



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712876 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201080045241. 8
 (22) 申请日 2010. 09. 07
 (30) 优先权数据
 09172405. 4 2009. 10. 07 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012. 04. 06
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2010/063128 2010. 09. 07
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02011/042275 EN 2011. 04. 14
 (73) 专利权人 荷兰联合利华有限公司
 地址 荷兰鹿特丹
 (72) 发明人 C. 博德曼 L. 埃布雷尔
 D. A. R. 琼斯
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 72001
 代理人 韦欣华 杨思捷
 (51) Int. Cl.
 C11D 3/00(2006. 01)
 C11D 3/12(2006. 01)
 (56) 对比文件
 US 5000937 A, 1991. 03. 19, 第 1-2 栏, 权利

要求 .
 EP 0260751 A2, 1988. 03. 23, 第 6 栏 ; 实施例
 1、4.
 WO 9534624 A1, 1995. 05. 25, 第 3、7、12.
 CN 101535555 A, 2009. 09. 16, 实施例 ; 权利
 要求 1-10.
 EP 1075833 A1, 2001. 02. 14, 第 7-9、18 段 ;
 表 1、3.
 DE 10105143 A1, 2002. 08. 08, 第 61-62 段 ;
 权利要求 ; 实施例 .
 CN 101142306 A, 2008. 03. 12, 权利要求
 1-22.

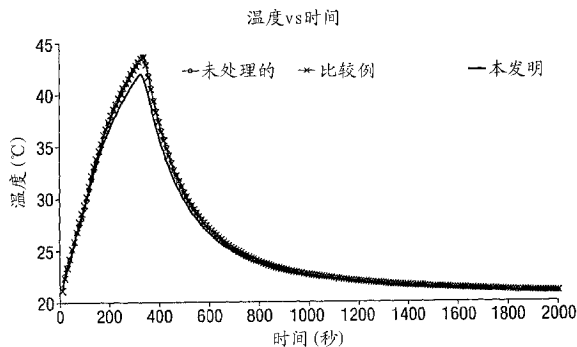
审查员 田丽丽

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称
 织物调理剂

(57) 摘要

使用金属氧化物作为织物调理剂组合物中的成分以使用该组合物处理的织物能够向穿着者提供凉爽感益处, 其中该织物调理剂组合物包含软化活性剂且该金属氧化物具有 1 至 400 纳米的粒度并以总组合物重量的 2.5 至 40 重量 % 的量存在。



1. 使用白色金属氧化物作为漂洗添加的水性织物调理剂组合物中的成分以使该织物调理剂组合物赋予用该组合物处理的织物能够向该处理过织物的穿着者提供凉爽感益处用途,其中该织物调理剂组合物包含软化活性剂且该白色金属氧化物以基于总组合物重量 2.5 至 12 重量%的量存在,该白色金属氧化物为氧化锌,该白色金属氧化物具有 1 至 400 纳米的平均粒度。

2. 如权利要求 1 中所述的用途,其中该金属氧化物具有 60 至 250 纳米的平均粒度。

3. 如权利要求 1 中所述的用途,其中该金属氧化物以基于总组合物重量 5 至 10 重量%的量存在。

4. 如权利要求 1 中所述的用途,其中该软化活性剂是季铵化合物。

5. 如权利要求 4 中所述的用途,其中该季铵化合物是包含单酯、二酯和三酯化合物的分布的酯连接化合物。

6. 如权利要求 5 中所述的用途,其中该酯连接化合物是酯连接的三乙醇胺季铵化合物。

7. 如权利要求 1 中所述的用途,其中该织物软化活性剂以总组合物重量的 2 至 50 重量%的量存在。

织物调理剂

技术领域

[0001] 本发明涉及使用含有白色金属氧化物材料的织物处理组合物向用其处理的织物的穿着者提供凉爽感的用途。

[0002] 背景和现有技术

[0003] 织物和织物制品,如衣服可吸收大量热,特别是在热天和在热气候中,以增加穿着者的热感和不适感。

[0004] 含金属氧化物的洗衣处理组合物是已知的,提供多种益处。

[0005] W02008/058831 (Hindustan Unilever Ltd) 公开了包含织物软化化合物和 5 至 50 重量 % 能响应活化步骤(如紫外线暴露)改变其疏水 / 亲水性质的材料,如氧化锌和氧化钛的织物软化组合物。由此提高水透过该织物的传输性,由此产生更干爽的感觉。

[0006] DE10159000 A1 (Henkel KGaA) 公开了软化剂组合物,其包含用于改进织物可湿性的聚亚烷基二醇二酯、任选其它软化材料和用于改进纤维和 / 或该制剂中其它成分的耐光性的可以是氧化锌或氧化钛的任选紫外线吸收剂。

[0007] DE102004 020015 A1 (Henkel KGaA) 公开了织物护理组合物,其包含用于减轻起毛(fluffing)、起球和折皱的纤维素醚季铵化合物(cellulose ether quats)、任选其它软化材料和用于改进纤维和 / 或该制剂中其它成分的耐光性的可以是氧化锌或氧化钛的任选紫外线吸收剂。

[0008] XP002474825 & JP1 1061652 (JSR Kabushiki Kaisha) 公开了包含聚有机硅氧烷和光催化活性的无机粒子的纤维用工业涂料以赋予纤维耐候性、防沾污性、防霉性和抗菌性。

[0009] 我们现在发现,通过用包含白色金属氧化物材料的组合物处理织物,穿着者感觉更凉爽。这种凉爽感在阳光充足和炎热的时候尤其合意。

[0010] 发明概述

[0011] 在本发明的第一方面中,提供使用白色金属氧化物作为漂洗添加的水性织物调理剂(fabric conditioner) 组合物中的成分以使该织物调理剂组合物能够使得用该组合物处理的织物向该处理过的织物的穿着者提供凉爽感益处的用途,其中该织物调理剂组合物包含软化活性剂且该金属氧化物以总组合物重量的 2.5 至 40 重量 % 的量存在。

[0012] 发明详述

[0013] 金属氧化物材料

[0014] 可以使用任何白色金属氧化物,例如氧化铝、氧化锌和氧化钛。可以使用金属氧化物的混合物和 / 或混合氧化物,例如氧化锌和氧化钛的混合物。

[0015] 该白色金属氧化物优选是过渡金属氧化物,如钪 (III)、钛 (IV)、锌 (II)、钇 (III)、锆 (IV)、铌 (V)、镧 (III)、铈 (IV)、钽 (V) 的氧化物 - 氧化态显示在括号中。氧化钪 (IV) 和氧化锌 (II) 是优选的。

[0016] 该金属氧化物优选以在溶剂,优选水中的细分散体形式使用。该金属氧化物优选以纳米分散体形式添加到织物调理剂基料中,其中金属氧化物粒子具有亚微米粒度。

[0017] 该金属氧化物的平均粒度优选小于 1 微米, 优选 1 至 400 纳米, 更优选 20 至 300 纳米, 最优选 60 至 250 纳米。测量平均粒度的合适的方法是 BET (氮气吸附法), 其用于测定比表面积(平方米 / 克) 并将其换算成平均粒径(APD)。参见例如 Particle Size Characterization of Ultrafine Tungsten Powder, LIAO JIQIAO ;HUANG BAIYUN; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, ISSN 0958-0611, 2001, 第 19 卷, n° 2, 第 89-98 页。

