



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101855331 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200880115741. 7

*C11D 3/30* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 22

*C11D 3/42* (2006. 01)

(30) 优先权数据

08156743. 0 2008. 05. 22 EP

0717485. 7 2007. 09. 08 GB

(56) 对比文件

CN 1225122 A, 1999. 08. 04, 全文.

审查员 王彩虹

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/061039 2008. 08. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/030601 EN 2009. 03. 12

(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 R·A·亨特 M·S·莫罕马迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐晶 黄可峻

(51) Int. Cl.

*C11D 1/62* (2006. 01)

*C11D 3/26* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

与织物调理剂相关的改进

(57) 摘要

本发明公开了通过掺入光漂白剂, 包含不饱和和脂肪链的组合物具有降低或消除的基本气味(base off-odour)。

1. 一种织物调理剂组合物,所述组合物包含季铵化合物和光漂白剂,其中所述季铵化合物具有不饱和脂肪链,且其中所述光漂白剂为单线态氧光漂白剂或所述光漂白剂包括单线态氧光漂白剂的组合;且其中所述光漂白剂选自酸性红 51、Tinolux BBS、Tinolux BMC 及其混合物,

其中所述季铵化合物衍生自碘值为 20-140 的脂肪原料,

其中所述光漂白剂以所述组合物总重量的 0.00003-0.05% 的含量存在,

其中所述季铵化合物的含量为所述组合物总重量的 2% -55%。

2. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述季铵化合物衍生自碘值为 20-60 的脂肪原料。

3. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述季铵化合物衍生自碘值为 20-50 的脂肪原料。

4. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述季铵化合物衍生自碘值为 25-45 的脂肪原料。

5. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述光漂白剂以所述组合物总重量的 0.0001-0.04% 的含量存在。

6. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述光漂白剂以所述组合物总重量的 0.002-0.04% 的含量存在。

7. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述季铵化合物为酯-连接的三乙醇铵季铵化合物。

8. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述季铵化合物以所述组合物总重量的 3-50% 的含量存在。

9. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述季铵化合物以所述组合物总重量的 4-40% 的含量存在。

10. 权利要求 1 的织物调理剂组合物,其中所述季铵化合物以所述组合物总重量的 5-30% 的含量存在。

11. 权利要求 1-10 中任一项的织物调理剂组合物,其中所述组合物还包含脂肪络合剂,其中所述脂肪络合剂包括脂肪醇和脂肪酸。

12. 权利要求 1-10 中任一项的织物调理剂组合物,其中所述组合物还包含香料。

13. 权利要求 12 的织物调理剂组合物,其中所述香料以所述组合物总重量的 0.01-10% 的含量存在。

14. 权利要求 1-10 中任一项的织物调理剂组合物,其中所述组合物还包含蓝色或紫色调色染料。

15. 光漂白剂在降低包含季铵化合物的织物调理剂组合物的基本气味中的用途,其中所述季铵化合物具有不饱和脂肪链,其中所述光漂白剂为单线态氧光漂白剂或所述光漂白剂包括单线态氧光漂白剂的组合;且其中所述光漂白剂选自酸性红 51、Tinolux BBS、Tinolux BMC 及其混合物,

其中所述季铵化合物衍生自碘值为 20-140 的脂肪原料,

其中所述光漂白剂以所述组合物总重量的 0.00003-0.05% 的含量存在,

其中所述季铵化合物的含量为所述组合物总重量的 2% -55%。

16. 权利要求 15 的用途,其中所述织物调理剂组合物由权利要求 2-14 中任一项所定义。

17. 光漂白剂在由权利要求 1-14 中任一项所定义的织物调理剂组合物中改进洗后物品的清新感中的用途。

18. 光漂白剂在由权利要求 1-14 中任一项所定义的织物调理剂组合物中改进洗后物品的洁净气味中的用途。

19. 光漂白剂在由权利要求 1-14 中任一项所定义的织物调理剂组合物中降低霉味中的用途。

20. 光漂白剂在由权利要求 1-14 中任一项所定义的织物调理剂组合物中改进洗衣调理产品的香味持久性中的用途。

## 与织物调理剂相关的改进

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光漂白剂在包含具有不饱和脂肪链的活性物质的织物调理剂组合物中降低和消除脂肪基本气味 (fatty base odours) 中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 衍生自不饱和脂肪酰基或酸原料的所谓的‘软性’织物软化活性物质的优点是容易配制和制造,且当与所谓的‘硬化’柔软剂(即,衍生自完全或几乎完全饱和的脂肪化合物的那些)相比,在变化的气候储存条件下物理稳定性更大。

