

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94191846.7

[43]公开日 1996年4月24日

[51]Int.Cl⁶

C11D 3/00

[22]申请日 94.2.23

[30]优先权

[32]93.3.1 [33]US[31]08 / 024,541

[32]93.10.25[33]US[31]08 / 142,739

[86]国际申请 PCT / US94 / 01936 94.2.23

[87]国际公布 WO94 / 20597 英 94.9.15

[85]进入国家阶段日期 95.10.20

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 E·H·瓦尔 D·R·贝肯

E·S·贝克 J·F·波迪

M·E·伯恩斯 H·J·M·登迈尔

C·A·亨斯利 R·默梅斯坦

J·C·塞弗恩斯 小·J·H·肖

M·P·西克洛斯基 A·M·福格尔

J·W·沃特森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

C11D 1/62 C11D 1/645

C11D 1/835 C11D 10/04

C11D 11/00

权利要求书 9 页 说明书 44 页 附图页数 0 页

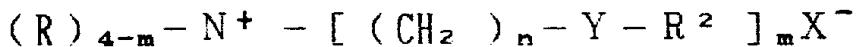
[54]发明名称 浓的可生物降解季铵织物柔软剂组合物
和含有中等碘值不饱和脂肪酸链的化合
物

[57]摘要

本发明涉及软化化合物，稳定、均质、较好浓的含水液体和固体纺织品处理组合物，和用于制作所述组合物的中间组合物和/或工艺。本发明的组合物含有双酯季铵化合物，其中脂肪酰基基团的碘值大于约 5 至小于约 100，当碘值小于约 25 时顺/反异构体重量比大于约 30 / 70，不饱和水平低于约 65%，其中所述化合物在碘值大于约 10 时能形成浓度大于约 13%（重量）的浓含水组合物，无需除该化合物的原材料中存在的正常极性有机溶剂或添加的电解质以外的粘度改性剂。

权利要求书

1. 一种季铵化合物，其结构为：



式中每个Y都是 $-O-(O)C-$ ，或 $-C(O)-O-$ ；

m是2或3；

n是1至4；

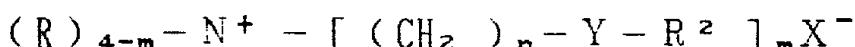
每个R都是一个 C_1-C_6 烷基基团、苄基基团，或它们的混合物；

每个 R^2 都是一个 $C_{11}-C_{21}$ 烃基或有取代的烃基取代基，较好是从有至少90% $C_{16}-C_{18}$ 链长的脂肪酸衍生的；和

X^- 是任何一种柔软剂可兼容的阴离子；

其中该化合物是从碘值大于20至小于100、较好是20~65、更好是40~60、用于最佳静电控制的 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪酰基基团衍生的；该脂肪酰基基团的不饱和水平低于65%（重量），其中所述化合物能形成浓度大于13%（重量）的浓含水组合物，除该化合物原材料中存在的正常极性有机溶剂或添加的电解质以外；无需粘度改性剂；其中从牛脂产生的任何脂肪酰基基团都必须改性；其中较好的是顺/反异构体重量比大于80/20。

2. 一种季铵化合物，其结构为：



式中每个Y都是 $-O-(O)C-$ ，或 $-C(O)-O-$ ；

m是2或3；

n是1至4；

每个 R 都是一个 C₁ - C₆ 烷基基团、芳基基团，或它们的混合物；

每个 R² 都是一个 C₁₁ - C₂₁ 烷基或有取代的烃基取代基，较好是从有至少 90% C₁₆ - C₁₈ 链长的脂肪酸衍生的；和

X⁻ 是任何一种柔软剂可兼容的阴离子；

其中该化合物是从碘值大于 5 至小于 25、较好是 10 ~ 25、更好的是 15 ~ 20、用于最佳低温稳定性的 C₁₂ - C₂₂ 脂肪酰基基团衍生的；且顺 / 反异构体重量比大于 30 / 70、较好大于 50 / 50，更好的是大于 70 / 30。

3. 一种选自由下列组成的一组中的稳定、均相织物软化组合物：

I. 一种固体颗粒状组合物，包含：

(A) 50% ~ 95%、较好 60% ~ 90% 可生物降解季铵织物软化化合物；和

(B) 0% ~ 30% 选自由下列组成的一组中的一种可分散性改性剂：

1) C₁₀ - C₂₂ 单一长链烷基阳离子型表面活性剂、较好是椰子胆碱酯、牛脂胆碱酯及其混合物；

2) 有至少 8 个乙氧基基团的非离子型表面活性剂，较好是有聚(10 ~ 18)乙氧基化物的 C₁₀ - C₁₄ 醇；

3) 氧化胺，较好是氧化椰子胺；

4) C₁₂ - C₂₅ 脂肪酸，较好是椰子脂肪酸；和

5) 它们的混合物；和

(C) 0% ~ 2% 较好选自由下列组成的一组中的一种稳定剂：抗坏血酸，棓酸丙酯、抗坏血酸棕榈酸酯、丁基化羟基甲苯，叔丁基氢醌，天然生育酚，丁基化羟基茴香醚，柠檬酸，棓酸 C₈ - C₂₂ 酯，

Irganox® 1010, Irganox® 1035, Irganox® B 1171, Irganox® 1425, Irganox® 3114, Irganox® 3125, 和它们的混合物；

II. 一种液体组合物，包含：

(A) 5% ~ 50%、较好 15% ~ 50% 可生物降解季铵织物软化化合物；

(B) 0% ~ 5% 选自由下列组成的一组中的一种可分散性改性剂：

1) C₁₀ - C₂₂ 单一长链烷基阳离子型表面活性剂，较好是椰子胆碱酯或牛脂胆碱酯；

2) 有至少 8 个乙氧基基团的非离子型表面活性剂，较好是有聚(10 ~ 18)乙氧基化物的 C₁₀ - C₁₄ 醇；

3) 氧化胺，较好是氧化椰子胺；

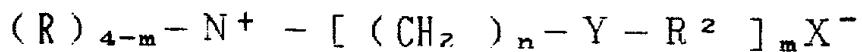
4) C₁₂ - C₂₅ 脂肪酸，较好是椰子脂肪酸；和

5) 它们的混合物；和

(C) 0% ~ 2% 较好选自由下列组成的一组中的一种稳定剂：抗坏血酸，棓酸丙酯、抗坏血酸棕榈酸酯、丁基化羟基甲苯，叔丁基氢醌，天然生育酚，丁基化羟基茴香醚，柠檬酸，棓酸 C₈ - C₂₂ 酯，Irganox® 1010, Irganox® 1035, Irganox® B 1171, Irganox® 1425, Irganox® 3114, Irganox® 3125, 和它们的混合物；和

(D) 一种含水液体载体；

其中季铵织物软化化合物的通式为：



式中每个 Y 都是 -O-(O)C-，或 -C(O)-O-；

m 是 2 或 3；

n 是 1 至 4；

每个 R 都是一个 C₁ - C₆ 烷基基团、芳基基团，或它们的混合物；

每个 R² 都是一个 C₁₁ - C₂₁ 烷基或有取代的羟基取代基，较好是从有至少 90% C₁₆ - C₁₈ 链长的脂肪酸衍生的；和

X⁻ 是任何一种柔软剂可兼容的阴离子；

其中该化合物是从碘值为大于 20 至小于 100、较好 20 ~ 65、更好的是 40 ~ 60、用于最佳静电控制的 C₁₂ - C₂₂ 脂肪酰基基团衍生的；该脂肪酰基基团的不饱和水平低于 65%（重量），该液体组合物当浓度低于或等于 13% 时无需非离子型粘度改性剂就是稳定的；其中较好是该组合物额外含有一有效量（可多达 10%）去污聚合物；且其中该可分散性改性剂影响该组合物的粘度，可分散性，或同时影响两者。

4. 一种选自由下列组成的一组中的稳定、均相织物软化组合物：

I. 一种固体颗粒状组合物，包含：

(A) 50% ~ 95%、较好 60% ~ 90% 可生物降解季铵织物软化化合物；和

(B) 0% ~ 30% 一种可分散性改性剂，选自由下列组成的一组：

1) C₁₀ - C₂₂ 单一长链烷基阳离子型表面活性剂，较好是椰子胆碱酯，牛脂胆碱酯，和它们的混合物；

2) 有至少 8 个乙氧基基团的非离子型表面活性剂，较好是有聚(10 ~ 18)乙氧基化的 C₁₀ - C₁₄ 醇；

3) 氧化胺，较好是氧化椰子胺；

4) C₁₂ - C₂₅ 脂肪酸，较好是椰子脂肪酸；和

5) 它们的混合物；和

(C) 0%~2% 较好选自下列的一种稳定剂：抗坏血酸，棓酸丙酯、抗坏血酸棕榈酸酯、丁基化羟基甲苯，叔丁基氢醌，天然生育酚，丁基化羟基茴香醚，柠檬酸，棓酸 C₈—C₂₂ 酯，Irganox® 1010, Irganox® 1035, Irganox® B 1171, Irganox® 1425, Irganox® 3114, Irganox® 3125, 和它们的混合物；和

II 一种液体组合物，包含：

(A) 5%~50% 可生物降解季铵织物软化化合物；

(B) 0%~5% 一种可分散性改性剂，选自由下列组成的一组：

- 1) C₁₀—C₂₂ 单一长链烷基阳离子型表面活性剂，较好是椰子胆碱酯，牛脂胆碱酯，和它们的混合物；
- 2) 有至少 8 个乙氧基基团的非离子型表面活性剂，较好是有聚(10~18)乙氧基化的 C₁₀—C₁₄ 醇；

3) 氧化胺，较好是氧化椰子胺；

4) C₁₂—C₂₅ 脂肪酸，较好是椰子脂肪酸；和

5) 它们的混合物；和

(C) 0%~2% 较好选自下列的一种稳定剂：抗坏血酸，棓酸丙酯、抗坏血酸棕榈酸酯、丁基化羟基甲苯，叔丁基氢醌，天然生育酚，丁基化羟基茴香醚，柠檬酸，棓酸 C₈—C₂₂ 酯，Irganox® 1010, Irganox® 1035, Irganox® B 1171, Irganox® 1425, Irganox® 3114, Irganox® 3125, 和它们的混合物；和

(D) 含水液体载体；

其中季铵织物软化化合物的通式为：



式中每个 Y 都是 —O—(O)C—，或 —C(O)—O—；

m 是 2 或 3；

n 是 1 至 4 ；

每个 R 都是一个 C₁ - C₆ 烷基基团、芳基基团，或它们的混合物；

每个 R² 都是一个 C₁₁ - C₂₁ 烷基或有取代的烃基取代基，较好是从有至少 90% C₁₆ - C₁₈ 链长的脂肪酸衍生的；和

X⁻ 是任何一种柔软剂可兼容的阴离子；

其中该化合物是从碘值大于 5 至小于 25、较好 10 ~ 25、更好的是 15 ~ 20、用于最佳低温稳定性的 C₁₂ - C₂₂ 脂肪酰基基团衍生的；该脂肪酰基基团的不饱和水平低于 65% (重量)；顺 / 反异构体重量比大于 30 / 70、较好大于 50 / 50、更好的是大于 70 / 30；其中该液体组合物的 pH 是 2 ~ 5；其中较好的是，对于 I 来说，粒度为 50 ~ 1,000 微米；其中可分散性改性剂影响该组合物的粘度、可分散性或同时影响两者；且较好的是，其中该组合物包含一有效量 (可多达 10%) 去污聚合物。

5. 按照上述权利要求中任何一项的化合物和组合物，其中脂肪酰基基团中的多不饱和含量低于 5% (重量)、较好低于 1% (重量)。

6. 权利要求 3 的液体软化组合物的制造工艺，包括下列步骤：

(A) 把温度为 130°F ~ 190°F、较好 155°F ~ 175°F 的季铵织物软化化合物预混物注入温度为 130°F ~ 190°F、较好 155°F ~ 175°F 的酸水槽中；

(B) 在注入期间混合和研磨这批料；

(C) 在注入时间进行了 1 / 2 ~ 2 / 3 时，添加 0 ppm ~ 1,000 ppm、较好 500 ~ 600 ppm CaCl₂；

(D) 在预混物注入完成后，添加 1,000 ppm ~ 5,000 ppm、较好 2,000 ~ 4,000 ppm CaCl₂，较好是其中注入速度为 200 ~ 2,500 ppm /