[0018] 该金属氧化物以该组合物总重量的 2.5 至 40 重量%, 优选 4 至 15 重量%, 最优选 5 至 12 重量% 的量存在。特别优选的量是 10 重量%。

[0019] 织物调理剂

[0020] 该调理剂(在本文中也可称作织物软化活性剂) 可以是阳离子型或非离子型的。

[0021] 本发明中所用的织物调理组合物可以是稀的或浓缩的。稀产品通常含有最多大约 8 重量%, 优选 2 至 8 重量% 的软化活性剂, 而浓缩产品可能含有大约 8 至大约 50 重量%, 优选 9 至 25 重量% 活性剂。根据活性剂体系, 活性剂大于大约 25 重量% 的组合物被定义为“超浓缩”并且也意欲被本发明涵盖。该织物调理剂可例如以该组合物的按重量计 0.5% 至 35%, 优选 2% 至 30%, 更优选 5% 至 25%, 最优选 8% 至 20% 的量使用。

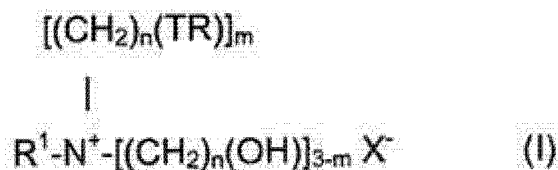
[0022] 用在本发明的漂洗调理剂组合物中的优选软化活性剂是季铵化合物(QAC)。用在本发明的组合物中的优选季铵织物调理剂是所谓的“酯季铵化合物”。

[0023] 特别优选的材料是包含单 -、二 - 和三 - 酯连接组分的混合物的酯连接三乙醇胺 (TEA) 季铵化合物。

[0024] 通常, TEA- 基织物软化化合物包含该化合物的单、二 - 和三 - 酯形式的混合物, 其中二酯连接组分占该织物软化化合物的不大于 70 重量%, 优选为该织物软化化合物的不大于 60%, 例如 55%, 或 45%, 和至少 10% 的单酯连接组分, 例如 11% 单酯。优选的硬化类型的活性剂具有 18 至 22 单 : 58 至 62 二 : 18 至 22 三 ; 例如 20:60:20 的典型单 : 二 : 三酯分布。软 TEA 季铵化合物可具有 25 至 45%, 优选 30 至 40% 单 : 45 至 60%, 优选 50 至 55% 二 : 和 5 至 25%, 优选 10 至 15% 三 ; 例如 40:60:10 的典型单 : 二 : 三酯分布。

[0025] 适用于本发明的第一类季铵化合物(QAC) 由式(I) 表示 :

[0026]



[0027] 其中各 R 独立地选自 C₅₋₃₅ 烷基或烯基 ; R¹ 代表 C₁₋₄ 烷基、C₂₋₄ 烯基或 C₁₋₄ 羟烷基 ; T 通常是 O-CO (即经由其碳原子键合到 R 上的酯基团), 但也可以是 CO-O (即经由其氧原子键合到 R 上的酯基团); n 是选自 1 至 4 的数值 ; m 是选自 1、2 或 3 的数值 ; 且 X⁻ 是阴离子抗衡离子, 如卤素离子或烷基硫酸根, 例如氯离子或甲基硫酸根。式 I 的二酯变体(即 m = 2) 是优选的并通常具有与它们相关的单 - 和三 - 酯类似物。此类材料特别适用于本发明。

[0028] 尤其优选的试剂是富含甲基硫酸三乙醇胺的二酯, 也称作“TEA 酯季铵化合物”的制品。

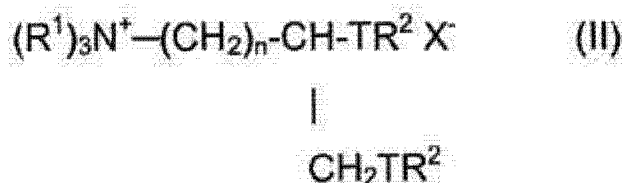
[0029] 商业实例包括来自 Stepan 的 StepanTex™ UL85、来自 Clariant 的 Prapagen™ TQL

和来自 Kao 的 Tetranyl™ AHT-1(两者都是甲基硫酸三乙醇铵的二-[硬化牛油酯])、都来自 Kao 的 AT-1 (甲基硫酸三乙醇铵的二-[牛油酯])和 L5/90 (甲基硫酸三乙醇铵的二-[棕榈酯]),和来自 Witco Corporation 的 Rewoquat™ WE15 (具有衍生自 C₁₀-C₂₀ 和 C₁₆-C₁₈ 不饱和脂肪酸的脂肪酰基残基的甲基硫酸三乙醇铵的二酯)。

[0030] 软季铵活性剂,如 Stepantex VK90、Stepantex VT90、SP88 (来自 Stepan)、Ceca Noramine、Prapagen TQ (来自 Clariant)、Dehyquart AU-57 (来自 Cognis)、Rewoquat WE18 (来自 Degussa)和 Tetranyl L190 P、Tetranyl L190 SP 和 Tetranyl L190 S (都来自 Kao) 也合适。

[0031] 适用于本发明的第二类 QAC 由式 (II) 表示:

[0032]



[0033] 其中各 R¹ 基团独立地选自 C₁₋₄ 烷基、羟烷基或 C₂₋₄ 烯基;且其中各 R² 基团独立地选自 C₈₋₂₈ 烷基或烯基;且其中 n、T 和 X 如上定义。

[0034] 这种第二类的优选材料包括 1,2 双[牛脂酰氧基]-3-三甲基丙烷氯化铵(1,2 bis[tallowyloxy]-3-trimethylammonium propane chloride)、1,2 双[硬化牛脂酰氧基]-3-三甲基丙烷氯化铵、1,2-双[油酰氧基]-3-三甲基丙烷氯化铵和 1,2 双[硬脂酰氧基]-3-三甲基丙烷氯化铵。在 US 4,137,180 (Lever Brothers) 中描述了此类材料。

[0035] 这些材料优选还包含一定量的相应单酯。

[0036] 适用于本发明的第三类 QAC 由式 (III) 表示:

[0037] (R¹)₂-N⁺-[(CH₂)_n-T-R²]₂ X⁻ (III)

[0038] 其中各 R¹ 基团独立地选自 C₁₋₄ 烷基或 C₂₋₄ 烯基;且其中各 R² 基团独立地选自 C₈₋₂₈ 烷基或烯基;且 n、T 和 X 如上定义。这种第三类的优选材料包括双(2-牛脂酰氧基乙基)二甲基氯化铵及其硬化形式。