[0004] 但是,‘软性’活性物质的缺点在于产生使人不愉悦的脂肪基本气味。认为该气味至少部分是由于脂肪链中的双键因自氧化而酸败所引起的。在用这些软性活性物质处理的过程中和处理之后,在原料、配制的产品和底物本身(例如织物)中可检测到恶臭。

[0005] 在现有技术中解决恶臭问题的一种通用的方法为用香料掩盖恶臭。

[0006] 香料成分用于抵消在不同的底物上产生的恶臭。

[0007] 例如,WO 2008/026140 A2(Firmenich) 在包括纺织品处理产品例如织物柔软剂的各种产品中使用包含至少一种腈物质与另一种香料物质的组合的香料成分的腐气抵消混合物来中和烟草、浴室或厨房恶臭、动物恶臭等等。

[0008] WO 2006/058297 A1(Procter & Gamble) 在包括洗衣和洗碗洗涤剂的一系列清洁和处理组合物中使用香料组合物来掩盖脂肪酸气味,特别用于掩盖由酶产生的短链脂肪酸(例如丁酸)所产生的那些气味。

[0009] WO 2006/066705 A1(Unilever) 描述了一种包含吡喃酮衍生物的恶臭降低盥洗棒状组合物。在该盥洗棒中使用吡喃-4-酮衍生物作为特定的气味掩盖剂能使棒状组合物中包含的香料的含量降低。

[0010] 但是,这些方法往往昂贵,通常需要提高专门的香料成分的含量。此外,在软性织物调理剂中,通常可注意到基本气味 (base odour) 作为本底气味,特别在香料已蒸发后在穿戴过程中。

[0011] 在现有技术中可找到的另一种方法为通过非香料成分实现气味掩盖。例如,WO 2008/020058 A2(Dresden University) 描述了使用单糖或二糖来掩盖气味。

[0012] 我们发现,消费者容易觉察在香料掩盖下的基本气味 (base-off-odour)。仍需要各种方式来消除在包含含有不饱和脂肪链的原料的组合物中由该原料所引起的恶臭。

[0013] 将光漂白剂加入到洗衣组合物中作为漂白剂或清洁剂。

[0014] WO 1998/32827 和 US 5916481(Procter & Gamble) 涉及包含光漂白剂和洗涤表面活性剂的清洁组合物。

[0015] WO 2001/44424(Unilever) 公开了一种包含自由基引发剂和硬化季铵化合物的织物护理组合物。

[0016] WO 1999/20722 和 US 2005/0153869(Procter & Gamble) 描述了织物软化和洗涤剂组合物。光漂白剂可以至多 0.1wt% 的量作为任选的成分存在于洗涤组合物中,该洗涤组合物也可任选包含“AQA”(一种含非酯的季铵化合物)与中间支化的脂肪皂的组合。

[0017] 我们意外地发现,通过使用光漂白剂可降低或消除包含不饱和脂肪链的原料的基本气味。意外的是,与自氧化不同,使用光氧化可除去瓶子液上空间中的基本气味和沉积后织物上的基本气味。由于不需要提高香料的含量而使布更长时间保持更清新,因此这一点在商业上是值得关注的。

[0018] 发明概述

[0019] 本发明提供了包含季铵化合物和光漂白剂的组合物,其中所述季铵化合物具有不饱和脂肪链。

[0020] 本发明的另一方面提供了光漂白剂在降低包含季铵化合物的组合物的基本气味中的用途,其中所述季铵化合物具有不饱和脂肪链。

[0021] 本发明的其他方面提供了光漂白剂在组合物中改进洗后物品的清新感、改进洗后物品的洁净气味、降低在干燥时可出现的霉味和改进洗衣调理产品的香味持久性中的用途。

[0022] 发明详述

[0023] 光漂白剂

[0024] 在本发明的上下文中,“光漂白剂”为当暴露于日光时形成活性漂白物质的任何化学物质,且优选在反应中未永久消耗。优选的光漂白剂包括单线态氧光漂白剂和自由基光漂白剂,最优选单线态氧光漂白剂。下文中详述合适的光漂白剂。可使用单一的光漂白剂或多种光漂白剂的组合。可使用任何合适的组合,例如多种单线态氧光漂白剂的组合。

[0025] 存在于组合物中的光漂白剂的优选的含量为所述组合物总重量的 0.00003 % -0.05 %, 优选 0.0001 % -0.04 %, 更优选 0.001 % -0.04 %, 还更优选 0.002 % -0.04 %。