分，总时间为2~7分钟；

(E) 在温度为105°F~160°F、较好145°F~155°F时添加香料；和

(F) 在该批料冷却至55°F~95°F、较好65°F~85°F的温度之后，添加1,000ppm~5,000ppm，较好是2,000~4,000ppm CaCl₂；

其中，组合物中的总CaCl₂是2,000ppm~11,000ppm、较好是6,000ppm~7,500ppm；且其中该组合物不含粘度改性剂。

7. 权利要求3的液体软化组合物的制造工艺，包括下列步骤：

(A) 把温度为130°F~190°F的季铵织物软化化合物预混物注入到温度为130°F~190°F的酸水槽中；

(B) 在温度为100°F~130°F时添加1,000ppm~5,000ppm CaCl₂

(C) 研磨该组合物；和

(D) 在该批料冷却至55°F~95°F的温度之后，添加1,000ppm~5,000ppm CaCl₂；

其中组合物中的总CaCl₂是2,000ppm~11,000ppm；且其中香料是在步骤(C)期间或之后但在步骤(D)之前和在温度下降到≤130°F之后添加的。

8. 一种颜色和气味稳定、熔融织物软化原材料，包含：

(A) 0.1%~9.2%可生物降解季铵织物柔软剂化合物；

(B) 8%~18%、较好是12%~16%醇类溶剂；

(C) 0%~2%稳定剂，较好是0.01%~0.2%还原剂稳定剂，0.035%~0.1%抗氧剂稳定剂，和它们的混合物；

其中水含量低于1%，较好低于0.5%；其中较好是该种醇选自由乙醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇及其混合物组成的这一组；且其中稳定剂较好选自由下列组成的一组：抗坏血酸，棓酸丙酯、抗坏血酸

棕榈酸酯、丁基化羟基甲苯，叔丁基氢醌，天然生育酚，丁基化羟基茴香醚，硼氢化钠、次磷酸、柠檬酸异丙酯，棓酸C₈—C₂₂酯，Irganox® 1010，Irganox® 1035，Irganox® B1171，Irganox® 1425，Irganox® 3114，Irganox® 3125，Irgafos® 168，和它们的混合物。

9. 一种含有≥2.8%可生物降解季铵织物柔软剂活性组分、呈分散液形式的浓含水可生物降解季铵织物软化组合物的制备工艺，包括：

(A) 把一种有机预混物分散到约150°F的水槽中；其中所述有机预混物包含：

(1) 一种可生物降解季铵织物柔软剂；和

(2) 一种有效量的低分子量醇加工助剂；

(B) 把所形成的分散液冷却到该可生物降解季铵织物柔软剂的主热转变温度以上约30°F～约60°F的温度；

(C) 在该可生物降解织物柔软剂的热转变温度以上约30°F～约60°F的温度添加约400ppm～约7,000ppm电解质，且较好进行高剪切研磨；和

(D) 把该分散液冷却到常温，然后添加额外的电解质，其数量为约600ppm～约8,000ppm；

其中季铵织物柔软剂的通式为：



式中每个Y都是-O-(O)C-，或-C(O)-O-；

m是2或3；

n是1至4；

每个R都是一个C₁—C₆烷基基团、芳基基团或它们的混合物；

每个R²都是一个C₁₁—C₂₁烃基或有取代的烃基取代基；和

X^- 是任何一种柔软剂可兼容的阴离子；其中较好香料是在步骤（D）期间在冷却至常温之后并在添加其余电解质之前添加的；其中较好是该组合物除低分子量醇类、电解质和香料外基本上没有粘度改性剂和可分散性改性剂；且其中较好是电解质总水平为1,000ppm~15,000ppm。

说 明 书

浓的可生物降解季铵织物柔软剂组合物和
含有中等碘值不饱和脂肪酸链的化合物

相关申请参考文献

本申请是我们在1993年3月1日提交的美国专利申请系列号08/024, 541的部分继续申请，其名称相同。

技术领域

本发明涉及软化化合物；稳定、均相、较好是浓的、含水液体和固体纺织品处理组合物；和用于制造所述组合物的中间组合物和／或方法。具体地说，它尤其涉及用于纺织品洗涤操作的漂洗周期中提供优异织物软化／静电控制效果的纺织品软化化合物和组合物，该组合物的特征是优异的贮存与粘度稳定性以及可生物降解性。

发明背景

先有技术公开了与配制和制备稳定织物调理配方有关的许多问题。例如，见1975年9月9日公布的Neiditch等人美国专利No. 3, 904, 533。1989年10月4日提交的日本公开特许公报(Japanese Laid Open Publication)1, 249, 129公开了含有两条由酯键隔开的长疏水链的织物柔软剂活性成分(“双酯季铵化合物”)的分散问题并用快速混合法解决这个问题。1991年11月19日公布的Chang美国专利No. 5, 066, 414公开并请求了如下专利权：含有含至少一个酯键的季铵盐、非离子型表面活性剂如线型烷氧基化醇和液体载体的混合物的组合物，用于提高稳定性和可分散性。1988年8月30日公布的

Straathof等人美国专利No. 4, 767, 547请求了如下专利权：含有双酯或者单酯季铵化合物（其中氮上有一个、两个或三个甲基基团）、通过保持2.5~4.2的临界低pH来稳定的组合物。

1983年8月30日公布的Verbruggen美国专利No. 4, 401, 578公开了作为织物柔软剂的粘度控制剂的烃类、脂肪酸、脂肪酸酯和脂肪醇（所公开的织物柔软剂在疏水链上任选地含有酯键）。优先权日期为1988年5月27日的WO 89/115 22 - A (DE 3, 818, 061 - A; EP - 346, 634 - A)公开了双酯季铵织物柔软剂成分加一种脂肪酸。欧洲专利No. 243, 735公开了山梨糖醇酐酯加双酯季铵化合物，用来改善浓柔软剂组合物的分散。

在优先权日期为1988年4月2日的欧洲专利No. 336, 267 - A中，公开了双酯季铵化合物和一种脂肪酸、硫酸烷酯或烷基磺酸阴离子。1989年2月28日公布的Walley美国专利No. 4, 808, 321公开了含有氯化二脂(ditallow)二甲铵的单酯类似物的织物柔软剂组合物，该组合物通过高剪切混合在一种液体载体中分散成亚微米颗粒，也可以任选地用乳化剂如非离子型C₁₄₋₁₈乙氧基化物使颗粒稳定。

1987年11月4日公布的Nusslein等人欧洲专利申请243, 735公开了山梨糖醇酐酯加双酯季铵化合物，用以改善浓分散液的可分散性。

1991年1月23日公布的Tandela等人欧洲专利申请409, 502公开了诸如酯季铵化合物和一种脂肪酸材料或其盐。

优先权日期为1986年3月12日的Nusslein等人欧洲专利申请240, 727公开了双酯季铵化合物和皂类或脂肪酸类，用于提高在水中的可分散性。

先有技术也公开了通过（例如）用羟乙基代替两条疏水链中的甲基基团或用聚烷氧基代替其中的烷氧基基团来改变双酯季铵化合物结

构的化合物。具体地说，1975年10月28日公布的Kang等人美国专利No. 3, 915, 867公开了用羟乙基基团代替甲基基团。1988年11月21日提交的日本专利申请63-194316中公开了在长疏水基团中有特定顺／反含量的柔软剂材料。1992年11月20日公布的日本专利申请4-333, 667公开了含有在酯烷基基团中总饱和／不饱和比为2／98～30／70的双酯季铵化合物的液体柔软剂组合物。

以上专利和专利申请全部列为本文参考文献。

发明概述

本发明提供可生物降解的纺织品软化组合物和化合物，它们有优异的可浓缩性、静电控制、软化作用、和浓的含水组合物的贮存稳定性。此外，这些组合物在世界各地的洗涤条件下提供这些优点，并最大限度减少使用外来组分进行稳定性和静电控制，减少了环境化学品负荷。

本发明的化合物是季铵化合物，其中脂肪酰基基团的碘值(IV)为大于约5至小于约100，当碘值小于约25时顺／反异构体重量比为大于约30／70，不饱和水平低于约65% (重量)，其中所述化合物能形成浓的含水组合物，在碘值大于约10时其浓度大于约13% (重量)，除该化合物的原材料中存在的正常极性有机溶剂或所添加的电解质外，无需粘度改性剂，且其中来自牛脂的任何脂肪酰基基团都必须改性。

这些组合物可以是含水液体，较好是浓的、含有约5%～约50%，较好是约15%～约40%、更好是约15%～约35%、甚至更好的是约15%～约32%所述可生物降解，较好是双酯软化化合物，或者可进一步浓缩成颗粒状固体，其中含有约50%～约95%、较好是约60%～约90%所述软化化合物。

可以向颗粒状固体组合物中加水，形成稀的或浓的液体柔软剂组合物，使所述软化组合物的浓度为约 5 % ~ 约 5 0 %、较好是约 5 % ~ 约 3 5 %、更好是约 5 % ~ 约 3 2 %。颗粒状固体组合物也可以直接用于漂洗槽中提供足够的使用浓度（例如，约 1 0 ~ 约 1,000 ppm，较好是约 5 0 ~ 约 500 ppm 总活性组分）。液体组合物可以添加到漂洗槽中提供同样的使用浓度。提供固体形式的组合物能节省产品货运费用（重量小），也能节省组合物加工费用（加工成固体形式所需的剪切和热量投入较少）。

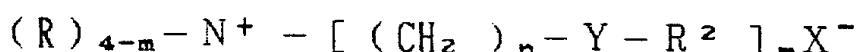
本发明也提供浓的含水可生物降解纺织品柔软剂组合物（分散液）的制备工艺，且所述分散液中的柔软剂赋形剂有优异的脱水作用，包括两级添加电解质，从而导致连续相中有更多的水和所述浓的含水组合物有更大的流动性。这种工艺也包括在低于常规温度添加香料，以阻滞某些香料成分分配到柔软剂赋形剂中，从而提高粘度稳定性。此外，在一个单独的混合容器中，在常温下向浓的液体织物柔软剂中添加香料，最大限度减少了它们的挥发作用和各批之间的交叉污染，也简化了制造操作。

发明的详细说明

(A) 双酯季铵化合物 (DEQA)

本发明涉及DEQA化合物和含有DEQA作为基本成分的组合物：

DEQA的通式为：



式中每个 $Y = -O-(O)C-$ ，或 $-C(O)-O-$ ；

$m = 2$ 或 3 ；

每个 $n = 1 \sim 4$ ；

每个 R 取代基是一个短链 $C_1 - C_6$ 、较好是 $C_1 - C_3$ 烷基、

例如，甲基（最好）、乙基、丙基等、苄基，或它们的混合物；

每个 R² 是一个长链、至少部分不饱和（碘值（I V）大于约 5 至小于约 100）的 C₁₁ – C₂₁ 烃基或有取代的烃基取代基，而相反离子 X⁻ 可以是任何一种柔软剂可兼容的阴离子，例如，氯根、溴根、甲基硫酸根、甲酸根、硫酸根、硝酸根等。

用全饱和酰基基团制备的DEQA化合物是可迅速生物降解的，而且是优异的柔软剂。然而，现已发现，用至少部分不饱和的酰基基团制备的化合物有很多优点（即可浓缩性和良好贮存粘度），而且当满足某些条件时对消费产品是高度可接受的。

为获得使用不饱和酰基基团的效益而必须调整的变量包括脂肪酸的碘值（I V）；脂肪酰基基团中的顺／反异构体重量比；和脂肪酸和／或DEQA的气味。以下凡提到碘值的地方均系指脂肪酰基基团的碘值（I V），而不是所生成DEQA化合物的碘值。

当脂肪酰基基团的碘值在大约 20 以上时，DEQA 提供优异的抗静电效应。在织物用转鼓式干燥机干燥的情况下，和／或在使用会产生静电的合成材料的情况下，抗静电效应是特别重要的。当碘值大于约 20、较好大于约 40 时，实现最大静电控制。当使用全饱和DEQA组合物时，静电控制效果不良。此外，如以下所讨论的，可浓缩性随碘值增大而增大。可浓缩性的效益包括：少使用包装材料；少使用有机溶剂；尤其挥发性有机溶剂；少使用可能无益于性能改善的浓缩助剂；等。