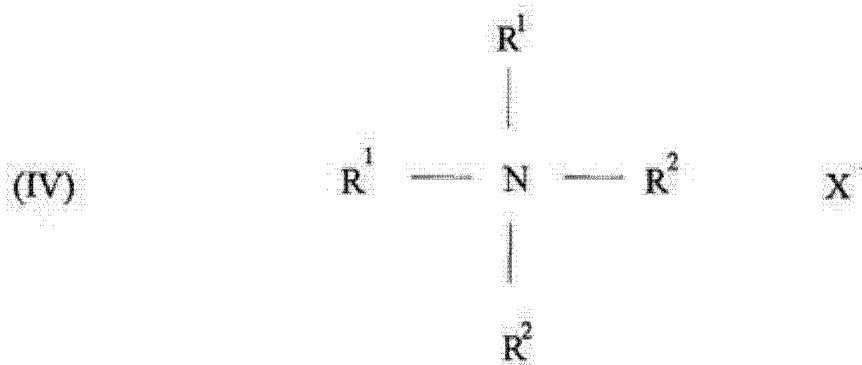
[0039] 该季铵织物调理材料的碘值优选为 0 至 80,更优选 0 至 60,最优选 0 至 45。可以按合适选择碘值。具有 0 至 5,优选 0 至 1 的碘值的尤其饱和材料可用在本发明的组合物中。此类材料被称作“硬化”季铵化合物。

[0040] 碘值的进一步优选范围是 20 至 60,优选 25 至 50,更优选 30 至 45。这种类型的材料是“软”三乙醇胺季铵化合物,优选三乙醇胺二-烷基酯甲基硫酸盐。此类酯连接的三乙醇胺季铵化合物包含不饱和脂肪链。

[0041] 本发明中所用的碘值是指通过如 Anal. Chem., 34, 1136 (1962) Johnson and Shoolery 中所述的 nmr 能谱法测量材料中存在的饱和程度的结果。

[0042] 另一类型的软化化合物是式 (IV) 所示的非酯季铵材料:

[0043]



[0044] 其中各 R^1 基团独立地选自 C_{1-4} 烷基、羟烷基或 C_{2-4} 烯基； R^2 基团独立地选自 C_{8-28} 烷基或烯基，且 X^- 如上定义。

[0045] 油性糖衍生物

[0046] 本发明中所用的组合物可含有非阳离子型软化材料，其优选是油性糖衍生物。油性糖衍生物是环状多元醇（CPE）或还原糖类（RSE）的液体或软固体衍生物，所述衍生物通过酯化或醚化所述多元醇或所述糖类中的 35 至 100% 的羟基而生成。该衍生物具有独立连接到 C_8 - C_{22} 烷基或烯基链上的两个或更多个酯或醚基团。

[0047] 有利地，该 CPE 或 RSE 在 20°C 下没有任何显著结晶性质。相反，其优选在 20°C 下为如本文定义的液态或软固态。

[0048] 适用于本发明的该液态或软固态（如下文定义）CPE 或 RSE 通过用使得 CPE 或 RSE 为所需液态或软固态的基团酯化或醚化起始环状多元醇或还原糖类的 35 至 100% 的羟基而生成。这些基团通常含有不饱和部分（unsaturation）、支化或混合链长。

[0049] 通常，该 CPE 或 RSE 具有 3 个或更多个，例如 3 至 8 个，尤其是 3 至 5 个酯或醚基团或其混合物。CPE 或 RSE 的两个或更多个酯或醚基团优选彼此独立地连接到 C_8 至 C_{22} 烷基或烯基链上。该 C_8 至 C_{22} 烷基或烯基可以是支化或直链碳链。

[0050] 优选 35 至 85% 的羟基，最优选 40-80%，再更优选 45-75%，如 45-70% 被酯化或醚化。

[0051] 该 CPE 或 RSE 优选含有至少 35% 三酯或更高级酯，例如至少 40%。

[0052] 该 CPE 或 RSE 具有至少一个独立连接到具有至少一个不饱和键的酯或醚基团上的链。这提供使该 CPE 或 RSE 为液态或软固态的成本有效的方式。衍生自例如菜籽油、棉籽油、大豆油、油酸、牛脂、棕榈油酸、亚油酸、芥酸或不饱和植物脂肪酸的其它来源的主要不饱和的脂肪链优选连接到该酯 / 醚基团上。

[0053] 这些链在下文中被称作（CPE 或 RSE 的）酯或醚链。

[0054] CPE 或 RSE 的酯或醚链优选是主要不饱和的。优选的 CPE 或 RSE 包括蔗糖四牛脂酸酯、蔗糖四菜籽酸酯（sucrose tetraoleate）、蔗糖四油酸酯、大豆油或棉籽油的蔗糖四酯、纤维二糖四油酸酯、蔗糖三油酸酯、蔗糖菜籽酸酯（sucrose trioleate）、蔗糖五油酸酯、蔗糖五菜籽酸酯、蔗糖六油酸酯、蔗糖六菜籽酸酯、大豆油或棉籽油的蔗糖三酯、五酯和六酯、葡萄糖三油酸酯（glucose trioleate）、葡萄糖四油酸酯、木糖三油酸酯、或具有主要不饱和的脂肪酸链的任何混合物的蔗糖四酯、三酯、五酯或六酯。最优选的 CPE 或 RSE 是具有单不饱和脂肪酸链的那些，即其中已通过部分氢化除去任何多不饱和部分（polyunsaturation）。但是，可以使用一些基于多不饱和脂肪酸链的 CPE 或 RSE，例如蔗糖四亚油酸酯，只要已通过部分氢化除去大部分的多不饱和部分。

[0055] 最优选的液体 CPE 或 RSE 是上述任何一种,但已通过部分氢化除去多不饱和部分的。

[0056] 优选 40% 或更多的脂肪酸链含有不饱和键,更优选 50% 或更多,最优选 60% 或更多。在大多数情况下,65% 至 100%,例如 65% 至 95% 含有不饱和键。

[0057] CPE 优选用于本发明。肌醇是环状多元醇的优选实例。肌醇衍生物尤其优选。

[0058] 在本发明中,术语环状多元醇包括所有形式的糖类。实际上,糖类尤其优选用于本发明。衍生出 CPE 或 RSE 用的优选糖类的实例是单糖和二糖。

[0059] 单糖的实例包括木糖、阿拉伯糖、半乳糖、果糖、山梨糖和葡萄糖。葡萄糖尤其优选。二糖的实例包括麦芽糖、乳糖、纤维二糖和蔗糖。蔗糖尤其优选。还原糖类的实例是山梨糖醇酐。

[0060] 该液体或软固体 CPE 可通过本领域技术人员公知的各种方法制备。这些方法包括用酰基氯将环状多元醇或还原糖类酰化;环状多元醇或还原糖类脂肪酸酯的使用各种催化剂的酯交换;用酸酐将环状多元醇或还原糖类酰化,和用脂肪酸将环状多元醇或还原糖类酰化。参见例如 US 4 386 213 和 AU 14416/88 (都是 P&G)。

[0061] 该 CPE 或 RSE 优选具有 3 个或多个,优选 4 个或多个酯或醚基团。如果 CPE 是二糖,该二糖优选具有 3 个或多个酯或醚基团。特别优选的 CPE 是酯化程度为 3 至 5 的酯,包括蔗糖三酯、四酯和五酯。