[0026] 光漂白剂的存在有助于避免在干燥时可出现的“霉”味,且在含棉织物上提供中性或期望的清新清新和洁净气味,而无需使用香料物质。

[0027] 本发明还涉及光漂白剂在改进洗衣调理产品的香味持久性中的用途。

[0028] 如上所述,适用于本发明的光漂白剂包括单线态氧光漂白剂和自由基光漂白剂。

[0029] 单线态氧光漂白剂

[0030] 单线态氧光漂白剂 (PB) 如下起作用:

[0031]  $PB + \text{光} \rightarrow PB^*$

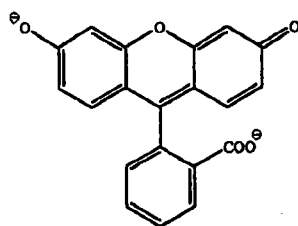
[0032]  $PB^* + {}^3O_2 \rightarrow PB + {}^1O_2$

[0033] 光漂白剂分子吸收光,并达到电子激发态  $PB^*$ 。该电子激发态被周围的三线态氧  ${}^3O_2$  淬灭,形成单线态  ${}^1O_2$ 。单线态氧为高度反应性漂白剂。

[0034] 合适的单线态氧光漂白剂可选自水溶性酞菁化合物,特别是金属化的酞菁化合物,其中金属为 Zn- 或 Al-Z1 或 Al/Zn-Z1,其中 Z1 为卤离子、硫酸根、硝酸根、羧酸根、链烷酸根或羟基离子。优选酞菁具有 1-4 个与其共价键合的  $SO_3X$  基团,其中 X 为碱金属或铵离子。这些化合物描述于 W02005/014769(Ciba)。光漂白剂可选自酸性红 51、Tinolux BBS、Tinolux BMC 及其混合物。优选的金属酞菁化合物为 Tinolux BB S 和 Tinolux BMC(Ciba)。

[0035] 优选咕吨类型染料,特别是基于以下结构的那些:

[0036]



[0037] 其中所述染料可被卤素和其他元素 / 基团取代。特别优选的实例为食品红 14 (酸性红 51)、玫瑰红 (Rose Bengal)、根皮红 B (Phloxin B) 和曙红 Y (Eosin Y)。

[0038] 光敏化形成单线态氧的量子产量可参见 J. Phys. Chem. Ref. Data 1993, 第 22 卷, 第 1 期, 第 113-262 页。优选在有机溶剂或 D<sub>2</sub>O 中测定的单线态氧形成的量子产量大于 0.05, 更优选大于 0.1。

[0039] 产生单线态氧的其他化合物包括叶绿素、香豆素、卟啉、肌红蛋白、核黄素、胆红素和亚甲蓝。

[0040] 单线态氧光漂白剂通常赋予织物某些颜色。为了使布具有吸引人的白色色调, 优选蓝色或紫色调色染料与 W02005/003274 (Unilever) 和 W02005/003277 (Unilever) 中所述的调色染料组合使用。特别优选的调色染料为直接紫 9、35 和 99 类型的双偶氮直接染料和酸性吖嗪染料 (如酸性紫 50 和酸性蓝 98)。

[0041] 自由基光漂白剂

[0042] 自由基光漂白剂 (自由基光引发剂) 为塑料和固化行业中众所周知的化学物质。这些应用广泛讨论于文献, 例如参见 H. F. Gruber Prog. Polym. Sci. 17 (1992), 953-1044 和其中引用的参考文献。自由基光漂白剂为当暴露于光时反应以形成可引发烯烃聚合的中性自由基的有机化学物质。近来发现自由基光漂白剂为有效的洗衣光漂白剂: 专利申请 UK 9917451.8 教导了将其用于主洗洗衣粉和洗衣液, 其中将光引发剂均匀混合到洗衣粉或洗衣液中。

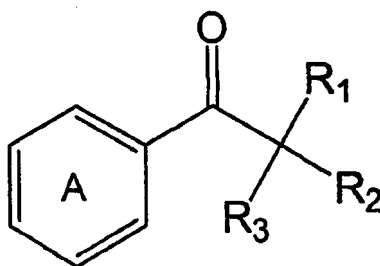
[0043] 自由基光漂白剂为吸收光 (通常为 290-400nm) 以产生以有机碳为中心的自由基的分子。

[0044] 通过分子间夺氢或通过分子内  $\alpha$  或  $\beta$  键裂可使自由基光漂白剂起作用。

[0045] 合适的自由基光漂白剂可选自醌、酮、醛和氧化膦。优选在 290-400nm 之间最大消光系数 (在乙醇中测定) 大于 10, 更优选大于  $100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ 。

[0046] 特别优选的一类自由基光漂白剂基于以下结构:

[0047]



[0048] 其中

[0049] R1 可为 H、OH、O- 烷基 (优选甲氧基或乙氧基);