随着碘值提高，有可能产生臭味问题。令人惊奇的是，一些十分理想的、容易得到的脂肪酸来源如牛脂，尽管采用化学的和机械的加工步骤使原料牛脂转变成成品DEQA，其臭味仍会伴随DEQA化合物。这样的来源必须用诸如技术上众所周知的吸收、蒸馏（包括吹脱、如汽

提)加以除臭。此外,还必须小心谨慎,通过添加抗氧剂、抗菌剂等,最大限度减少所生成脂肪酰基基团对氧和/或细菌的接触。与不饱和脂肪酰基基团有关的额外费用和努力,被此前没有认识到的卓越可浓缩性和/或性能证明是有理由的。例如,含有不饱和脂肪酰基基团的DEQA可以浓缩到大约13%以上,而无需额外的浓缩助剂,特别是如以下所讨论的表面活性剂浓缩助剂。

从高度不饱和的脂肪酰基基团即总不饱和度在约65%(重量)以上的脂肪酰基基团衍生的DEQA,并没有提供抗静电效果方面的任何额外改善。然而,它们也许能提供其它效益,例如改善织物的吸水性。一般来说,对于可浓缩性、脂肪酰基来源的最大化、优异柔软性、静电控制等而言,较好是碘值范围为约40~约60。

这些双酯化合物的高浓水分散液在低温(40°F)贮存期间可能凝胶化和/或稠化。仅从不饱和脂肪酸制成的双酯化合物最大限度减少了这个问题,但除此之外更可能引起恶臭形成。令人惊奇的是,从碘值为约5~约25,较好约10~约25,更好的是约15~约20且顺/反异构体重量比为大于约30/70、较好大于约50/50、更好的是大于约70/30的脂肪酸制成的这些双酯化合物的组合物是低温贮存稳定的,且臭味形成微不足道。这些顺/反异构体重量比提供这些碘值范围的最佳可浓缩性。在约25以上的碘值范围,顺/反异构体之比是不太重要的,除非需要更高的浓度。以下描述碘值与可浓缩性之间的关系。对于任何碘值,在含水组合物中稳定的浓度取决于稳定性的标准(例如,稳定范围低达约5°C;稳定范围低达0°C;不凝胶化;凝胶化但加热时恢复,等)和存在的其它组分,但稳定的浓度可通过添加浓缩助剂(在以下更详细地描述)以达到所希望的稳定性而提高。

一般来说，为降低多不饱和度和降低碘值以保证良好颜色和改善臭味与臭味稳定性而进行的脂肪酸加氢，会导致分子中高度的反式构型。因此，从低碘值脂肪酰基基团衍生的双酯化合物，可以通过使全加氢脂肪酸与轻度加氢脂肪酸以能提供约5～约25碘值的比例混合来制作。轻度硬化脂肪酸的多不饱和含量应当低于约5%，较好低于约1%。在轻度硬化期间，顺／反异构体重量比是用技术上已知的方法控制的，例如，通过最佳混合，使用特定催化剂、提供高H₂可得性等。有高顺／反异构体重量比的轻度硬化脂肪酸是商业上可得的（例如FINA公司的Radiacid 406）。

也已经发现，为了双酯季铵化合物在熔融贮存中的良好化学稳定性，原材料中的含湿量必须加以控制，较好使之降低到约1%以下，更好的是降低到约0.5%水分以下。贮存温度应保持得尽可能低，且仍保持一种流体材料，理想地是在约120°F～约150°F这一范围。稳定性和流动性的最佳贮存温度取决于用来制造双酯季铵化合物的脂肪酸的特定碘值和所选择溶剂的水平／类型。重要的是要提供良好的熔融贮存稳定性，以提供一种商业上可行的、在制造作业的材料正常运输／贮存／处置中不会降解的原材料。

本发明的组合物含有下列水平的DEQA：

I. 固体组合物：约50%～约95%，较好是约60%～约90%，和

II. 液体组合物：约5%～约50%，较好是约15%～约40%，更好的是约15%～约35%，甚至更好是约15%～约32%。

要理解的是，取代基R和R²可以任选地有不同基团如烷氧基或羟基基团取代。较好的化合物可以认为是氯化二牛脂二甲铵(DTDMAC)即一种广泛使用的织物柔软剂的双酯变种。至少80%的DEQA呈双酯

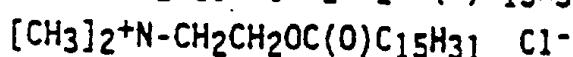
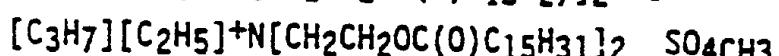
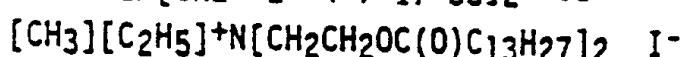
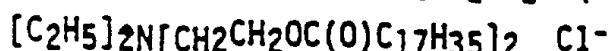
形式，而0%~约20%，较好低于约10%，更好的是低于约5%可以是DEQA单酯（例如，只有一个-Y-R²基团）。

如本文中所使用的，当提到双酯时，它将包括通常存在的单酯。对于软化来说，在无／低洗涤剂带出洗涤条件下，单酯的百分率应尽可能低，较好不高于约2.5%。然而，在高洗涤剂带出条件下，较好有一些单酯。双酯与单酯的总比值为约100：1~约2：1，较好为约50：1~约5：1，更好的是约13：1~约8：1。在高洗涤剂带出条件下，双／单酯比较好是约11：1。单酯的存在水平可以在DEQA的制造中控制。

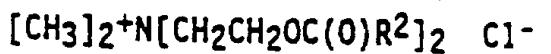
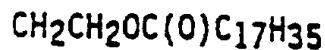
用饱和酰基基团即碘值约5或更低的酰基基团制备的DEQA化合物，可以部分地用来代替用碘值大于约20的不饱和酰基基团制备的本发明DEQA化合物。这种部分代替可以减少与不饱和DEQA有关的臭味。这个比例是约0.2：1~约8：1，较好是约0.25：1~约4：1，最好约0.3：1~约1.5：1。

以下是非限制性实例（其中所有长链烷基取代基都是直链的）：

饱和的

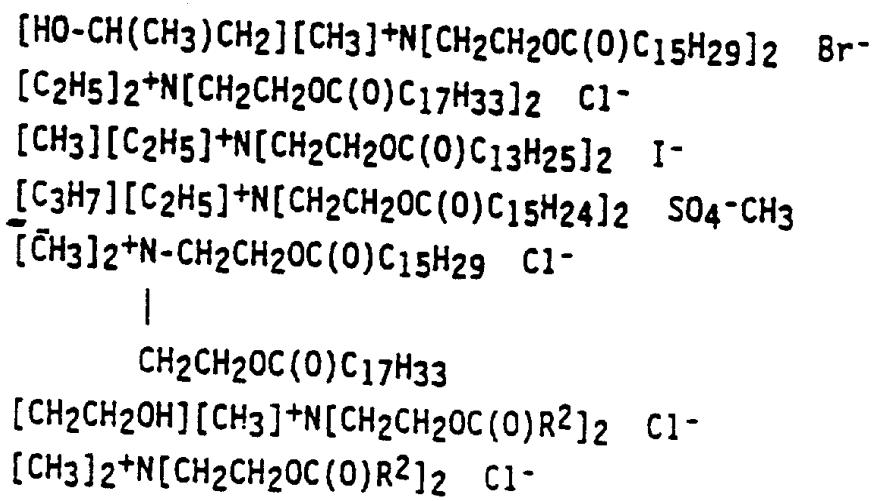


|



式中-C(=O)R²是从饱和动物脂衍生的。

不饱和的



式中 -C(O)R^2 是从部分加氢牛脂或改性牛脂衍生的，具有本文中所述特征。

特别令人惊奇的是，仔细的 pH 控制可以显著改善使用不饱和 DEQA 的组合物的产品气味稳定性。

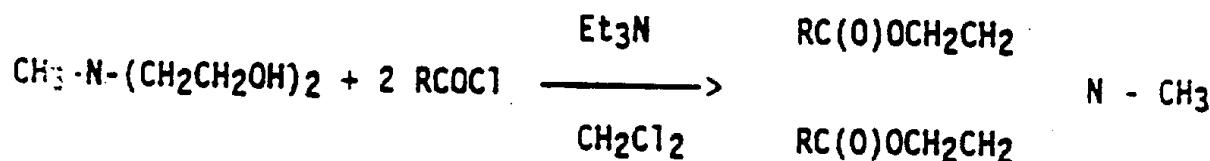
此外，由于上述化合物（双酯）对水解有点儿敏感，因而当用来配制本发明组合物时，应当相当小心地处置它们。例如，本发明的稳定液体组合物是在约 2 ~ 约 5、较好约 2 ~ 约 4.5、更好的是约 2 ~ 约 4 这一范围内的 pH 配制的。对于最佳产品气味稳定性，当碘值大于约 2.5，pH 是约 2.8 ~ 约 3.5，对于“无香型”（无香料）或清香型产品尤其如此。这对于所有 DEQA 显然都是真实的，但对于本文中提到的较好 DEQA，即其碘值大于约 2.0、较好大于约 4.0 的 DEQA，则尤其真实。随着碘值增大，这个限制就更加重要。pH 可以通过添加 Bronsted 酸来调节。以上 pH 范围是在该组合物未事先用水稀释的情况下确定的。

适用 Bronsted 酸的实例包括无机酸、羧酸、尤其低分子量 (C_1 ~ C_5) 羧酸和烷基磺酸。适用的无机酸包括 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 和 H_3PO_4 。适用的有机酸包括甲酸、乙酸、甲磺酸和乙磺酸。较好的酸是盐酸、磷酸和柠檬酸。

双酯季铵化合物的合成

本发明中使用的较好可生物降解双酯季铵软化化合物的合成可用下述两步工艺进行：

步骤 A 胺的合成

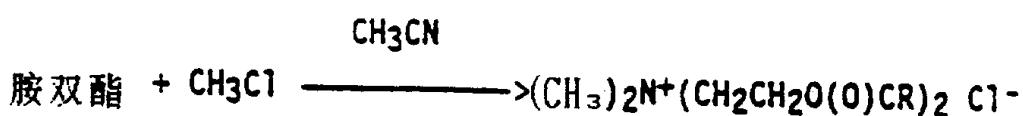


R C (O) = 从除臭软牛脂（轻度硬化）衍生。

胺

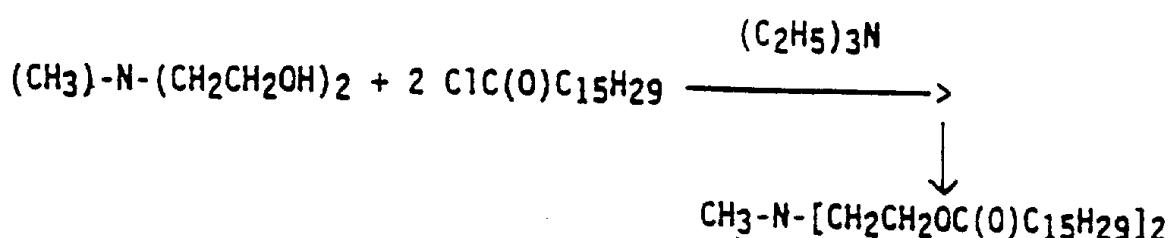
在一个配备加料漏斗、温度计、机械搅拌器、冷凝器和氩气吹扫装置的 2.2 升三颈烧瓶中，把 N - 甲基二乙醇胺 (440.9, 3.69mol) 和三乙胺 (561.2 g, 5.54mol) 溶于 CH_2Cl_2 (1 2 1) 中。除臭、轻度硬化、软的牛脂脂肪酰氯 (2.13kg, 7.39mol) 溶于 2 1 CH_2Cl_2 中，并缓缓添加到该胺溶液中。然后将胺溶液加热到 35 °C，以使溶液中的脂肪酰氯保持它添加时的样子。酰氯的添加使反应温度上升至回流温度 (40 °C)。酰氯添加要慢到足以保持回流，但不要快到使二氯甲烷从冷凝器顶部流失。这种添加应当进行 1.5 小时。溶液再回流加热另外 3 小时。除去热量，反应搅拌 2 小时，以冷却至室温。添加 CHCl_3 (1 2 1)。此溶液用 1 加仑饱和 NaCl 和 1 加仑饱和 Ca(OH)_2 洗涤。让有机层在室温静置过夜。然后用 5.0% K_2CO_3 (每次 2 加仑) 萃取三次。此后进行 2 次饱和 NaCl 洗涤 (每次 2 加仑)。这些萃取期间形成的任何乳化都是用添加 CHCl_3 和 / 或饱和盐水并在蒸汽浴上加热来溶解。然后有机层用 MgSO_4 干燥、过滤和浓缩至干。产率是 2.266kg 软牛脂前体胺双酯。二氧化硅薄层色谱 (TLC) 分析 (7.5% 乙醇 / 25% 己烷，在 R_f 0.69 有一个斑点)。