[0062] 在环状多元醇是还原糖时,如果该 CPE 的各环具有一个醚或酯基团(优选在 C₁ 位置),则是有利的。此类化合物的合适的实例包括甲基葡萄糖衍生物。

[0063] 合适的 CPE 的实例包括烷基(聚)葡糖苷的酯,特别是聚合度为 1 至 2 的烷基葡糖苷酯。

[0064] 该 CPE 或 RSE 中不饱和(和如果存在,饱和)链的长度为 C₈-C₂₂,优选 C₁₂-C₂₂。可以包括一个或多个 C₁-C₈ 链,但这些较不优选。

[0065] 适用于本发明的液体或软固体 CPE 或 RSE 的特征是具有通过 T₂ 弛豫时间 NMR 测得的在 20°C 下 50:50 至 0:100,优选 43:57 至 0:100,最优选 40:60 至 0:100,如 20:80 至 0:100 的固:液比的材料。T₂ NMR 弛豫时间常用于表征软固体产品,如脂肪和人造黄油中的固:液比。对本发明而言,具有 T₂ 小于 100 微秒的信号的任何组分被视为固体组分,T₂ ≥ 100 微秒的任何组分被视为液体组分。

[0066] 对 CPE 和 RSE 而言,前缀(例如四和五)仅是指平均酯化程度。该化合物作为从单酯到完全酯化的酯的材料混合物存在。在本文中使用的平均酯化程度限定 CPE 和 RSE。

[0067] 该 CPE 或 RSE 的 HLB 通常为 1 至 3。

[0068] 当存在时,该 CPE 或 RSE 优选以该组合物总重量的 0.5-50 重量%,更优选 1-30 重量%,如 2-25%,例如 2-20% 的量存在于该组合物中。

[0069] 用在本发明的组合物中的 CPE 和 RSE 包括蔗糖四油酸酯、蔗糖五芥酸酯、蔗糖四芥酸酯和蔗糖五油酸酯。

[0070] 助软化剂和脂肪络合剂

[0071] 可以使用助软化剂。在使用时,它们通常以该组合物总重量的 0.1 至 20%,特别是 0.5 至 10% 存在。优选的助软化剂包括脂肪酸酯(fatty ester)和脂肪 N-氧化物。可用的脂肪酸酯包括脂肪酸单酯如单硬脂酸甘油酯,脂肪糖酯,如 WO 01/46361 (Unilever) 中公

开的那些。

[0072] 本发明中所用的组合物可包含脂肪络合剂。

[0073] 尤其合适的脂肪络合剂包括脂肪醇和脂肪酸。其中脂肪醇最优选。

[0074] 不受制于理论,但据信,该脂肪络合材料通过与织物调理剂材料的单酯组分络合来改进该组合物的粘性状况,由此提供具有相对较高的二酯和三酯连接组分的含量的组合物。该二酯和三酯连接组分更稳定并且不像单酯组分那样有害地影响初始粘度。

[0075] 也据信,包含基于 TEA 的季铵材料的组合物中存在的单酯连接组分的较高含量可通过耗散絮凝(depletion flocculation)使该组合物失稳定。通过使用该脂肪络合材料与单酯连接组分络合,显著降低耗散絮凝。

[0076] 换言之,在如本发明所要求的提高的含量下的脂肪络合剂“中和”该季铵材料的单酯连接组分。由单酯和脂肪醇的这种原位二酯生成也改进该组合物的软化。

[0077] 优选的脂肪酸包括硬化牛脂脂肪酸(可以以商品名 Pristerene™ 获自 Uniqema)。优选的脂肪醇包括硬化牛脂醇(可以以商品名 Stenol™ 和 Hydrenol™ 获自 Cognis 和以商品名 Laurex™ CS 获自 Albright and Wilson)。

[0078] 该脂肪络合剂优选以该组合物总重量的大于 0.3 至 5 重量%的量存在。更优选地,该脂肪组分以 0.4 至 4% 的量存在。季铵织物软化材料的单酯组分与脂肪络合剂的重量比优选为 5:1 至 1:5,更优选 4:1 至 1:4,最优选 3:1 至 1:3,例如 2:1 至 1:2。

[0079] 非离子型表面活性剂

[0080] 本发明中所用的组合物可进一步包含非离子型表面活性剂。这些通常可用于稳定该组合物。这些特别适合包含硬化季铵化合物的组合物。

[0081] 合适的非离子型表面活性剂包括环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与脂肪醇、脂肪酸和脂肪胺的加成产物。可以使用下述特定类型的任何烷氧基化材料作为非离子型表面活性剂。

[0082] 合适的表面活性剂是下列通式的基本水溶性表面活性剂:

[0083] $R-Y-(C_2H_4O)_z-CH_2-CH_2-OH$

[0084] 其中 R 选自伯、仲和支链烷基和 / 或酰基烷基;伯、仲和支链烯基;和伯、仲和支链烯基取代的酚式烷基;该烷基具有 8 至大约 25,优选 10 至 20,例如 14 至 18 个碳原子的链长。

[0085] 在乙氧基化的非离子型表面活性剂的通式中,Y 通常是:

[0086] $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 或 $-C(O)N(R)R-$

[0087] 其中 R 具有上文给出的含义或可以是氢;且 Z 是至少大约 8,优选至少大约 10 或 11。

[0088] 该非离子型表面活性剂优选具有大约 7 至大约 20,更优选 10 至 18,例如 12 至 16 的 HLB。基于椰油链和 20 个 EO 基团的 Genapol™ C200 (Clariant) 是合适的非离子型表面活性剂的实例。

[0089] 如果存在,该非离子型表面活性剂以该组合物总重量的 0.01 至 10%,更优选 0.1 至 5 重量%的量存在。

[0090] 遮蔽染料

[0091] 可以使用任选遮蔽染料。优选染料是紫色或蓝色的。下面论述合适和优选类型的染料。此外,不饱和季铵化合物发生一定程度的紫外光和 / 或过渡金属离子催化的自由基

自氧化,伴随着织物黄化的危险。遮蔽染料的存在也降低来自这种来源的黄化危险。

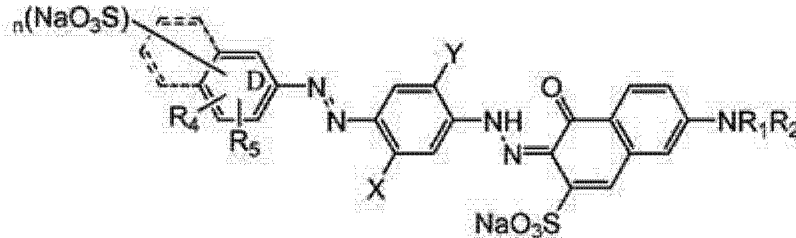
[0092] 直接染料

[0093] 直接染料(或称作直染染料(substantive dyes))是对纤维具有亲合力并被直接吸收的那类水溶性染料。直接紫和直接蓝染料是优选的。

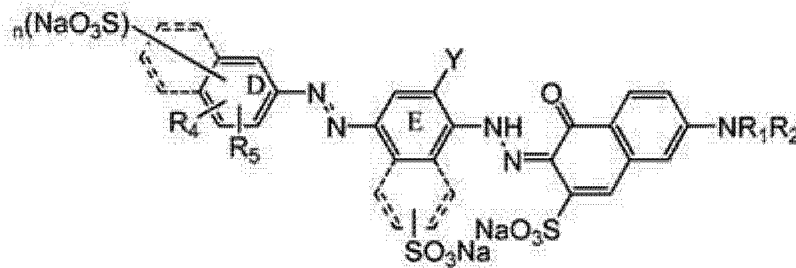
[0094] 优选使用双-偶氮或三-偶氮染料。

[0095] 直接染料最优选是具有下列结构的直接紫:

[0096]



或



[0097] 其中:

[0098] 环 D 和 E 可以如所示独立地为萘基或苯基;

[0099] R₁ 选自:氢和 C1-C4-烷基,优选氢;

[0100] R₂ 选自:氢、C1-C4-烷基、取代或未取代的苯基和取代或未取代的萘基,优选苯基;

[0101] R₃ 和 R₄ 独立地选自:氢和 C1-C4-烷基,优选氢或甲基;

[0102] X 和 Y 独立地选自:氢、C1-C4-烷基和 C1-C4-烷氧基;该染料优选具有 X= 甲基;Y = 甲氧基且 n 为 0、1 或 2,优选 1 或 2。

[0103] 优选染料是直接紫 7、直接紫 9、直接紫 11、直接紫 26、直接紫 31、直接紫 35、直接紫 40、直接紫 41、直接紫 51 和直接紫 99。可以使用含双-偶氮铜的染料,如直接紫 66。

[0104] 联苯胺(benzidine)基染料较不优选。

[0105] 直接染料优选以该制剂的 0.00001 重量%至 0.0010 重量%存在。

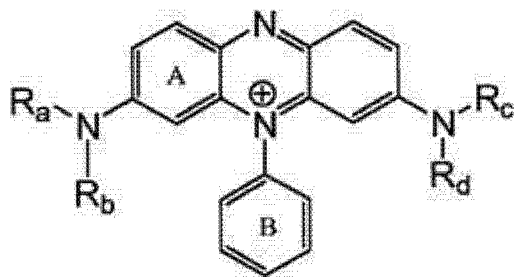
[0106] 在另一实施方案中,该直接染料可以如 W02006/024612 中所述共价连接到光漂白剂上。

[0107] 酸性染料

[0108] 棉直接酸性染料有益于含棉服装。优选的染料和染料混合物是蓝色或紫色的。优选的酸性染料是:

[0109] (i) 吡嗪染料,其中该染料具有下列核心结构:

[0110]



[0111] 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 选自 :H、支化或直链 C1 至 C7- 烷基链、苄基、苯基和萘基 ;

[0112] 该染料被至少一个 SO_3^- 或 $-COO^-$ 基团取代 ;

[0113] B 环不含带负电荷的基团或其盐 ;

[0114] 且 A 环可进一步被取代以形成萘基 ;

[0115] 该染料任选被选自 :胺、甲基、乙基、羟基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、Cl、Br、I、F 和 NO_2 的基团取代。

[0116] 优选的吡嗪染料是 :酸性蓝 98、酸性紫 50 和酸性蓝 59, 更优选为酸性紫 50 和酸性蓝 98。

[0117] 其它优选的非吡嗪酸性染料是酸性紫 17、酸性黑 1 和酸性蓝 29。

[0118] 酸性染料优选以该制剂的 0.0005 重量 % 至 0.01 重量 % 存在。

[0119] 疏水染料

[0120] 本发明中所用的组合物可包含一种或多种疏水染料, 其选自苯并二咪喃、次甲基、三苯甲烷、萘二甲酰亚胺、吡唑、萘醌、蒽醌和单偶氮或二偶氮染料发色团。疏水染料是不含任何带电的水增溶基团的染料。疏水染料可选自分散和溶剂染料。蓝色和紫色蒽醌和单偶氮染料是优选的。

[0121] 优选的染料包括溶剂紫 13、分散紫 27、分散紫 26、分散紫 28、分散紫 63 和分散紫 77。

[0122] 疏水染料优选以该制剂的 0.0001 重量 % 至 0.005 重量 % 存在。

[0123] 碱性染料

[0124] 碱性染料是带有净正电荷的有机染料。它们沉积到棉上。它们特别可用在含有主要阳离子型表面活性剂的组合物中。染料可选自 Colour Index International 中列举的碱性紫和碱性蓝染料。

[0125] 优选实例包括三芳基甲烷碱性染料、甲烷碱性染料、蒽醌碱性染料、碱性蓝 16、碱性蓝 65、碱性蓝 66、碱性蓝 67、碱性蓝 71、碱性蓝 159、碱性紫 19、碱性紫 35、碱性紫 38、碱性紫 48 ;碱性蓝 3、碱性蓝 75、碱性蓝 95、碱性蓝 122、碱性蓝 124、碱性蓝 141。

[0126] 活性染料

[0127] 活性染料是含有能与纤维素反应并用共价键将该染料连接到纤维素上的有机基团的染料。它们沉积到棉上。

[0128] 该反应性基团优选水解, 或该染料的反应性基团已与有机物类, 如聚合物反应以将该染料连接到这种物类上。染料可选自 Colour Index International 中列举的活性紫和活性蓝染料。

[0129] 优选实例包括活性蓝 19、活性蓝 163、活性蓝 182 和活性蓝 96。

[0130] 染料共轭物

[0131] 通过使直接染料、酸性染料或碱性染料经由物理力结合到聚合物或粒子上,形成染料共轭物。

[0132] 根据聚合物或粒子的选择,它们沉积在棉或合成物上。在 W02006/055787 中给出描述。它们不优选。

[0133] 特别优选的染料是:直接紫 7、直接紫 9、直接紫 11、直接紫 26、直接紫 31、直接紫 35、直接紫 40、直接紫 41、直接紫 51、直接紫 99、酸性蓝 98、酸性紫 50、酸性蓝 59、酸性紫 17、酸性黑 1、酸性蓝 29、溶剂紫 13、分散紫 27、分散紫 26、分散紫 28、分散紫 63、分散紫 77 及其混合物。

[0134] 芳香剂

[0135] 如果需要,本发明中所用的组合物可包含一种或多种芳香剂。芳香剂优选以该组合物总重量的 0.01 至 10 重量%,更优选 0.05 至 5 重量%,再更优选 0.1 至 4.0%,最优选 0.15 至 4.0 重量%的量存在。

[0136] 该芳香剂的可用组分包括天然和合成来源的材料。它们包括单化合物和混合物。此类组分的具体实例可见于现有文献,例如 Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947, M. B. Jacobs 著, Van Nostrand 编辑;或 Perfume and Flavor Chemicals, S. Arctander 1969, Montclair, N. J. (USA)。这些物质是加香、调味和/或增香消费品,即赋予传统加香或调味的消费品气味和/或香味或味道,或改变所述消费品的气味和/或味道的领域的技术人员公知的。