[0050] R2 可为 H、支链或直链 C1-C9 烷基;

[0051] R3 可为 H、C1-C9 烷基。

[0052] 优选 R1、R2 和 R3 为氢。

[0053] 苯环 A 可在 3、4 和 5 位被以下基团取代：

[0054] 支链或直链 C1-C9 烷基（优选甲基、乙基）、OR4，其中 R4 可为支链或直链 C1-C9 烷基，优选甲基或乙基。

[0055] 该类型的优选的实例为苯乙酮、4-甲基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮。二苯甲酮和维生素 K3 也是优选的自由基光漂白剂。

[0056] 其他合适的键裂自由基光引发剂可选自以下类型：

[0057] (a)  $\alpha$ -氨基酮，特别是包含苯甲酰基部分的那些，也称为  $\alpha$ -氨基苯乙酮，例如 2-甲基 1-[4-苯基]-2-吗啉代丙-1-酮 (Irgacure 907, 商标)、(2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁-1-酮 (Irgacure 369, 商标)；

[0058] (b)  $\alpha$ -羟基酮，特别  $\alpha$ -羟基苯乙酮，例如 (1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮) (Irgacure 2959, 商标)、1-羟基-环己基-苯基-酮 (Irgacure 184, 商标)；

[0059] (c) 含磷光引发剂，包括单酰基和双酰基氧化膦和硫化膦，例如 2,4,6-(三甲基苯甲酰基)二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦 (Irgacure 819, 商标)，(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯 (Lucerin TPO-L(商标)，购自 BASF)；

[0060] (d) 二烷氧基苯乙酮；

[0061] (e)  $\alpha$ -卤代苯乙酮；

[0062] (f) 三酰基氧化膦；

[0063] (g) 基于苯偶姻的光引发剂；和

[0064] (h) 基于噻吨的光引发剂。

[0065] 其他合适的自由基光漂白剂公开于 WO 9607662(三酰基氧化膦)、US 5399782(硫化膦)、US 5410060、EP-A-57474、EP-A-73413(氧化膦)、EP-A-088050、EP-A-0117233、EP-A-0138754、EP-A-0446175 和 US 4559371。

[0066] 再其他合适的光漂白剂例如公开于 Ciba Geigy 名下的 EP-A-0003002、Ciba Geigy 名下的 EP-A-0446175、Ciba Geigy 名下的 GB 2259704(烷基双酰基氧化膦)、US 4792632(双酰基氧化膦)、CibaGeigy 名下的 US 5554663( $\alpha$ -氨基苯乙酮)、US 5767169(烷氧基苯基取代的双酰基氧化膦)和 US 4719297(酰基膦化合物)。

[0067] 自由基光漂白剂概括地讨论于 A. F. Cunningham, V. Desorby, K. Dietliker, R. Husler 和 D. G. Leppard, Chemia 48(1994)423-426。自由基光漂白剂讨论于 H. F. Gruber Prog. Polym. Sci. 17(1992)953-1044。

[0068] 不排除无机光漂白剂(包括二氧化钛)，但不太优选无机光漂白剂。

[0069] 优选的光漂白剂具有对抗细菌和/或真菌的杀微生物或抑制微生物功能。特别优选的光漂白剂与单不饱和物质的反应性低，以致与存在于调理剂分子中的烷基链的反应最小化。我们认为，单线态氧光漂白剂这种类型的反应性低。当光漂白剂为阴离子性质时，应选择与季铵调理剂结合趋势低的光漂白剂，比起不太大体积的取代基，优选具有较大体积取代基的分子。

[0070] 一些光漂白剂赋予织物颜色。为了使布具有吸引人的白色色调，优选蓝色或紫色调色染料与光漂白剂组合使用。或者，可使用多种光漂白剂的组合来产生白色色调。

[0071] 优选的染料描述于 W02005/003274(Unilever) 和 W02005/003277(Unilever)。特别优选的调色染料为双偶氮直接染料(特别是直接紫 9、35 和 99 类型的那些)和酸性吡嗪染料(如酸性紫 50 和酸性蓝 98)。可选的调色染料如下所述。

[0072] 季铵化合物

[0073] 本发明涉及具有不饱和链的季铵化合物,因此产生基本气味。这类化合物通常衍生自碘值为 20-140,优选为 20-60,更优选为 20-50,最优选为 25-45 的脂肪酸或酰基原料。也就是说,优选烷基或烯基链为基本上不饱和的。不饱和链来自不饱和脂肪原料。季铵化合物的碘值类似于它们所衍生自的脂肪原料的碘值。