步骤 B 季铵化



软牛脂前体胺 (2.166kg, 3.47mol) 在蒸汽浴上与 CH_3CN (1 加仑)一起加热，直至它变成流体。然后，将混合物倾入一个盛有 CH_3CN (4 加仑) 的 10 加仑玻璃衬里搅拌的 Pfaudler 反应器中。通过一根管添加 CH_3Cl (25 磅, 液体)，反应加热至 80°C ，进行 6 小时。 $\text{CH}_3\text{CN}/$ 胺溶液从反应器中取出，过滤，让固体在室温干燥过周末。滤旋转蒸发至干，令其风干过夜，并与另一份固体合并。产率：2.125kg 白色粉末。

双酯季铵软化化合物也可以用其它工艺合成：



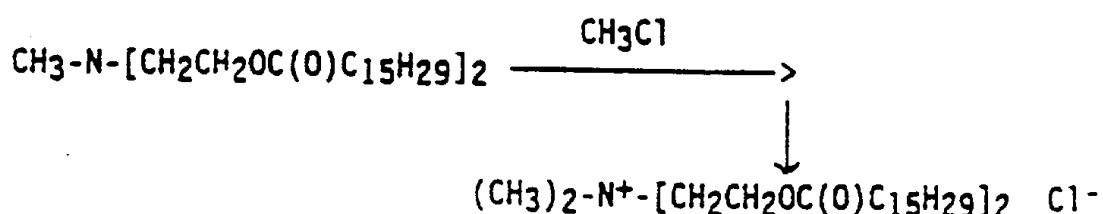
0.6mol 二乙醇·甲胺置于一个配备回流冷凝器、氩气(或氮气)入口和两个加料漏斗的 3 升三颈烧瓶中。在一个加料漏斗中放置 0.4mol 三乙胺，而在第二个加料漏斗中放置 1.2mol 棕榈酰氯的二氯甲烷 1:1 溶液。向盛有胺的反应烧瓶中添加二氯甲烷 (750ml)，并加热到 35°C (水浴)。滴加三乙胺，使温度上升至 $40 - 45^\circ\text{C}$ ，同时搅拌半小时。滴加棕榈酰氯/二氯甲烷溶液，在惰性气氛下在 $40 - 45^\circ\text{C}$ 加热过夜 (12 - 16 小时)。

反应混合物冷却至室温，用氯仿 (1500ml) 稀释。产品的氯仿溶液置于一个分液漏斗 (4L) 中，用饱和 NaCl 、稀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、50% K_2CO_3 (3 次)*、最后用饱和 NaCl 洗涤。收集有机层，用 MgSO_4 干

燥，过滤，用旋转蒸发法脱除溶剂。最后干燥是在高真空（0.25mmHg）下进行的。

* 注意：50%K₂CO₃层将在氯仿层之下。

步骤B 季铵化



来自步骤A的0.5mol甲基·二（棕榈油酸乙醇酯）胺置于一个高压釜套管中，同时加200—300ml乙腈（无水）。然后把样品插入高压釜中，用N₂（16275mmHg/21.4ATM）吹扫三次，用CH₃Cl吹扫一次。反应在3604mmHg/4.7ATM的压力下在CH₃Cl中加热到80℃，进行24小时。然后从反应混合物中取出高压釜套管。把样品溶于氯仿中，用旋转蒸发法脱除溶剂，随后进行高真空（0.25mmHg）干燥。

商业上可用来制造较好双酯季铵化合物的另一种工艺是脂肪酸（例如牛脂脂肪酸）与甲基二乙醇胺反应。利用众所周知的反应方法生成胺双酯前体。然后如上面所讨论的那样与甲基氯反应，生成双酯季铵化合物。

上述反应工艺在双酯软化化合物生产技术上是普遍知道的。为了达到以上所述的碘值，顺／反比和不饱和百分率，通常必须对这些工艺做额外改变。

（B）任选的粘度／可分散性改性剂

如前面所述，可以制备无需添加浓缩助剂就是稳定的，相当浓的不饱和DEQA组合物。然而，本发明的组合物需要有机和／或无机浓缩助剂，以便达到甚至更高的浓度和／或满足更高的稳定性标准，因其

它组分而异。这些典型地可以是粘度改性剂的浓缩助剂之所以可能需要或较好，是为了确保当存在着与碘值有关的特定柔软剂活性水平时在极端条件下的稳定性。

在一种含有香料的典型含水液体织物柔软剂组合物中需要浓缩助剂的情况下，碘值与浓度之间的这种关系至少近似地可以用如下方程式定义（对于大于约 25 至小于约 100 的碘值而言）：

$$\text{柔软剂活性组分浓度 (重量\%)} = 4.35 + 0.838 (\text{碘值}) - 0.00756$$

(碘值)² (在 $R^2 = 0.99$ 的情况下)。在这些柔软剂活性组分水平以上，需要浓缩助剂。这些数值只是近似的，而且如果该配方的其它变量如溶剂、其它组分、脂肪酸等发生变化，则浓缩助剂可能是稍微更低的浓度就需要，也可能是稍微更高的浓度也不需要。对于无香料或低水平香料组合物（“无香型”组合物），在给定碘值水平可能有更高的浓度。如果配方发生分离，则可以添加浓缩助剂来达到所希望的标准。

I . 表面活性剂浓缩助剂

表面活性剂浓缩助剂典型地选自由下列组成的一组：(1) 单一长链烷基阳离子型表面活性剂；(2) 非离子型表面活性剂；(3) 氧化胺；(4) 脂肪酸；或(5) 它们的混合物。这些助剂的水平描述如下。

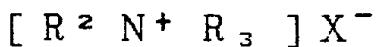
(1) 单一长链烷基阳离子型表面活性剂

单一长链烷基(水溶性)阳离子型表面活性剂：

I . 在固体组合物中，其水平为 0%~15%，较好是约 3%~约 15%，更好的是约 5%~约 15%，和

II . 在液体组合物中，其水平为 0%~约 15%，较好是约 0.5%~约 10%，总单一长链阳离子型表面活性剂至少达到有效水平。

本发明中可用的此类单—长链烷基阳离子型表面活性剂较好是如下通式的季铵盐：



式中 R^2 基团是 $C_{10}-C_{22}$ 烃基，较好是 $C_{12}-C_{18}$ 烃基或对应酯键间断基团，在酯键和 N 之间有一个短亚烷基 (C_1-C_4) 基团，并有一个类似烃基，例如，胆碱的一种脂肪酸酯，较好是 $C_{12}-C_{14}$ (椰子脂酸) 胆碱酯和／或 $C_{16}-C_{18}$ 动物脂胆碱酯，其水平为柔软剂活性组分的约 0.1% ~ 约 20% (重量)。每个 R 是一个 C_1-C_4 烃基或有取代的 (如羟基) 烃基，或氯，较好是甲基，而抗衡离子 X^- 是一种柔软剂可兼容的阴离子，例如，氯根、溴根、甲基硫酸根等。

以上范围代表添加到本发明组合物中的单—长链烷基阳离子型表面活性剂数量。这些范围不包括成分 (A) 双酯季铵化合物中业已存在的单酯数量，其总存在量至少达到有效水平。

单一长链烷基阳离子型表面活性剂的长链基团 R^2 典型地含有一个有约 10 ~ 约 22 个碳原子的亚烷基，对于固体组合物来说较好是有约 12 ~ 约 16 个碳原子，而对于液体组合物来说较好是有约 12 ~ 约 18 个碳原子。这个 R^2 基团可以通过一个含有一个或多个酯、酰胺、醚、胺等，较好是酯的基团连接到阳离子型氮原子上，这些连接基团对于提高亲水性、可生物降解性等可能是理想的。这样的连接基团较好在距离氮原子约 3 个碳原子以内。在长链中含有酯键的适用可生物降解单一长链烷基阳离子型表面活性剂详见 1989 年 6 月 20 日公布的 Hardy 和 Walley 美国专利 No. 4, 840, 738，所述专利列入本文参考文献。

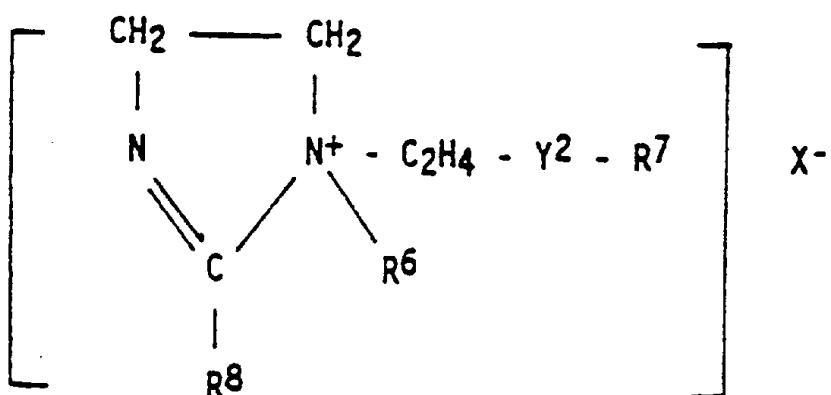
如果使用对应的非季胺，则为保持酯基稳定而添加的任何一种酸 (较好是无机酸或多元羧酸) 也将使组合物中的胺保持质子化，且较

好在漂洗期间如此，从而使该种胺有一个阳离子基团。组合物要添加缓冲剂（pH为约2至约5，较好为约2至约4），以便在含水液体浓缩产品中和进一步稀释（例如）以形成浓度较低的产品时和／或添加到洗涤过程的漂洗周期中时保持适当的有效电荷密度。

要理解的是，水溶性阳离子型表面活性剂的主要功能是降低粘度和／或提高双酯柔软剂的可分散性，因此，阳离子型表面活性剂本身具有显著软化性能这一点并不重要，尽管情况可能就是如此。此外，只有一条单一长烷基链的表面活性剂，可能是由于它们在水中有更大的溶解度，也能防止双酯柔软剂与带进漂洗中的阴离子型表面活性剂和／或洗涤剂增效助剂发生相互作用。

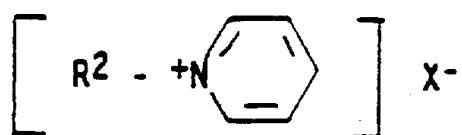
也可以使用具有环状结构的其它阳离子材料，例如，具有一条单-C₁₂-C₃₀烷基链的烷基咪唑啉、咪唑啉鎓、吡啶和吡啶鎓盐。需要非常低的pH才能使诸如咪唑啉环结构稳定。

可用于本发明的一些烷基咪唑啉鎓盐有如下通式：



式中Y²是-C(O)-O-、-O-(O)-C-、-C(O)-N(R⁵)、或-N(R⁵)-C(O)-，其中R⁵是氢或一个C₁-C₄烷基基团；R⁶是一个C₁-C₄烷基基团；R⁷和R⁸各自独立地选自如以前对单一长链阳离子型表面活性剂所定义的R和R²，且只有一个R²。

可用于本发明的一些烷基吡啶鎓盐有如下通式：



式中 R^2 和 X^- 如以上所定义。这种类型的一种典型材料是氯化鲸蜡基吡啶鎓。

(2) 非离子型表面活性剂(烷氧基化材料)

充当粘度／可分散性改性剂的适用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、脂肪酸、脂肪胺等的加成产物。

以下所述特定类型的烷氧基化材料中任何一种都可以用来作为非离子型表面活性剂。一般而言，本发明中的非离子型表面活性剂当单独使用时则 I. 在固体组合物中，其水平为约 5%～约 20%，较好为约 8%～约 15%，和 II. 在液体组合物中，其水平为 0%～约 5%，较好为约 0.1%～约 5%，更好的是约 0.2%～约 3%。适用的化合物大体上是如下通式的水溶性表面活性剂：



