8 - 3.5		

粘度 = 35 - 60cps

(1) 实施例 I 中的二(软牛脂酰氧乙基)二甲基氯化铵

5 实施例 V 和 VI - 方法

上述组合物 V 和 VI 可用下列方法制得:

1. 分别加热与 Tenox®6(或 Irganox®3125)预先混合的二酯化合物以及含有 HCl、柠檬酸(如果使用)和抗泡沫剂的水位到 74 °C (注: 对于组合物 VI, 如果需要柠檬酸可完全替代 HCl);
- 10 2. 在大约 5 - 6 分钟内把二酯化合物预混物加到水位中。在注入过程中, 混合(大约 600 - 1000rpm)并碾磨(大约 8,000rpm, 用一台 IKA Ultra Turrax T - 50 碾磨机)批料。
3. 通过注射, 在接近半途时加入大约 500ppm 的 CaCl_2 。
4. 在约 2 - 7 分钟内, 在预混物注入完成后, 于大约 65 °C - 74 °C 以
- 15 大约 800 - 1000rpm 转速混合下加入 2000ppm CaCl_2 。
5. 在大约 40 °C 于 30 秒内加入香料。
6. 加入染料和 Kathon 并混合大约 30 - 60 秒。冷却批料至大约 21 - 27 °C。

7.往冷却的批料中加入 2500ppm 至 4000ppm 的 CaCl_2 并混合。

比较实施例 VII、VIII 和 IX

比较实施例 VII、VIII 和 IX 的组合物是按照类似实施例 V 的方法制备的，但分别用比较香料 C、D 和 E 来代替香料 A。

5 以下表示本发明香料的益处。五批洗衣负载，每批由约6磅(约2.75公斤)衣物，用大约66克不带香气的Tide®Ultra洗涤剂洗涤，并用大约20加仑(约77.5升)水(硬度约10gr.)漂洗，漂洗水的温度为大约65°F(约18℃)。在漂洗循环开始时，往漂洗液中加入实施例V、VI和比较实施例VII、VIII和IX的组合物，每种组合物加到一批衣服中。然后，衣服用
10 机器干燥大约50分钟(正常设置)或在室温下晾干16小时。通过分析得到的织物表明用实施例V或VI的组合物处理过的衣服比用比较实施例VII、VIII或IX的组合物处理过的衣服保留有远远更多的香料。而且，当在同样条件下储存时，实施例V和VI的组合物比较实施例VII、VIII和IX的组合物具有更好的粘度稳定性。

实施例 X 和 XI

固体粒状组合物

组分	X 重量%	XI 重量%
酯 quat 化合物 ⁽¹⁾	88	85.5
乙氧化的脂肪醇 ⁽²⁾	6	-
椰子胆碱酯氯化物	-	8
香料 A	3.5	-
香料 B	-	4
酒石酸	1	-
柠檬酸	-	0.25
少量组分(抗泡沫剂等)	1	1
电解质	1.5	1.25
	100	100

(1) 实施例 II 中的酯 quat 化合物。

(2) $C_{16} - C_{18}E_{18}$ 、

实施例 X 和 XI - 方法

20 将熔融的酯 quat 化合物与熔融的乙氧化脂肪醇或熔融的椰子胆碱酯

氯化物混合。然后混合掺入其它材料。混合物通过倾入一个金属盘中冷却和固化，然后研磨和过筛。