[0074] 如果在组合物中存在季铵物质的混合物,则以上所指碘值代表存在的所有季铵物质的母体脂肪酰基化合物或脂肪酸的平均碘值。同样,如果在组合物中存在任何饱和季铵物质,则以上所指碘值代表存在的所有季铵物质的母体脂肪酰基化合物或脂肪酸的平均碘值。当使用软和硬季铵物质的混合物时,硬化物质的含量优选低于存在的季铵物质总量的 50%,更优选低于 20%,还更优选低于 5%,最优选低于 2%。但是,优选不存在硬化物质。

[0075] 这种化合物具有母体脂肪化合物(例如牛油)的强烈的基本气味或来自其他植物来源(例如棕榈油)的油味。因此,高碘值柔软剂物质需要本发明包括的气味掩盖香料且香料含量增加。

[0076] 碘值定义为每 100g 测试物质吸收的碘的克数。使用在 Anal. Chem., 34, 1136(1962), Johnson 和 Shoolery 以及 EP 593, 542(Unilever, 1993) 中所述的方法, NMR 光谱法为确定本发明柔软剂的碘值的合适技术。

[0077] 优选存在于本发明组合物中的季铵化合物的含量为所述组合物总重量的 2%-55%, 优选 3%-50%, 更优选 4%-40%, 优选 5%-30% 重量, 例如为 6-20% 重量。

[0078] 在另一实施方案中,季铵化合物可以大于所述组合物总重量的 80%, 优选 90% 的含量存在。

[0079] 用于本发明组合物的优选的季铵织物调理剂为所谓的“酯季铵盐”。

[0080] 特别优选的物质为包含单酯、二酯和三酯连接的组分的混合物的酯-连接的三乙醇铵 (TEA) 季铵化合物。

[0081] 通常,基于 TEA 的织物软化化合物包含化合物的单酯、二酯和三酯形式的混合物。通常二酯连接的组分不多于所述织物软化化合物重量的 70%, 优选不多于 60%, 例如不多于 55%, 或甚至不多于所述织物软化化合物的 45%, 且存在至少 10% 的单酯连接的组分。

[0082] 适用于本发明的第一类季铵化合物 (QAC) 用式 (I) 表示:



[0084] 其中各 R 独立地选自 C<sub>5-35</sub> 烷基或烯基; R<sup>1</sup> 表示 C<sub>1-4</sub> 烷基、C<sub>2-4</sub> 烯基或 C<sub>1-4</sub> 羟烷基; T 通常为 O-CO- (即, 通过其碳原子与 R 键合的酯基), 但是或者可为 CO-O (即, 通过其氧原子与 R 键合的酯基); n 为选自 1-4 的数; m 为选自 1、2 或 3 的数; 且 X<sup>-</sup> 为阴离子反荷离子, 例如卤离子或烷基硫酸根, 例如氯离子或甲基硫酸根。优选式 I 的二酯变体 (即, m = 2), 且其通常伴有单酯和三酯类似物。这些物质特别适用于本发明。

[0085] 特别优选的试剂为富含甲基硫酸三乙醇铵的二酯的制剂, 或者称为“TEA 酯季铵盐”。

[0086] 商品实例包括购自 Clariant 的 Prapagen™ TQL 和购自 Kao 的 Tetranyl™



AHT-1(均为甲基硫酸三乙醇铵的二-[硬化牛油酯]);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]),均购自Kao;和Rewoquat™ WE15(具有衍生自C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>和C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>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),购自Witco Corporation;和Stepantex(购自Stepan)软质系列Stepantex VT90、VA90、SP90、和硬质系列Stepantex UL85。

[0087] 适用于本发明的第二类季铵化合物用式(II)表示:



[0089] 其中各R<sup>1</sup>基团独立地选自C<sub>1-4</sub>烷基、羟烷基或C<sub>2-4</sub>烯基;且其中各R<sup>2</sup>基团独立地选自C<sub>8-28</sub>烷基或烯基;且其中n、T和X<sup>-</sup>如上定义。

[0090] 优选的该第二组的物质包括1,2-双[牛油酰氧基]-3-三甲基铵基丙烷氯化物、1,2-双[硬化牛油酰氧基]-3-三甲基铵基丙烷氯化物、1,2-双[油酰基氧基]-3-三甲基铵基丙烷氯化物和1,2-双[硬脂酰氧基]-3-三甲基铵基丙烷氯化物。这些物质描述于US 4,137,180(Lever Brothers)。优选这些物质还包含一定量的相应的单酯。

[0091] 适用于本发明的第三组季铵化合物用式(III)表示:



[0093] 其中各R<sup>1</sup>基团独立地选自C<sub>1-4</sub>烷基或C<sub>2-4</sub>烯基;且其中各R<sup>2</sup>基团独立地选自C<sub>8-28</sub>烷基或烯基;且n、T和X<sup>-</sup>如上定义。优选的该第三组的物质包括双(2-牛油酰氧基乙基)二甲基氯化铵。

[0094] 香料

[0095] 优选本发明组合物包含一种或多种香料。优选香料存在的量为所述组合物总重量的0.01-10%,更优选0.05-5%,还更优选0.1-4.0%,最优选0.2-4.0%。

[0096] 香料的有用组分包括天然和合成来源的物质。其包括单种化合物和混合物。这类组分的具体实例可参见当前的文献,例如,Fenaroli的Handbook of Flavor Ingredients(食用香料成分手册),1975,CRC Press;Synthetic Food Adjuncts(合成的食品辅助剂),1947,M. B. Jacobs, Van Nostrand 编辑;或者Perfume and Flavor Chemicals(香料和食用香料化学物质),S. Arctander,1969, Montclair, N. J. (USA)。这些物质为日化香料、食用香料和/或加香消费品领域技术人员众所周知的,即,赋予传统上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的气味和/或味道。

[0097] 在本发明上下文中,香料不仅是指全配制的产品香精,而且还指该香精的所选组分,特别是易于丧失例如所谓的“头香”的那些。

[0098] 头香由Poucher定义(Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2): 80[1955])。众所周知的头香的实例包括柑橘油、里哪醇、乙酸里哪酯、薰衣草、二氢月桂烯醇、氧化玫瑰和顺式-3-己醇。头香通常占香料组合物的15-25% wt,在包含提高含量的头香的本发明的那些实施方案中,预期至少20% wt的头香存在于包封内。

[0099] 可将香料或香料前体中的一些或全部包封,包封对其有利的典型的香料组分包括具有较低沸点的那些,优选沸点低于300℃,优选100-250℃的那些,以及可产生这些组分的香料前体。

[0100] 还有利的是包封具有低Log P(即,分配到水中的那些)的香料组分,优选Log P小于3.0。具有较低沸点和较低Log P的这些物质称为“延迟释香(delayed blooming)”香

料成分,且包括以下物质:

[0101] 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、苄醇、甲酸苄酯、异戊酸苄酯、丙酸苄酯、 $\beta$ ,  $\gamma$ -己烯醇、樟脑胶、左旋-香芹酮、d-香芹酮、肉桂醇、甲酸肉桂基酯、顺式-茉莉酮、顺式乙酸-3-己烯酯、枯茗醇、女贞醛 (Cyclal C)、二甲基苄基甲醇、乙酸二甲基苄基甲酯、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙基戊基酮、苯甲酸乙酯、丁酸乙酯、乙基己基酮、乙酸乙基苯酯、桉叶油素、丁子香酚、乙酸葑基酯、Flor Acetate (乙酸三环癸烯基酯)、Frutene (丙酸三环癸烯基酯)、香叶醇、己烯醇、乙酸己烯酯、乙酸己酯、甲酸己酯、氢化阿托醇、羟基香茅醛、二氢茛酮、异戊醇、异薄荷酮、乙酸异胡薄荷酯、异喹诺酮、女贞醛、里哪醇、氧化里哪醇、甲酸里哪酯、薄荷酮、薄荷基苯乙酮、甲基戊基酮、邻氨基苯甲酸甲酯、苯甲酸甲酯、乙酸甲基苄基酯、甲基丁子香酚、甲基庚烯酮、辛炔酸甲酯 (methyl heptene carbonate)、甲基庚基酮、甲基己基酮、乙酸甲基苄基甲酯、水杨酸甲酯、N-甲基邻氨基苯甲酸甲酯、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、苯乙醛、乙酸苯基乙酯、苯乙醇、苯基乙基二甲基甲醇、乙酸异戊烯酯、硼酸丙酯、长叶薄荷酮、氧化玫瑰、黄樟脑、4-萜品醇、 $\alpha$ -萜品醇和/或苯乙醛缩二甲醇。

[0102] 优选的非包封的香料成分为 ClogP 超过 3 的那些疏水性香料组分。本文使用的术语“ClogP”是指底数为 10 的辛醇/水分配系数 (P) 的对数。香料物质 (PRM) 的辛醇/水分配系数为在辛醇与水中的平衡浓度之间的比率。假定该量为 PRM 在非极性溶剂 (辛醇) 中的平衡浓度与其在极性溶剂 (水) 中浓度的比率, ClogP 也衡量物质的疏水性 -ClogP 值越高, 则该物质越具有疏水性。ClogP 值可由称为“CLOGP”的程序容易地计算, 该程序得自 Daylight Chemical Information Systems Inc., Irvine Calif., USA。辛醇/水分配系数详述于美国专利 5, 578, 563。