式中 R^2 对于固体组合物和液体组合物都是选自由下列组成的一组：伯、仲和支化链烷基和／或酰基烃基基团；伯、仲和支化链烯基烃基基团；和伯、仲和支化链烷基—和烯基—取代的苯酚烃基基团；所述烃基基团的烃基链长度为约 8～约 20，较好为约 10～约 18 个碳原子。更好的是，对于液体组合物，烃基链长度是约 16～约 18 个碳原子，而对于固体组合物，烃基链长度是约 10～约 14 个碳原子。在本发明的乙氧基化非离子型表面活性剂的通式中，Y 典型地是 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 或 $-C(O)N(R)R-$ 、

式中 R² 和 R (当存在时) 有以上给出的含义, 和 / 或 R 可以是氢, 且 Z 是至少约 8、较好至少约 10 ~ 11。当存在较少的乙氧基化物基团时, 柔软剂组合物的性能和(通常)稳定性降低。

本发明中的非离子型表面活性剂的特征是HLB(亲水-亲油平衡)为约 7 ~ 约 20、较好为约 8 至约 15。当然, 通过定义 R² 和乙氧基化物基团数目, 表面活性剂的HLB一般就确定了。然而, 要注意的是, 可用于本发明的非离子型乙氧基化表面活性剂, 对于浓液体组合物来说, 含有相对长链 R² 基团而且是相对高度乙氧基化的。虽然有短乙氧基化基团的较短烷基链表面活性剂可能具有所需要的HLB, 但它们在本发明中并不如此有效。

对于有较高水平香料的组合物来说, 作为粘度 / 可分散性改性剂的非离子型表面活性剂优于本发明中公开的其它改性剂。

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限于这些实例。在这些实例中, 整数定义了分子中乙氧基 (EO) 基团的数目。

a. 直链伯醇烷氧基化物

其HLB在本发明所述范围内的、正十六烷醇和正十八烷醇的十、十一、十二、十四和十五乙氧基化物是本发明范围内的有用粘度 / 可分散性改性剂。可在此用作组合物粘度 / 可分散性改性剂的实例乙氧基化伯醇是 n - C₁₈ EO (10) 和 n - C₁₆ EO (11)。在“牛脂”链长度范围内的混合天然醇或合成醇的乙氧基化物也可用于本发明。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)。

b. 直链仲醇烷氧基化物

其HLB在本发明所述范围内的、3 - 十六烷醇、2 - 十八烷醇、

4 -二十烷醇和5 -二十烷醇的十、十一、十二、十四、十五、十八和十九乙氧基化物是本发明范围内的有用粘度／可分散性改性剂。可在此用作组合物粘度／可分散性改性剂的实例乙氧基化仲醇是：2 - $C_{16}EO(11)$ ；2 - $C_{20}EO(11)$ ；和2 - $C_{16}EO(14)$ 。

c . 烷基苯酚烷氧基化物

如同在醇烷氧基化物的情况下一样，其HLB在本发明所述范围内的、烷基化苯酚、尤其一元烷基苯酚的六至十八乙氧基化物也可用作本发明组合物的粘度／可分散性改性剂。对十三烷基苯酚、间十五烷基苯酚等的六至十八乙氧基化物可用于此。可用作本发明混合物的粘度／可分散性改性剂的实例乙氧基化烷基苯酚是：对十三烷基苯酚EO(11)和对十五烷基苯酚EO(18)。

如这里所使用的和如技术上公认的，非离子型表面活性剂通式中一个亚苯基基团相当于一个含有2～4个碳原子的亚烷基基团。为了本发明之目的，把含有亚苯基的非离子型表面活性剂视为含有等效碳原子数目，其计算方法是烷基中的碳原子加每个亚苯基的约3.3个碳原子的总和。

d . 烯的烷氧基化物

链烯伯醇和仲醇，以及与刚在上面公开的那些对应的链烯基苯酚，可以被乙氧基化到本发明所述范围内的HLB并用作本发明组合物的粘度／可分散性改性剂。

e . 支化链烷氧基化物

可从众所周知的“OXO”工艺得到的支化链伯醇和仲醇可以进行乙氧基化，并用来作为本发明组合物的粘度／可分散性改性剂。

上述乙氧基化非离子型表面活性剂可单独或组合用于本发明组合物中，而且“非离子型表面活性剂”这一术语包括混合的非离子型表

面活性剂。

(3) 氧化胺

适用的氧化胺包括带一个有约 8 ~ 约 28 个碳原子、较好约 8 ~ 约 16 个碳原子的烷基或羟烷基基团，和两个选自由有约 1 ~ 约 3 个碳原子的烷基基团和羟烷基基团组成的一组的烷基基团的氧化胺。

这些氧化胺：

I . 在固体组合物中，其水平为 0 % ~ 约 15 %，较好约 3 % ~ 约 15 %；和

II . 在液体组合物中，其水平为 0 % ~ 约 5 %，较好约 0.25 % ~ 约 2 %，总氧化胺的存在量至少达到有效水平。

实例包括二甲基 · 辛基氧化胺、二乙基 · 壬基氧化胺、二(2-羟基乙基) · 十二烷基氧化胺、二甲基 · 十二烷基氧化胺、二丙基 · 十四烷基氧化胺、甲基 · 乙基 · 十六烷基氧化胺、二甲基 · (2-羟基十八烷基) 氧化胺，和椰子脂烷基 · 二甲基氧化胺。

(4) 脂肪酸

适用的脂肪酸包括含有总碳原子数为约 12 ~ 约 25 个、较好约 13 ~ 约 22 个、更好的是约 16 ~ 约 20 个的脂肪酸，其脂肪基含有约 10 ~ 约 22 个、较好约 10 ~ 约 18 、更好的是约 10 ~ 约 14 个(中间馏分) 碳原子。其较短的基团含有约 1 ~ 约 4 、较好约 1 ~ 约 2 个碳原子。

脂肪酸的存在水平同以上对氧化胺所述的水平。对于那些需要浓缩助剂和含有香料的组合物来说，脂肪酸是较好的浓缩助剂。

II . 电解质浓缩助剂

也能像表面活性剂浓缩助剂那样起作用或能增强其效果的无机浓度控制剂，包括也能任选地掺入本发明组合物中的水溶性可离子化盐。

可以使用种类繁多的可离子化盐。适用的盐的实例是元素周期表中IA族和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。在混合各组分以制作本发明组合物和后来获得所希望粘度的过程期间，这些可离子化盐是特别有用的。可离子化盐的用量取决于组合物中活性组分的用量，而且可以按照配制者的愿望调节。控制组合物粘度所用盐的典型水平，以组合物的重量计，是约20～约20,000ppm、较好是约20～约11,000ppm。

组合物中可以添加亚烷基多铵盐，以便同上述水溶性可离子化盐一起或代替这些盐给出粘度控制。此外，这些药剂还可以起清除剂作用，与从主洗槽带出的、漂洗中和织物上的阴离子型洗涤剂形成离子对，而且可以提高柔软度性能。与无机电解质相比，这些药剂可以在更宽的温度范围，尤其在低温使粘度稳定。

亚烷基多铵盐的具体实例包括一盐酸1-赖氨酸和二盐酸2-甲基戊-1,5-二铵。

(C) 稳定剂

本发明的组合物中可以存在稳定剂。这里使用的“稳定剂”这一术语包括抗氧剂和还原剂。这些药剂的存在水平是0%～约2%，较好是约0.01%～约2%，对抗氧剂来说更好的是约0.035%～约0.1%，而对还原剂来说更好的是约0.01%～约0.2%。这些保证了以熔融形式贮存的组合物和化合物在长期贮存条件下的良好气味稳定性。抗氧剂和还原剂稳定剂的使用对于无香型或低香型产品（无香料或香料含量低）是特别重要的。

可以添加到本发明组合物中的抗氧剂实例包括：抗坏血酸、抗坏血酸棕榈酸盐、棓酸丙酯的混合物，可从Eastman化学产品公司买到，其商品名为Tenox® PG 和Tenox S-1；BHT（丁基化羟基甲苯）、

BHA(丁基化羟基茴香醚)、棓酸丙酯和柠檬酸的混合物，可从Eastman化学产品公司买到，其商品名为Tenox-6；丁基化羟基甲苯，可从UOP Process Division买到，其商品名为Sustane® BHT；叔丁基氢醌，Eastman化学产品公司，商品名Tenox TBHQ；天然生育酚，Eastman化学产品公司，商品名GT-1／GT-2；丁基化羟基茴香醚，Eastman化学产品公司，商品名BHA；棓酸的长链酯($C_8 - C_{22}$)，如棓酸十二烷酯；Irganox® 1010；Irganox® 1035；Irganox® B1171；Irganox® 1425；Irganox® 3114；Irganox® 3125；和它们的混合物；较好是Irganox® 3125；Irganox® 1425；Irganox® 3114，和它们的混合物；更好的是Irganox® 3125[单独或混合了柠檬酸和／或其它鳌合剂如柠檬酸异丙酯]，Dequest® 2010[可从孟山都公司买到，其化学名为1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(etidronic acid)]，和Tiron®[可从柯达公司买到，其化学名为4,5-二羟基间苯磺酸／钠盐]，和DTPA®[可从Aldrich公司买到，其化学名为二亚乙基三胺五乙酸]。上述一些稳定剂的化学名和CAS号列于以下表II中。

表 II

| 抗氧剂 | CAS号 | (美国)联邦法规文件中使用的化学名 |
|---------------|------------|---------------------------------|
| 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 | 硫代二亚乙基二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯) |
| Irganox® 1098 | 23128-74-7 | N,N'-六亚甲基二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺) |

| | | |
|----------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Irganox® B1171 | 31570-04-4 23128-74-7 | Irganox® 1098和Irgafos® 168 的 1 : 1 摆合物 |
| Irganox® 1425 | 65140-91-2 | 二 [- 乙基 (3,5- 二叔丁基 - 4- 羟基苄基) 脂酸] 钙 |
| Irganox® 3114 | 27676-62-6 | 1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 - 4- 羟基苄基) - S - 三嗪 - 2,4,6- (1H,3H,5H) 三酮 |
| Irganox® 3125 | 34137-09-2 | 3,5- 二叔丁基 - 4- 羟基氯 化肉桂酸三酯与 1,3,5- 三 (2 - 羟基乙基) - S - 三嗪 - 2,4, 6- (1H,3H,5H) 三酮 |
| Irgafos® 168 | 31570-04-4 | 三 (2,4- 二叔丁基苯基) 亚 磷酸酯 |

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

(D) 液体载体

本发明组合物中采用的液体载体较好是至少以水为主，因为它的成本低，相对容易得到、安全、能与环境兼容。液体载体中水的含量按载体重量计是至少约 50%、较好至少约 60%。液体载体的水平低于约 70%、较好低于约 65%、更好的是低于约 50%。水和低分子量（例如小于 100）有机溶剂例如乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇等低级醇的混合物可用作液体载体。低分子量醇包括一元醇、二元醇（乙二醇等）、三元醇（甘油等）和高级多元醇（多元醇）。

(E) 任选组分

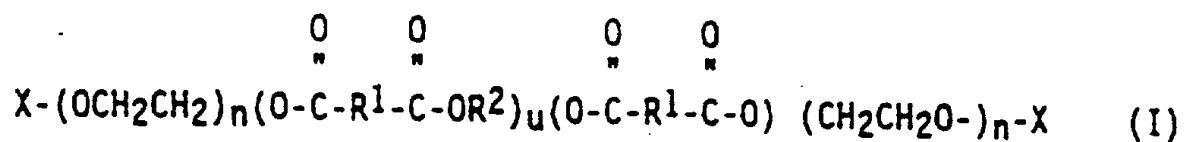
(1) 任选去污剂

任选地，本发明的组合物含有0%~约10%、较好约0.1%~约5%、更好的是约0.1%~2%去污剂。较好的是，这样的去污剂是一种聚合物。可用于本发明的聚合物去污剂包括对苯二甲酸酯和聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的嵌段共聚物等。1990年9月11日公布的Gosselink/Hardy/Trinh美国专利No. 4,956,447公开了含有阳离子官能度的特定较好去污剂，所述专利列入本文参考文献。