[0137] 在本文中芳香剂不仅是指完全配制好的产品香料,还指该香料的所选组分,特别是易损失的那些,如所谓的“头香(top notes)”。

[0138] Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2): 80 [1955]) 定义了头香。公知的头香的实例包括柠檬油、芳樟醇、乙酸芳樟酯、薰衣草、二氢月桂烯醇(dihydromyrcenol)、玫瑰醚和顺式-3-己醇。头香通常占芳香剂组合物的 15-25 重量%,在含有提高含量的头香的本发明的那些实施方案中,预计至少 20 重量%存在于包囊内。

[0139] 一些或所有芳香剂或香料前体(pro-fragrance)可以包囊,有利地包囊的典型芳香剂组分包括具有相对较低沸点的那些,优选为沸点小于 300,优选 100-250°C 的那些和可产生此类组分的香料前体。

[0140] 包囊具有低 Clog P (即分配到水中的那些),优选具有小于 3.0 的 Clog P 的芳香剂组分也是有利的。具有相对较低沸点和相对较低 Clog P 的这些材料被称作“延时释放的(delayed blooming)”芳香剂成分并包括下列材料:

[0141] 己酸烯丙酯、乙酸戊酯、丙酸戊酯、茴香醛、苯甲醚、苯甲醛、乙酸苄酯、苄基丙酮、苄基醇、甲酸苄酯、异戊酸苄酯、丙酸苄酯、 β γ 己烯醇、樟脑胶、左旋香芹酮、d-香芹酮、肉桂醇、甲酸肉桂酯、顺式-茉莉酮、顺式-3-乙酸己烯酯、枯茗醇、女贞醛(Cyclal C)、二甲基苄基甲醇、乙酸二甲基苄基原酯、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙基戊酮、苯甲酸乙酯、丁酸乙酯、乙基己基酮、乙酸乙基苄基酯、桉叶醇、丁香酚、乙酸苧基酯、乙酸三环癸烯酯(Flor Acetate)、丙酸三环癸烯酯(Frutene)、香叶醇、己烯醇、乙酸己烯酯、乙酸己酯、甲酸己酯、龙葵醇(Hydratropic Alcohol)、羟基香茅醛、茛满酮、异戊醇、异薄荷酮、乙酸异薄荷酮酯

(Isopulegyl Acetate)、异喹啉酮、女贞醛、芳樟醇、芳樟醇氧化物、甲酸芳樟酯、薄荷酮、甲基苯乙酮(Menthyl Acetphenone)、甲基戊基酮、邻氨基苯甲酸甲酯、苯甲酸甲酯、乙酸甲基苄酯、甲基丁香酚、甲基庚烯酮、甲基庚炔碳酸酯、甲基庚基酮、甲基己基酮、乙酸甲基苯基原酯、水杨酸甲酯、邻氨基苯甲酸甲基-N-甲酯、橙花醇、辛内酯、辛醇、对甲酚、对甲酚甲基醚、对甲氧基苯乙酮、对甲基苯乙酮、苯氧基乙醇、苯基乙醛、乙酸苯基乙酯、苯基乙醇、苯基乙基二甲基甲醇、乙酸异戊二烯酯(Prenyl Acetate)、硼酸丙酯、长叶薄荷酮、玫瑰醚、黄樟素、4-萜品烯醇、 α -萜品烯醇和/或锰红柱石(Viridine)。

[0142] 优选未包裹芳香剂成分是 ClogP 高于 3 的那些疏水芳香剂组分。本文所用的术语“ClogP”是指辛醇/水分配系数(P)的以 10 为底数的对数。PRM 的辛醇/水分配系数是其在辛醇和水中的平衡浓度之间的比率。考虑到这一度量是 PRM 在非极性溶剂(辛醇)中的平衡浓度与其在极性溶剂(水)中的浓度的比率, ClogP 也是材料的疏水性的度量 -ClogP 值越高, 该材料越疏水。容易由可获自 Daylight Chemical Information Systems Inc., Irvine Calif., USA 的名为“CLOGP”的程序计算 ClogP 值。在美国专利 No. 5, 578, 563 中更详细描述辛醇/水分配系数。

[0143] ClogP 高于 3 的芳香剂组分包含: 龙涎酮(Iso E super)、香茅醇、肉桂酸乙酯、白檀醇(bangalol)、2, 4, 6-三甲基苯甲醛、己基肉桂醛、2, 6-二甲基-2-庚醇、二异丁基甲醇、水杨酸乙酯、异丁酸苯乙酯、乙基己基酮、丙基戊基酮、二丁基酮、庚基甲基酮、4, 5-二氢甲苯、辛醛、柠檬醛、香叶醛、苯甲酸异丙酯、环己烷丙酸、龙脑烯醛、辛酸、辛醇、枯茗醛、1-乙基-4-硝基苯、甲酸庚酯、4-异丙基苯酚、2-异丙基苯酚、3-异丙基苯酚、烯丙基二硫化物、4-甲基-1-苯基-2-戊酮、2-丙基呋喃、己酸烯丙酯、苯乙烯、异丁香基甲基醚、茛、辛二酸二乙酯、L-薄荷酮、外消旋薄荷酮、异丁酸对甲苯酯、丁酸丁酯、己酸乙酯、戊酸丙酯、丙酸正戊酯、乙酸己酯、庚酸甲酯、反式-3, 3, 5-三甲基环己醇、3, 3, 5-三甲基环己醇、对茴香酸乙酯、2-乙基-1-己醇、异丁酸苄酯、2, 5-二甲基噻吩、2-丁烯酸异丁酯、辛基腈、 γ -壬内酯、橙花醇、反式-香叶醇、1-乙烯基庚醇、桉叶醇、4-萜品醇、二氢香芹醇、2-甲氧基苯甲酸乙酯、环己甲酸乙酯、2-乙基己醛、乙基戊基甲醇、2-辛醇、2-辛醇、甲基苯基缩水甘油酸乙酯、二异丁基酮、香豆酮、异戊酸丙酯、丁酸异丁酯、丙酸异戊酯、乙酸 2-乙基丁基酯、6-甲基-四氢喹啉、丁香基甲基醚、二氢肉桂酸乙酯、3, 5-二甲氧基甲苯、甲苯、苯甲酸乙酯、正丁苯酮(n-Butyrophenone)、 α -萜品醇、2-甲基苯甲酸甲酯、4-甲基苯甲酸甲酯、3, 甲基苯甲酸甲酯(Methyl 3, methylbenzoate)、正丁酸仲丁酯、1, 4-桉油素、葑醇、马鞭草醇(Pinanol)、顺式-2-马鞭草醇、2, 4-二甲基苯乙酮、异丁香酚、黄樟素、2-辛炔酸甲酯、邻甲基苯甲醚、对甲苯基甲基醚、邻氨基苯甲酸乙酯、芳樟醇、丁酸苯酯、二丁酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二乙酯、苯基硫醇、枯醇、间甲基喹啉、6-甲基喹啉、对甲基喹啉、2-乙基苯甲醛、4-乙基苯甲醛、邻乙基苯酚、对乙基苯酚、间乙基苯酚、(+)-长叶薄荷酮、2, 4-二甲基苯甲醛、苯甲醛(Isoxylaldehyde)、山梨酸乙酯、丙酸苄酯、乙酸 1, 3-二甲基丁基酯、异丁酸异丁酯、2, 6-二甲苯酚、2, 4-二甲苯酚、2, 5-二甲苯酚、3, 5-二甲苯酚、肉桂酸甲酯、己基甲基醚、苄基乙基醚、水杨酸甲酯、丁基丙基酮、乙基戊基酮、己基甲基酮、2, 3-二甲苯酚、3, 4-二甲苯酚、环十五内酯(Cyclopentadenanolide)和苯基乙基 2 苯基乙酸酯 2。