[0103] ClogP 超过 3 的香料组分包括: 龙涎酮 (Iso E super)、香茅醇、肉桂酸乙酯、白檀醇 (Banalol)、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、异丁子香基甲基醚、茛、辛二酸二乙酯、L-薄荷酮、外消旋薄荷酮、异丁酸对甲苯基酯、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、辛腈、 $\gamma$ -壬内酯、橙花醇、反式-香叶醇、1-乙烯基庚醇、桉叶油素、4-萜品醇、二氢香芹醇、2-甲氧基苯甲酸乙酯、环己烷甲酸乙酯、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、苯并呋喃、异戊酸丙酯、丁酸异丁酯、丙酸异戊酯、乙酸 2-乙基丁酯、6-甲基-四氢喹啉、丁子香基甲基醚、二氢肉桂酸乙酯、3, 5-二甲氧基甲苯、甲苯、苯甲酸乙酯、丙基苄基甲酮、 $\alpha$ -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、正丁酸仲丁酯、1, 4-桉树脑、葑醇、蒎醇、顺式-2-蒎醇、2, 4-二甲基苯乙酮、异丁子香酚、黄樟脑、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、里哪醇、丁酸苄酯、乙二醇二丁酸酯、邻苯二甲酸二乙酯、苯硫醇、枯醇、间甲苯基喹啉、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、异二甲苯基甲醛、山梨酸乙酯、丙酸苄酯、乙酸 1,3-二甲基丁酯、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、环十五内酯和 2-苯基乙酸 2-苯乙酯。

[0104] 通常多种香料组分存在于制剂中。在本发明组合中,预计存在四种或更多种,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以上给出的延迟释香香料名单和/或 ClogP 超过 3 的香料组分名单的不同香料组分存在于香料中。

[0105] 本发明可用的另一类香料为所谓的“芳香疗法”物质。这些包括也用于香料业的许多组分,包括精油如香紫苏、桉树、天竺葵、薰衣草、肉豆蔻提取物、橙花油、肉豆蔻、绿薄荷、紫罗兰叶和缬草的组分。

[0106] 调色染料

[0107] 如上所述,可使用任选的调色染料来抵消光漂白剂改变织物色调的倾向。优选的染料为紫色或蓝色。在下文中讨论合适并优选的几类染料。此外,不饱和季铵化合物经受某种程度的 UV 光和/或过渡金属离子催化的自由基自氧化,伴随着织物泛黄的风险。调色染料的存在也降低来自该来源的泛黄风险。

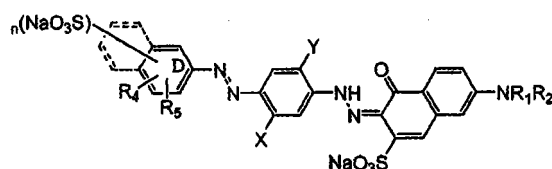
[0108] 直接染料

[0109] 直接染料 (direct dyes, 也称为直接染料 (substantive dyes)) 为对纤维具有亲和力且直接吸收的一类水溶性染料。优选直接紫和直接蓝染料。

[0110] 优选使用的染料为双-偶氮或三-偶氮染料。

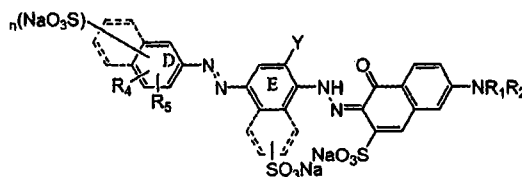
[0111] 最优选所述直接染料为具有以下结构的直接紫染料:

[0112]



[0113] 或

[0114]



[0115] 其中:

[0116] 环 D 和 E 可独立地为所示的萘基或苯基;

[0117]  $R_1$  选自:氢和 C1-C4-烷基,优选氢;

[0118]  $R_2$  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;

[0119]  $R_3$  和  $R_4$  独立地选自:氢和 C1-C4-烷基,优选氢或甲基;

[0120] X 和 Y 独立地选自:氢、C1-C4-烷基和 C1-C4-烷氧基;优选所述染料中 X = 甲基; Y = 甲氧基,且 n 为 0、1 或 2,优选 1 或 2。

[0121] 优选的染料为直接紫 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。可使用包含双-偶氮铜的染料,例如直接紫 66。