较好的去污剂是一种有对苯二甲酸酯和聚环氧乙烷嵌段的共聚物。更具体地说，这些聚合物由对苯二甲酸乙二醇酯和／或丙二醇酯和对苯二甲酸聚环氧乙烷酯的重复单元组成，对苯二甲酸乙二醇酯单元与对苯二甲酸聚环氧乙烷酯单元的摩尔比为约25:75~约35:65，所述对苯二甲酸聚环氧乙烷酯含有分子量约300~约2000的聚环氧乙烷嵌段。这种聚合去污剂的分子量范围为约5000~约55,000。

另一种较好的聚合去污剂是一种重复单元为对苯二甲酸乙二醇酯单元的可结晶聚酯，其中含有约10%~约15%（重量）对苯二甲酸乙二醇酯单元和约10%~约50%（重量）、从平均分子量为约300~约6000的聚氧乙烯二醇衍生的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元，该可结晶聚合化合物中对苯二甲酸乙二醇酯单元与聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元的摩尔比为2:1~6:1。这种聚合物的实例包括市售材料Zelcon[®] 4780（杜邦公司生产）和Milease[®] T（ICI公司生产）。

非常好的去污剂是通式（I）的聚合物：



式中X可以是任何一种适用封端基团，每个X均选自由H和含有约1~约4个碳原子的烷基或酰基基团组成的这一组，较好是甲基。n是

为水溶性而选择的，一般是约 6 ~ 约 13、较好是约 20 ~ 约 50，
u 对于有相当高离子强度的液体组合物中的配方至关重要。u 大于 10
的材料应是非常稀少的。此外，u 范围为约 3 ~ 约 5 的材料应占至少
20%，较好至少 40%。

R¹ 基团基本上是 1,4 - 亚苯基基团。这里所说的“R¹ 基团
基本上是 1,4 - 亚苯基基团”这一术语，系指这样的化合物：其中，
R¹ 基团全部是 1,4 - 亚苯基基团，或者部分地代之以其它亚芳基
或亚烷芳基基团、亚烷基基团、亚烯基基团或其混合物。可用来部分
地代替 1,4 - 亚苯基的亚芳基和亚烷芳基基团包括 1,3 - 亚苯基、
1,2 - 亚苯基、1,3 - 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。可用来部分地代替 1,4
- 亚苯基的亚烷基和亚烯基包括亚乙基、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，和它们的混合物。

对于 R¹ 基团来说，用非 1,4 - 亚苯基的基团部分代替的程度
应以不在任何大的程度上对该化合物的去污性能产生有害影响为宜。
一般来说，可容许的部分代替程度将取决于该化合物的主链长度，即
主链越长，对 1,4 - 亚苯基基团的部分代替程度就可以越高。通常，
R¹ 包含约 50% ~ 约 100% 1,4 - 亚苯基基团（0% ~ 约 50% 非
1,4 - 亚苯基基团）的化合物有足够的去污活性。例如，按照本发
明制作、间苯二甲酸（1,3 - 亚苯基）与对苯二甲酸（1,4 - 亚苯
基）的摩尔比为 40 : 60 的聚酯有足够的去污活性。然而，由于纤
维制作中用的聚酯多数含有对苯二甲酸乙二醇酯单元，因而，对于最
佳去污活性来说，通常理想的是最大限度降低用非 1,4 - 亚苯基基团
部分代替的程度。较好的是，R¹ 基团全部是（即含 100%）1,4 -

亚苯基基团，即每个 R¹ 基团都是 1,4-亚苯基。

对于 R² 基团来说，适用的亚乙基或有取代基的亚乙基基团包括亚乙基、1,2-亚丙基、1,2-亚丁基、1,2-亚己基、3-甲氧基-1,2-亚丙基和它们的混合物。较好的是，R² 基团基本上是亚乙基基团，1,2-亚丙基基团或它们的混合物。含有较高百分率的亚乙基基团倾向于提高化合物的去污活性。含有较高百分率的1,2-亚丙基基团倾向于提高化合物的水溶性。

因此，使用 1,2-亚丙基基团或类似支化等效物，对于在液体织物柔软剂组合物中掺入任何显著份额的去污成分来说是理想的。较好的是，约 75%~约 100%、更好的是约 90%~约 100% 的 R² 基团是 1,2-亚丙基基团。

每个 n 的数值是至少约 6，较好是至少约 10。每个 n 的数值范围通常是约 12~约 113。典型地说，每个 n 的数值是在约 12~约 43 这一范围。

这些高度优选的去污剂的更全面公开，详见 1986 年 6 月 25 日公布的 Gosselink 欧洲专利申请 185,427，该申请列为本文参考文献。

(2) 任选杀菌剂

可在本发明组合物中使用的杀菌剂实例是对羟苯甲酸酯尤其对羟苯甲酸甲酯、戊二醛、甲醛、Inolex 化学公司销售，商品名为 Bronopol® 的 2-溴-2-硝基丙-1,3-二醇，和 Rohm and Haas 公司销售、商品名为 Kathon® CG/ICP 的 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮与 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的混合物。在本发明组合物中使用的杀菌剂的典型水平按组合物的重量计是约 1~约 2000ppm，因所选择杀菌剂的类型而异。对羟苯甲酸甲酯在双酯化合物重量的 10% 以下就能特别有效地抑制含水织物软化组合物中的霉

菌生长。

(3) 其它任选组分

本发明可以包括通常用于纺织品处理组合物中的其它任选成分，例如，着色剂、香料、防腐剂、荧光增白剂、不透明化剂、织物调理剂、表面活性剂、稳定剂和瓜耳胶和聚乙二醇、防收缩剂、防皱剂、织物卷曲剂、斑渍剂、杀菌剂、杀真菌剂、防腐蚀剂、防泡剂等。

本发明的一种任选附加软化剂是一种非离子型织物柔软剂材料。典型地说，这样的非离子型织物柔软剂材料的HLB为约2～约9，更典型的是约3～约7。这样的非离子型织物柔软剂材料往往是或者本身就容易分散，或者当与其它材料如此前详细描述的单一长链烷基阳离子型表面活性剂并用时容易分散。通过使用更多的单一长链烷基阳离子型表面活性剂，与以下所述的其它材料的混合物，使用更热的水，和／或更多的搅拌，都可以提高可分散性。一般来说，所选择的材料应是相对结晶性的、熔点较高(如>-50°C)和相对不溶于水的。

固体组合物中任选非离子型柔软剂的水平典型地是约10%～约40%，较好是约15%～约30%，且任选非离子型柔软剂与DEQA之比是约1：6～约1：2，较好是约1：4～约1：2。液体组合物中任选非离子型柔软剂的水平典型地是约0.5%～约10%，较好是约1%～约5%。

较好的非离子型柔软剂是多元醇或其酐的脂肪酸部分酯，其中醇或酐含有2～约18，较好2～约8个碳原子，且每个脂肪酸基含有约12～约30个、较好约16～约20个碳原子。典型地说，这样的柔软剂每个分子含有约1～约3、较好约2个脂肪酸基。

这种酯的多元醇部分可以是乙二醇，甘油、聚(如二聚、三聚、四聚、五聚、和／或六聚)甘油、木糖醇、蔗糖、赤藓醇、季戊四醇、

山梨糖醇或山梨糖醇酐。山梨糖醇酐酯和聚甘油－硬脂酸酯是特别好的。

酸的脂肪酸部分通常是从有约 1,2～约 3,0、较好约 1,6～约 20 个碳原子的脂肪酸衍生的，所述脂肪酸的典型实例是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和山嵛酸。

非常适用于本发明的任选非离子型柔软剂是山梨糖醇酐酯，即山梨糖醇的酯化脱水产物，和甘油酯。

典型地通过葡萄糖催化加氢制备的山梨糖醇能以众所周知的方式脱水，生成 1,4- 和 1,5- 山梨糖醇酐以及少量异山梨糖苷（isosorbides）的混合物。（见 1943 年 6 月 29 日颁布的 Brown 美国专利 No. 2,322,821，列为本文参考文献）。

上述类型的山梨糖醇酐复杂混合物在本发明中统称为“山梨糖醇酐”（sorbitan，又译为脱水山梨糖醇）。要认识的是，这种“山梨糖醇酐”混合物也含有某种游离的未环化山梨糖醇。

本发明中所用类型的较好山梨糖醇酐软化剂，可以用标准方式，例如与脂肪酰卤或脂肪酸反应，使“山梨糖醇酐”混合物与脂肪酰基基团发生酯化来制备。酯化反应可以在任何一个可用的羟基基团上发生，而且可以制备各种单酯、二酯等。事实上，这样的反应几乎总是产生单酯、二酯、三酯等的混合物，而且只需调整各反应物的化学论量比，就能有利于所希望的反应产物。

对于山梨糖醇酐酯材料的商业生产来说，醚化和酯化一般是在同一个加工步骤中让山梨糖醇直接与脂肪酸反应进行的。这样一种山梨糖醇酐酯制备方法详见 MacDonald “Emulsifiers: Processing and Quality Control”, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 45, October 1968。

较好山梨糖醇酐酯的细节，包括化学式，可参阅美国专利No. 4, 128, 484，它已列为上文的参考文献。

这里的较好山梨糖醇酐酯的某些衍生物，特别是其“低级”乙氧基化物（即一酯、二酯和三酯，其中一个或多个未酯化-OH基团含有1～约20个羟亚乙基基团，如[Tweens®]），也可用于本发明的组合物中。因此，为了本发明之目的，“山梨糖醇酐酯”这一术语包括这样的衍生物。

为了本发明之目的，较好是有显著数量的二和三山梨糖醇酐酯存在于酯混合物中。较好是酯混合物有20～50%一酯、25～50%二酯，和10～35%三酯与四酯。

商业上作为山梨糖醇酐一酯（如—硬脂酸酯）销售的材料事实上确实含有显著数量的二酯和三酯，而且山梨糖醇酐一硬脂酸酯的典型分析表明它含有约27%一酯、32%二酯和30%三酯与四酯。因此，商业山梨糖醇酐—硬脂酸酯是一种较好的材料。硬脂酸酯／棕榈酸酯重量比范围为10：1～1：10的山梨糖醇酐硬脂酸酯与山梨糖醇酐棕榈酸酯的混合物，以及1,5—山梨糖醇酐酯，均可使用。

1,4—和1,5—山梨糖醇酐酯均可用于本发明。

用于本发明软化组合物的其它有用烷基山梨糖醇酐酯包括山梨糖醇酐一月桂酸酯、山梨糖醇酐一肉豆蔻酸酯、山梨糖醇酐一棕榈酸酯、山梨糖醇酐一山嵛酸酯、山梨糖醇酐一油酸酯、山梨糖醇酐二月桂酸酯、山梨糖醇酐二肉豆蔻酸酯、山梨糖醇酐二棕榈酸酯、山梨糖醇酐二硬脂酸酯、山梨糖醇酐二山嵛酸酯、山梨糖醇酐二油酸酯，及其混合物，和混合的牛脂烷基山梨糖醇一酯与二酯。这样的混合物是容易制备的，只需在一个简单酯化反应中使上述有羟基取代的山梨糖醇酐，尤其1,4—和1,5—山梨糖醇酐与对应的酸或酰氯反应即可。当然，要认

识到，用这种方法制备的商业材料将包括通常含有少量未环化山梨糖醇、脂肪酸、聚合物、异山梨糖苷结构等的混合物。在本发明中，较好是这样的杂质以尽可能低的水平存在。

这里采用的较好山梨糖醇酐酯可以含有多达约 15%（重量）C₂₀—C₂₆ 和更高级脂肪酸的酯以及少量 C₈ 和更低级脂肪酸酯。

甘油和聚甘油酯，特别是甘油、二聚甘油、三聚甘油和多聚甘油一酯和／或二酯，较好是一酯，在此也是较好的（例如，聚甘油一硬脂酸酯，其商品为 Radiasurf 7248）。甘油酯可以采用正常萃取、纯化和／或酯交换工艺或采用以上对山梨糖醇酐酯所述类型的酯化工艺从天然存在的甘油三酯制备。甘油的部分酯也可以进行乙氧基化，以生成“甘油酯”这一术语范围内所包括的可用衍生物。