[0144] 制剂中常存在多种芳香剂组分。在本发明中所用的组合物中, 设想在芳香剂中存在四种或更多种, 优选五种或更多种, 更优选六种或更多种, 或甚至七种或更多种选自上文

给出的延时释放芳香剂名单和 / 或 Clog P 高于 3 的芳香剂组分名单的不同芳香剂组分。

[0145] 可用于本发明的另一组芳香剂是所谓的“芳香疗法”材料。这些包括也用于香水的许多组分,包括香精油的组分,如鼠尾草、桉树、天竺葵、薰衣草、肉豆蔻提取物、橙花油、肉豆蔻、留兰香、香堇菜叶和缬草。

[0146] 其它任选成分

[0147] 本发明中所用的组合物可含有一种或多种其它成分。此类成分包括其它防腐剂(例如杀菌剂)、pH 缓冲剂、芳香剂载体、水溶助长剂、防再沉积剂、去污剂、聚合电解质、防收缩剂、防皱剂、抗氧化剂、防晒剂、防腐蚀剂、悬垂剂(drape imparting agent)、抗静电剂、熨烫助剂、珠光剂和 / 或遮光剂、天然油 / 提取物、加工助剂,例如电解质、卫生试剂,例如杀菌剂和杀真菌剂、增稠剂和皮肤增益剂。

[0148] 产品形式

[0149] 本发明中所用的组合物是水性漂洗添加的软化组合物。

[0150] 该组合物通常具有大约 2.5 至 6, 优选大约 2.5 至 4.5, 最优选大约 2.5 至 2.8 的 pH。本发明中所用的组合物还可含有 pH 改进剂,如盐酸或乳酸。

[0151] 本发明中所用的组合物可以是要在使用前在溶剂,包括水中稀释的浓缩物。该组合物也可以是即用型(in-use)组合物。该组合物优选作为包含水相的即用型液体提供。该水相可包含水溶性物类,如矿盐或短链(C₁₋₄)醇。

[0152] 该组合物优选在家用洗衣操作的漂洗周期中,其中其可以以未稀释态直接添加到洗衣机中,例如通过分配盒,或对顶开式洗衣机而言,直接添加到转筒中。或者,其可以在使用前稀释。该组合物也可用于家庭手洗洗衣操作。本发明的组合物也可用于工业洗衣操作,例如作为在出售给消费者前软化新衣物用的整理剂。

[0153] 本发明的组合物的制备

[0154] 通常可通过将包含该织物软化活性剂的熔体与水相合并来制造本发明中所用的组合物。其它组分可以与水相合并或可以在该熔体与水相合并后,后计量加入到该组合物中。

实施例

[0155] 现在通过下列非限制性实施例例示本发明的实施方案。进一步修改是本领域技术人员显而易见的。

[0156] 本发明的实施例由数字表示。对比例由字母表示。

[0157] 除非另行指明,组分的量以该组合物总重量的百分比表示。

[0158] 实施例 1 :- 组合物 1 和对比例 A 的制备

[0159] 制备含有 10 重量 % 的量的氧化锌的用于本发明的织物调理剂组合物。

[0160] 使用相同方法制备对比织物调理剂产品,其不含金属氧化物。

[0161] 使用下列方法制备这两种组合物 :-

[0162] 1. 将水加热至大约 50°C。

[0163] 2. 随后添加酸并将该混合物充分混合。

[0164] 3. 随后加入次要成分(防沫剂、盐(CaCl₂)和防腐剂)。

[0165] 4. 软化活性剂和脂肪醇一起在 55°C 下熔融以形成共熔体。

- [0166] 5. 随后将该共熔体添加到加热的水中。
- [0167] 6. 随后将所得产物混合 1 批次体积(在 4 千克规模下使用 580 毫升/分钟的流速)。
- [0168] 7. 将该产物冷却至 30°C 并加入芳香剂和氧化锌。
- [0169] 8. 随后将该组合物混合 1 批次体积(在 4 千克规模下使用 580 毫升/分钟的流速)。
- [0170] 所得组合物显示在下表 1 中。
- [0171] 表 1 :液体织物软化剂 1 和 A 的组成

[0172]

| 成分(重量 %) | 1 | A |
|--------------------|-------|-------|
| 软化活性剂 ¹ | 11.62 | 11.62 |
| 牛脂醇 ² | 0.38 | 0.38 |
| 螯合剂 ³ | 0.005 | 0.005 |
| 酸 ⁴ | 0.01 | 0.01 |
| 芳香剂 | 2 | 2 |
| ZnO ⁵ | 10 | - |
| 次要物(防沫剂,盐 & 防腐剂) | 0.02 | 0.02 |
| 水 | 至 100 | 至 100 |

[0173] ¹ Stepantex SP90 (来自 Stepan)

[0174] ² Stenol 1618L (来自 Cognis)

[0175] ³ Dequest 2010

[0176] ⁴ 22% HCl

[0177] ⁵ NanoShield ZN-2000, 来自 Alfa Aesar。平均粒度为 60nm (通过 BET N₂ 吸附测得)。

[0178] 实施例 2 :- 组合物 1 和对比例 A 的使用对透过织物的传热性的作用

[0179] 如下评估组合物 1 和对比例 A 的使用对透过织物的传热性的作用：

[0180] 使用模拟家用洗衣机洗涤的下列方法将受试组合物(1 或 A)施加到 100% 针织棉上 :-

[0181] 1. 在含有组合物 1 或对比例 A (0.2 克) 的水(100 毫升)中处理棉织物(10 克)。

[0182] 2. 随后在 SDL Atlas Rotowash 洗碗机(pot washer)中在 20°C 下处理该织物和洗液 10 分钟。

[0183] 3. 随后将该织物在 Creda Debonair Autopump 旋转式干燥机中旋转 30 秒并使其在空气中干燥。

[0184] 使用 IR 加热灯(Interhatch 470IR-456, 250 瓦)和连接到表面安装的 K 型热电偶上的数据记录温度记录器(Fluke 189 true RMS 万用表)测定传热。

[0185] 将热电偶连接至织物下侧(“未暴露表面”)以便能实现上侧(“暴露表面”)上的温度测量。使用灯从 52 厘米距离照射上侧织物 5 分钟。每 10 秒测量未暴露表面的温度直至进行至少 200 次测量。在控制至 20°C 和 65 % RH 的空调实验室中进行测量。

[0186] 结果显示在表 1 (未暴露表面的最大温度)和图 1 和 2 (温度分布 vs. 时间)中。

[0187] 表 1 :未暴露织物表面处的最大温度(大约 5 分钟后)

[0188]

| 组合物 | 温度 |
|-----|--------|
| A | 43.618 |
| 1 | 41.995 |

[0189] 从表 1 中可以看出,对根据本发明处理的织物而言,在未暴露织物表面处达到的最大温度低于用标准织物调理剂组合物处理的织物。

[0190] 从图 1 和 2 中看出,根据本发明的处理在整个试验期间显著降低未暴露织物表面处的温度。

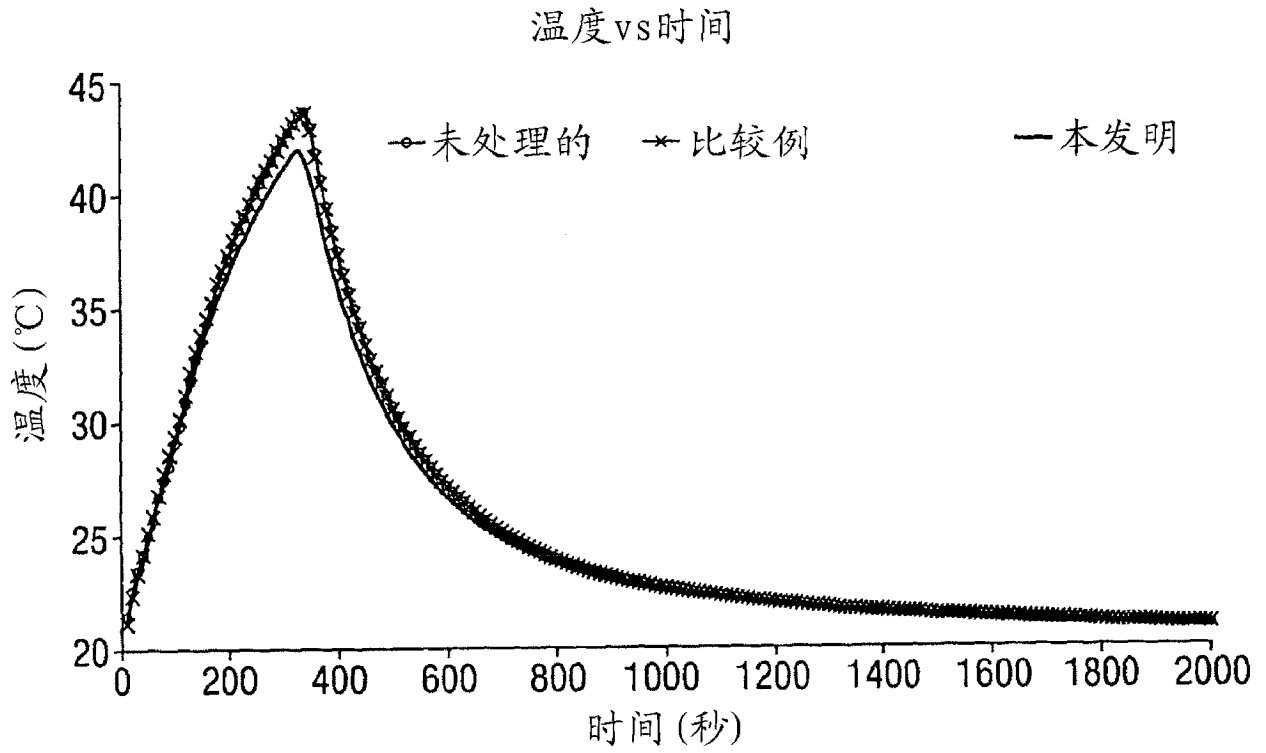


图 1

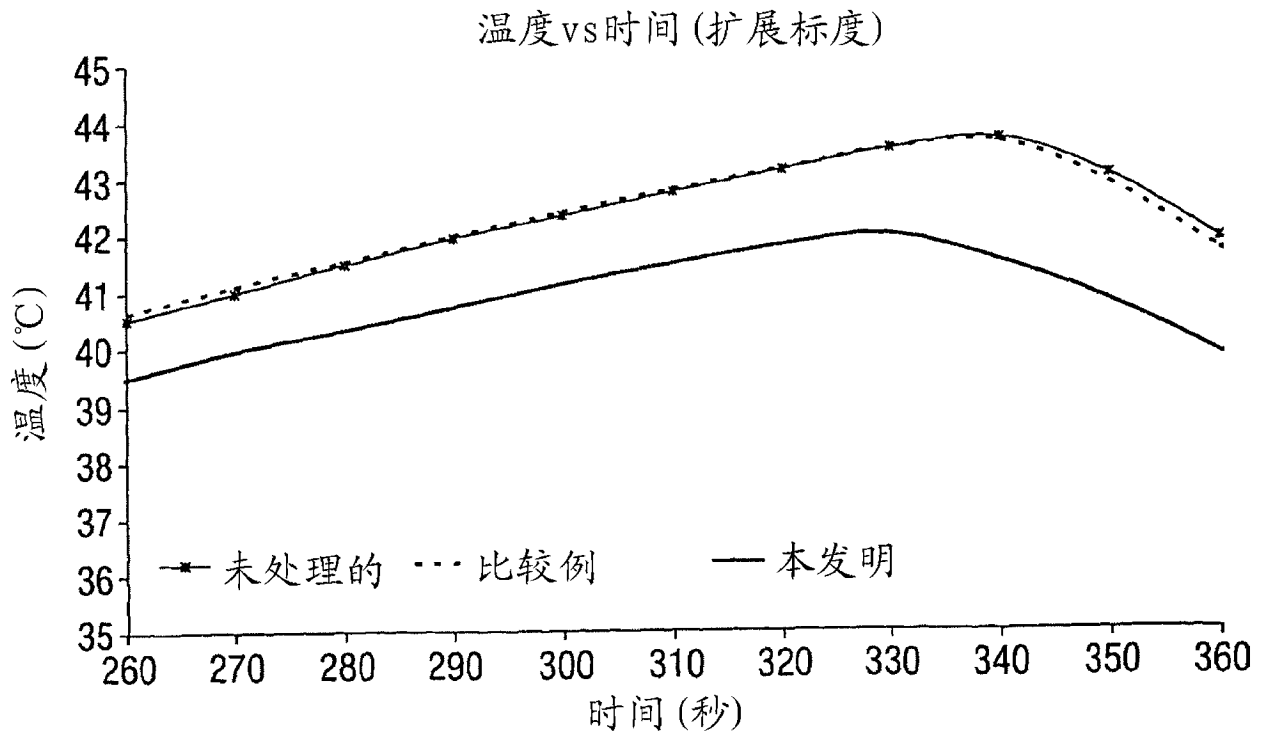


图 2