有用的甘油和聚甘油酯包括与硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸、异硬脂酸、肉豆蔻酸和／或山嵛酸形成的单酯、和硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸、异硬脂酸、山嵛酸和／或月桂酸的二酯。要理解的是，典型的单酯含有一些二酯和三酯等。

“甘油酯”也包括聚甘油如二聚甘油至八聚甘油酯。聚甘油多醇是甘油或表氯醇缩合在一起，通过醚键把各甘油基连接起来而生成的。聚甘油多醇的单酯和／或二酯是较好的，脂肪酰基基团典型地是以上对山梨糖醇酐酯和甘油酯所述的那些基团。

（F）浓含水可生物降解纺织品柔软剂组合物（分散液）的较好制备工艺

本发明也包括含有≥28%可生物降解织物柔软剂活性组分的浓含水可生物降解季铵织物柔软剂组合物／分散液的较好制备工艺，其中包括1992年5月12日提交的待审美国专利申请系列No. 07/881,979中所述的那些组分，所述申请列为本文参考文献。织物柔软剂活

性组分和任何其它有机材料（但较好没有香料）的熔融有机预混物分散到约104°F的水槽中。然后把分散液冷却到该可生物降解织物柔软剂活性组分的主要热转变温度以上约30°F～约60°F。然后添加如上所述的电解质，添加范围为约400ppm～约7,000ppm、更好的是约1,000ppm～5,000ppm、最好的是约2,000ppm～约4,000ppm，在主要热转变温度以上约30°F～约60°F添加。在可生物降解织物柔软剂活性组分的主要热转变温度以上约50°F～约59°F的温度进行高剪切研磨。然后把分散液冷却到常温，并在常温添加剩余电解质，其数量典型地是约600ppm～约8,000ppm，更好的是约2,000ppm～约5,000ppm，最好的是约2,000ppm～约4,000ppm。作为一种较好方案，香料是在添加剩余电解质之前在常温添加的。

所述有机预混物典型地包含所述可生物降解织物柔软剂活性组分，较好还包含至少一有效量的低分子量醇加工助剂，如乙醇或异丙醇，较好是乙醇。

上述较好工艺为制备本文中所述浓含水可生物降解织物柔软剂分散液提供一种方便的方法，此时可生物降解织物软化组合物的组成为约28%～约40%、更好的是约28%～约35%、最好的是约28%～约32%总可生物降解织物柔软剂活性组分，和约1,000ppm～约15,000ppm、更好的是约3,000ppm～约10,000ppm、最好的是约4,000ppm～约8,000ppm总电解质。

在如上所述浓含水可生物降解织物柔软剂分散液的较好制备工艺中，香料是在常温添加的，其浓度是总水分散液重量的约0.1%～约2%，较好是约0.5%～约1.5%，最好的是约0.8%～约1.4%。

在本发明的方法方面，织物或纤维是在水浴中与有效量、一般是（每处理3.5kg纤维或织物）约10ml～约150ml本发明柔软剂活性组

分（包括双酯化合物）接触。当然，用量是根据用户判断，因组合物浓度、纤维或织物类型、所希望的柔软程度等而异的。较好的是，漂洗槽含有约 1.0 ~ 约 1,000 ppm、较好约 5.0 ~ 约 500 ppm 本发明 DEQA 织物软化化合物。

颗粒可以这样形成：制备一种熔体，通过冷却使之凝固，然后研磨，并过筛到所希望的程度。非常好的是，这些颗粒的基本粒子的直径为约 5.0 ~ 约 1,000、较好约 5.0 ~ 约 400、更好的是约 5.0 ~ 约 200 微米。这些颗粒可以包含更大和更小的粒子，但较好是约 8.5% ~ 约 9.5%，更好的是约 9.5% ~ 约 100% 在所指出的范围内。更小和更大的粒子当加到水中时不提供最佳乳液／分散液。可以使用这些粒子的其它制备方法，包括熔体喷雾冷却。这些基本粒子可以附聚而生成一种无尘、不粘、自由流动的粉末。这种附聚作用可以在一种常用附聚设备（即曲折捏合机，Lodige 公司）中借助于一种水溶性粘合剂进行。可用于上述附聚工艺中的水溶性粘合剂实例包括甘油，聚乙二醇，聚乙烯醇等聚合物，聚丙烯酸酯，和糖类等天然聚合物。

这些颗粒的流动性可以通过用流动改进剂例如粘土、二氧化硅或沸石粒子、水溶性无机盐、淀粉等处理颗粒表面加以改进。

实例 I 和 I a

| 成分 | I | I a |
|-----------------------------|-------|--------|
| | 重量 % | 重量 % |
| 双酯化合物 ¹ | 26.0 | 26.0 |
| 盐酸 | 0.018 | 0.0082 |
| 柠檬酸 | — | 0.005 |
| Liquitint® Blue 651 染料 (1%) | 0.25 | 0.25 |
| 香料 | 1.35 | 1.35 |

| | | |
|--------------------|------|-------|
| Teno® S - 1 | 0.10 | - |
| Irganox® 3125 | - | 0.035 |
| Kathon® (1.5%) | 0.02 | 0.02 |
| DC - 2210消泡剂 (10%) | 0.15 | 0.15 |
| CaCl₂ 溶液 (15%) | 4.33 | 3.33 |
| 去离子水 | 余额 | 余额 |
| pH = 2.8 - 3.5 | | |

粘度 = 35 - 60 厘泊

¹ . 氯化二(软牛脂酰氧乙基)·二甲铵，其中脂肪酰基基团是从具有如表 I 中所述碘值和顺／反异构体比例的脂肪酸衍生的。双酯包括单酯，双酯与单酯的重量比为 11 : 1。

以上组合物是用以下工艺制作的：

1 . 分别把双酯化合物与 Irganox 3125 的预混物和含有 HCl、柠檬酸（若使用的话）与消泡剂的水槽加热到 165 ± 5 °F（注：对 Ia，只要希望，柠檬酸可全部代替 HCl）；

2 . 在 5 ~ 6 分钟内，把双酯化合物预混物添加到水槽中。在注入期间，混合（600~1,000 转／分）和研磨（8,000 转／分，用一台 IKA Ultra Turrax T - 50 研磨机）这一批料。

3 . 在注入约一半时添加 500 ppm CaCl₂。

4 . 在 150 ~ 165 °F 注入预混物完成后，在 2 ~ 7 分钟内（200 ~ 2,500 ppm／分）添加 2,000 ppm CaCl₂，搅拌速度为 800~1,000 转／分。

5 . 在 145 ~ 155 °F，在 30 秒内添加香料。

6 . 添加染料和 Kathon 并搅拌 30 ~ 60 秒。把批料冷却至 70 ~ 80 °F。

7. 向冷却的批料中添加2,500ppm~4,000ppm CaCl_2 ，并混合。

表 I 中用来制作实例 I 和 I a 的双酯化合物的脂肪酸有下列特征。
生成双酯化合物的过程如以上所述。

表 I

| | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>4</u> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| 碘值 | 43.0 | 53.9 | 53.6 | 39.8 |
| %不饱和度 | 45.18 | 45.44 | 42.76 | 36.57 |
| C_{18} 顺／反比 | 0.56 | 11.22 | 13.00 | 1.41 |
| %顺式异构体 | 15.06 | 36.54 | 33.77 | 20.72 |
| %反式异构体 | 26.95 | 3.26 | 2.60 | 14.65 |

表 I (续)

| | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>7</u> | <u>8</u> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| 碘值 | 55.0 | 56.7 | 56.3 | 47.4 |
| %不饱和度 | 51.15 | 51.33 | 47.04 | 44.31 |
| C_{18} 顺／反比 | 9.12 | 13.93 | 12.17 | 6.14 |
| %顺式异构体 | 40.30 | 40.33 | 36.73 | 34.14 |
| %反式异构体 | 4.42 | 2.90 | 3.02 | 5.56 |

表 I (续)

| | <u>9</u> | <u>10</u> |
|----------------------|----------|-----------|
| 碘值 | 55.0 | 40.1 |
| %不饱和度 | 51.30 | 35.81 |
| C_{18} 顺／反比 | 12.91 | 2.01 |
| %顺式异构体 | 40.12 | 22.25 |
| %反式异构体 | 3.10 | 11.10 |

实例 II - VII 是从表 I 第 2 号、碘值为 53.9 的脂肪酸衍生的双酯化

合物，并以熔融形式贮存。这些实例是相对活性量度，而不是以HPLC为依据的绝对值。实例II、IV和VI最初含15.9%乙醇和0.21%水。实例III、V和VII最初含18.8%异丙醇和0.2%水。

实例 II

(120°F / 49°C)

| | <u>新鲜</u> | <u>1周</u> | <u>3周</u> |
|----|------------|------------|------------|
| | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> |
| 双酯 | 6 9 | 6 4 | 6 7 |
| 单酯 | 9 | 8 | 9 |

实例 III

(120°F / 49°C)

| | <u>新鲜</u> | <u>1周</u> | <u>3周</u> |
|----|------------|------------|------------|
| | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> |
| 双酯 | 6 8 | 7 1 | 6 7 |
| 单酯 | 9 | 9 | 9 |

实例 IV

(150°F / 66°C)

| | <u>新鲜</u> | <u>1周</u> | <u>3周</u> |
|----|------------|------------|------------|
| | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> |
| 双酯 | 6 9 | 6 8 | 6 7 |
| 单酯 | 9 | 8 | 9 |

实例 V

(150°F / 6 6 °C)

| | <u>新鲜</u> | <u>1 周</u> | <u>3 周</u> |
|----|-------------|-------------|-------------|
| | <u>重量 %</u> | <u>重量 %</u> | <u>重量 %</u> |
| 双酯 | 6 8 | 6 7 | 6 8 |
| 单酯 | 9 | 9 | 1 0 |

实例 VI

(180°F / 8 2 °C)

| | <u>新鲜</u> | <u>1 周</u> | <u>3 周</u> |
|----|-------------|-------------|-------------|
| | <u>重量 %</u> | <u>重量 %</u> | <u>重量 %</u> |
| 双酯 | 6 9 | 6 7 | 6 1 |
| 单酯 | 9 | 1 1 | 1 5 |

实例 VII

(180°F / 8 2 °C)

| | <u>新鲜</u> | <u>1 周</u> | <u>3 周</u> |
|----|-------------|-------------|-------------|
| | <u>重量 %</u> | <u>重量 %</u> | <u>重量 %</u> |
| 双酯 | 6 8 | 6 5 | 6 1 |
| 单酯 | 9 | 1 1 | 1 3 |

在 120°F / 4 9 °C ~ 150°F / 6 6 °C 贮存 3 周内未观察到降解。在 180°F / 8 2 °C 贮存 3 周内观察到约 1 0 % 相对降解。

实例VII

| | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> |
|---------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 双酯化合物 ¹ | 32 | 32 | 32 | 32 |
| 盐酸 | — | — | — | 0.10 |
| DC-2210防泡剂(10%) | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| CaCl ₂ 溶液(15%) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 椰油酸胆碱酯 | 1.00 | — | — | — |
| 牛脂胆碱酯 | — | 1.00 | — | — |
| 椰子脂肪酸 | — | — | 0.25 | — |
| 椰子·二甲基氧化胺 | — | — | — | 1.00 |
| 去离子水 | 61.65 | 61.65 | 62.40 | 61.55 |

¹ . 氯化二(软牛脂酰氧乙基)·二甲铵，其中脂肪酰基是从碘值为55的脂肪酸衍生的。

以上组合物是用以下工艺制备的：

(A) 在搅拌下，在约3分钟内，把温度为约130°F~约190°F、较好140~160°F的双酯预混合物加脂肪酸注入到温度为约130°F~约190°F、较好140~160°F的酸水槽加胆碱酯或氧化胺(当存在时)和消泡剂(当存在时)中。

(B) 在预混物注入完成且温度下降到100~130°F之后，在5分钟内添加约3,750ppm CaCl₂溶液：

(C) 在CaCl₂添加之后，以7,000转/分(IKA Ultra Turrax Mill)将组合物研磨约2分钟：

(D) 在批料冷却到约55°F~约95°F的温度之后，添加约3,750ppm CaCl₂。

如果希望在组合物中包括香料，则香料较好在研磨步骤(C)期

间或之后并在温度下降到≤130°F之后添加。

实例 IX

固体颗粒组合物加水形成液体组合物

| 成分 | 1 | 2 | 3 |
|-------------|------|------|------|
| | 重量% | 重量% | 重量% |
| 双酯化合物（1） | 8.1 | 7.74 | 6.00 |
| 乙氧基化脂肪醇（2） | 0.5 | 0.86 | — |
| PGMS（3） | — | — | 1.74 |
| 椰子胆碱酯氯化物 | — | — | 0.86 |
| 小成分（香料；消泡剂） | 0.35 | 0.35 | 0.35 |

(1) 氯化二(软牛脂酰氧乙基)·二甲铵，其中脂肪酰基基团是从具有如表 I 中所述碘值和顺／反异构体比的脂肪酸衍生的。

(2) 1 和 2 是 C₁₆—C₁₈E₁₈；

4 是 C₁₆—C₁₈E₁₁；

5 是 C₁₆—C₁₈E₁₈；

6 是 C₁₆—C₁₈E₅₀；和

7 是 C₁₆E₁₁；

(3) 商品名为Radiusurf 7248的聚甘油—硬脂酸酯。

实例 IX (续)

| 成分 | 4 | 5 | 6 |
|------------|-----|-----|-----|
| | 重量% | 重量% | 重量% |
| 双酯化合物（1） | 7.6 | 7.6 | 7.6 |
| 乙氧基化脂肪醇（2） | 1 | 1 | 1 |

(1) 氯化二(软牛脂酰氧乙基)·二甲铵，其中脂肪酰基基团是从具有如表 I 中所述碘值和顺／反异构体比的脂肪酸衍生的。

(2) 1 和 2 是 C₁₆ - C₁₈ E₁₈; 4 是 C₁₆ - C₁₈ E₁₁; 5 是 C₁₆ - C₁₈ E₁₈; 6 是 C₁₆ - C₁₈ E₅₀; 和 7 是 C₁₀ E₁₁;

实例 IX (续)

| <u>成分</u> | <u>7</u> <u>重量%</u> | <u>8</u> <u>重量%</u> | <u>9</u> <u>重量%</u> |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 双酯化合物 (1) | 7.6 | 8.1 | 23.5 |
| 乙氧基化脂肪醇 (2) | 1 | — | — |
| PGMS (3) | — | — | — |
| 椰子胆碱酯氯化物 | — | 0.5 | 2.5 |
| 小成分 (香料; 消泡剂) | — | 0.35 | 1.5 |
| 电解质 | — | — | 0.4 |

(1) 氯化二 (软牛脂酰氯乙基) · 二甲铵，其中脂肪酰基基团是从具有如表 I 中所述碘值和顺／反异构体比的脂肪酸衍生的。

(2) 1 和 2 是 C₁₆ - C₁₈ E₁₈;

4 是 C₁₆ - C₁₈ E₁₁;

5 是 C₁₆ - C₁₈ E₁₈;

6 是 C₁₆ - C₁₈ E₅₀; 和

7 是 C₁₀ E₁₁;

(3) 商品名为 Radiasurf 7248 的聚甘油 - 硬脂酸酯。

以上液体组合物是用以下给出的步骤从具有相同活性材料、100% 活性成分重量的对应固体组合物制备的。这显示出本发明固体颗粒状组合物在简单添加到轻轻搅拌 (如手工摇荡) 的微温水中之后便有效分散的惊人能力。利用更高的温度和／或有效混合条件如高剪切混合、研磨等，得到改善的结果。然而，甚至这些温和条件就能产生可接受的含水组合物。

步骤

使熔融双酯与熔融乙氧基化脂肪醇或熔融椰子胆碱酯氯化物混合。在第3号中，也添加熔融PGMS。混合物通过倾到金属板上冷却、凝固，然后研磨。用一台Rotovapor®（旋转蒸发器）除去溶剂（2小时，40—50°C，最大真空度）。所得到粉末研磨、过筛。这种粉末重组标定如下：

总活性固体是8.6%（双酯加乙氧基化脂肪醇）。自来水加热到35°C（95°F）。将消泡剂加入该水中。将活性粉末与香料粉末混合。在不断搅拌下（高达2,000转／分，10分钟）把这种混合物喷洒在水上。这种产品在贮存之前用冷却螺旋管冷却。把新鲜产品转移到瓶中，静置冷却。

实例X

含双酯化合物的组合物的粘度稳定性

| 成分 | A | B |
|-------------------|-------|-------|
| | 重量% | 重量% |
| 双酯化合物（1） | 20 | 20 |
| CaCl ₂ | 0.072 | 0.072 |
| HCl | 0.07 | 0.07 |
| 去离子水 | 余额 | 余额 |

(1) A是一种硬的氯化二(牛脂酰氧乙基)·二甲铵，其脂肪酸碘值为<3，实际所有不饱和度均呈反式。B是部分不饱和的氯化二(烷酰氧乙基)·二甲铵，有下列近似分布：C₁₄(4%)，C₁₆(30%)，C₁₈(65%)。脂肪酸碘值是11.3，含12.6% C₁₈单一不饱和链。这个C₁₈单一不饱和链含70%(8.87%总烷基)顺式异构体和30%反式异构体(3.8%总烷基)。

| | <u>粘度 (mPas)</u> | | | |
|--------|------------------|--------------|-----------|--------------|
| | <u>4 °C</u> | <u>10 °C</u> | <u>常温</u> | <u>35 °C</u> |
| A : 新鲜 | - | - | 30 | - |
| 3 天 | 680 | 28 | 25 | 30 |
| 1 周 | 凝胶 | 800 | 20 | 32 |
| 2 周 | 凝胶 | 凝胶 | 15 | 48 |
| B : 新鲜 | - | - | 27 | - |
| 3 天 | 35 | 32 | 25 | 32 |
| 1 周 | 40 | 34 | 25 | 27 |
| 2 周 | 52 | 35 | 27 | 30 |

实例 X I

具有低温稳定性的浓双酯组合物

| <u>成分</u> | <u>重量%</u> |
|-------------------|------------|
| 双酯化合物 (1) | 22.7 |
| PGMS (2) | 3.5 |
| 牛脂醇乙氧基化物 (25) | 1.5 |
| 去污聚合物 (3) | 0.33 |
| 聚硅氧烷消泡剂 | 0.019 |
| CaCl ₂ | 0.29 |
| HCl | 0.08 |
| PEG4000 | 0.60 |
| 小成分 | 1.00 |
| 去离子水 | 余额 |

(1) 氯化软二(牛脂酰氧乙基)-二甲铵，其中脂肪酰基基团是从碘值18、顺／反异构体重量比为70／30的脂肪酸衍生的。

- (2) 商品名为 Radiasurf 248 的聚甘油 - 硬脂酸酯。
- (3) 环氧乙烷和对苯二甲酸酯的共聚物，具有去污剂通式 (I)、其中每个 X 都是甲基，每个 n 都是 4~0，u 是 4，每个 R¹ 基本上都是 1,4-亚苯基基团，每个 R² 基本上都是亚乙基、1,2-亚丙基基团，或它们的混合物。

实例 X II

稳定的熔融双酯化合物

| <u>成分</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|---------------|------------|------------|------------|------------|
| | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> |
| 双酯化合物 (1) | 77.0 | 76.0 | 76.5 | 77.0 |
| 单酯化合物 | 4.0 | 6.1 | 7.0 | 7.0 |
| 双酯胺和盐酸双酯胺 | 3.2 | 3.0 | 2.4 | 2.5 |
| 脂肪酸 | 1.5 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| 异丙醇 | 14.0 | 14.0 | — | — |
| 乙醇 | — | — | 13.1 | 13.6 |
| 水 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.1 |
| BHT (丁基化羟基甲苯) | 0.1 | 0.1 | — | — |
| 棓酸丙酯 | — | — | 0.1 | — |
| Irganox® 3125 | — | — | — | 0.05 |
| 柠檬酸 | 0.10 | 0.10 | 0.05 | 0.005 |
| 合计 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 脂肪酸碘值 | 18 | 55 | 47 | 56 |

(1) 氯化二(软牛脂酰氯乙基)·二甲铵，其中 A 的脂肪酰基基团的碘值为 18，顺／反异构体比为 70 / 30；B、C 和 D 是从具有分别如表 I No. 9 和 No. 8 中所示碘值和顺／反异构体比的脂肪

酰基基团衍生的。

实例 X III

实例 X III 是从表 I No. 1、碘值 43、以熔融形式贮存的脂肪酸衍生的双酯化合物，这些是以 HPLC（高压液相色谱）为准的活性组分相对量度。每个样品中的初始乙醇水平是大约 1.2 - 1.3%。含 0.2%（重量）水的样品在 3 周显示较好的贮存稳定性。

| | (150°F / 66°C) | |
|----|-------------------------|-------------------------|
| | <u>新鲜</u> <u>重量%</u> | <u>3周</u> <u>重量%</u> |
| 双酯 | 7.6 | 7.5 |
| 单酯 | 8 | 9 |
| 水 | 0.2 | 0.53 |
| 双酯 | 7.7 | 7.4 |
| 单酯 | 9 | 1.0 |
| 水 | 0.68 | 0.71 |
| 双酯 | 7.6 | 7.3 |
| 单酯 | 9 | 1.2 |
| 水 | 1.1 | 1.23 |
| 双酯 | 7.6 | 7.1 |
| 单酯 | 9 | 1.2 |
| 水 | 1.7 | 1.42 |

实例 X IV

| | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> | <u>重量%</u> |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|
| 双酯化合物 ¹ | 32 | 32 | 32 | 32 |
| 盐酸 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.01 |
| DC-2210消泡剂(10%) | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| CaCl ₂ | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.80 |
| 椰子脂肪酸 | 1.5 | 0.25 | 0.25 | — |
| 乙醇 | 3.90 | 4.50 | 4.90 | 5.25 |
| 香料 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 |
| 去离子水 | 60.40 | 61.10 | 60.70 | 60.50 |

¹ . 氯化二(软牛脂酰氧乙基)·二甲铵。

以上组合物是用如下工艺制备的：

1. 把预混物*注入酸水槽中，并在70—75℃研磨；在70℃添加500ppm CaCl₂；在65℃添加3,500ppm CaCl₂；在63℃添加香料；在25℃添加3,500ppm CaCl₂。

2. 把预混物*注入酸水槽中，并在70—75℃研磨；在70℃添加500ppm CaCl₂；在60℃添加3,500ppm CaCl₂；在24℃添加3,500ppm CaCl₂；并在23℃添加香料。

3. 把预混物*注入70—75℃的酸水槽中；在70℃添加500ppm CaCl₂；在40℃添加2,500ppm CaCl₂；在23℃添加4,500ppm CaCl₂；在22℃研磨；并在22℃添加香料。

4. 把预混物*注入60℃的酸水槽中；在40℃添加3,750ppm CaCl₂；在30℃研磨；在23℃添加3,750ppm CaCl₂；并在23℃添加香料。

5. 把预混物*注入60℃的酸水槽中；在40℃添加3,750ppm

CaCl_2 ；在30°C添加香料并研磨；在23°C添加3,750ppm CaCl_2

6. 把预混物*注入60°C的酸水槽中；在40°C添加3,750ppm CaCl_2 ；在32°C研磨；在23°C添加香料；在23°C添加3,750ppm CaCl_2 。

7. 把预混物**注入65°C的酸水槽中；在40°C添加4,000ppm CaCl_2 ；在33°C研磨；在23°C添加香料；并在23°C添加4,000ppm CaCl_2 。

* 此预混物含有活性组分加乙醇加椰子脂肪酸。

** 此预混物含有活性组分加乙醇。

实例X IV (续)

| 组合物 | 工艺键 | 初始粘度 | 老化粘度 | 分散相体积 |
|-----|-----|-------|----------------|----------|
| I | 1 | 乳油状 | - | 无数据 |
| II | 2 | 448厘泊 | - | 无数据 |
| II | 3 | 143厘泊 | 390厘泊 (5天) | 无数据 |
| III | 4 | 5.8厘泊 | 333厘泊 (3天) | 7.3-7.4% |
| III | 5 | 145厘泊 | 175厘泊 (13天) | 7.1% |
| III | 6 | 125厘泊 | 162厘泊 (13天) | 6.6-6.7% |
| IV | 7 | 112厘泊 | 125厘泊 (14天) | 6.8% |