[0122] 不太优选基于联苯胺 (benzidine) 的染料。

[0123] 优选直接染料存在的量为制剂的 0.00001% wt-0.0010% wt。

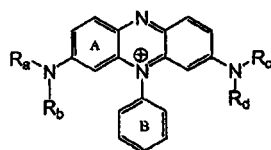
[0124] 在另一实施方案中,直接染料可与光漂白剂共价连接,例如在 W02006/024612 中所述。

[0125] 酸性染料

[0126] 棉用直接酸性染料为含棉衣服提供益处。优选的染料和染料混合物为蓝色或紫色。优选的酸性染料为:

[0127] (i) 吡嗪染料,其中所述染料具有以下核结构:

[0128]



[0129] 其中  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$  和  $R_d$  选自: H、支链或直链 C1-C7-烷基链、苄基、苯基和萘基;

[0130] 所述染料被至少一个  $\text{SO}_3^-$  或  $\text{COO}^-$  基团取代;

[0131] B 环不带有带负电荷的基团或其盐;且

[0132] A 环可被进一步取代以形成萘基;

[0133] 所述染料被选自以下的基团任选取代: 胺、甲基、乙基、羟基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、Cl、Br、I、F 和  $\text{NO}_2$ 。

[0134] 优选的吡嗪染料为: 酸性蓝 98、酸性紫 50 和酸性蓝 59、更优选酸性紫 50 和酸性蓝 98。

[0135] 其他优选的非吡嗪酸性染料为酸性紫 17、酸性黑 1 和酸性蓝 29。

[0136] 优选酸性染料存在的量为制剂的 0.0005% wt-0.01% wt。

[0137] 疏水性染料

[0138] 所述组合物可包含一种或多种选自以下的疏水性染料: 苯并二咪唑、次甲基、三苯基甲烷、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。疏水性染料为不包含任何带电荷的水增溶性基团的染料。疏水性染料可选自分散染料和溶剂染料。优选蓝色和紫色蒽醌和单-偶氮染料。

[0139] 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。

[0140] 优选疏水性染料存在的量为制剂的 0.0001% wt-0.005% wt。

[0141] 碱性染料

[0142] 碱性染料为带有净正电荷的有机染料。碱性染料在棉上沉积。碱性染料特别用于主要包含阳离子表面活性剂的组合物。染料可选自在 the Colour Index International(国际染料索引)中所列的碱性紫和碱性蓝染料。

[0143] 优选的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。

[0144] 活性染料

[0145] 活性染料为包含能与纤维素反应且使用共价键将染料与纤维素连接的有机基团的染料。活性染料在棉上沉积。

[0146] 优选所述活性基团被水解或所述染料的活性基团已与有机物质(例如聚合物)反应,使得染料与该物质连接。染料可选自在 the ColourIndex International(国际染料索引)中所列的活性紫和活性蓝染料。

[0147] 优选的实例包括活性蓝 19、活性蓝 163、活性蓝 182 和活性蓝 96。

[0148] 染料结合物(conjugate)

[0149] 染料结合物经由物理力通过直接染料、酸性染料或碱性染料与聚合物或颗粒结合而形成。

[0150] 根据所选聚合物或颗粒,染料结合物在棉或合成材料上沉积。其描述见 W02006/055787。其不被优选。

[0151] 特别优选的染料为: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。

[0152] 荧光剂

[0153] 为了进一步改进白度,特别是在同时存在光漂白剂和调色染料时,但是也可在不存在调色染料时,方便和有利的是在本发明组合物中包括荧光增白剂。因此,优选所述组合物还包含荧光剂(荧光增白剂)。

[0154] 荧光剂为众所周知的,且许多这种荧光剂为市售可得。通常,这些荧光剂以其碱金属盐(例如,钠盐)形式提供和使用。

[0155] 用于所述组合物的一种或多种荧光剂的总量通常为 0.005-2wt%,更优选为 0.01-0.1wt%。

[0156] 优选的一类荧光增白剂为:二-苯乙烯基联苯化合物,例如 Tinopal™ CBS-X,二-胺均二苯乙烯二磺酸化合物,例如 Tinopal™ DMS pure Xtra 和 Blankophor™ HRH,和吡啶啉化合物,例如 Blankophor™ SN。

[0157] 优选的荧光增白剂为:2-(4-苯乙烯基-3-磺基苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三唑(trazole)钠、4,4'-双{[(4-苯胺基-6-(N-甲基-N-2-羟基乙基)氨基-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}均二苯乙烯-2-2'二磺酸二钠、4,4'-双{[(4-苯胺基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}均二苯乙烯-2-2'二磺酸二钠、和 4,4'-双(2-磺基苯乙烯基(silyryl))联苯二钠。

[0158] 在一个特别优选的实施方案中,本发明组合物包含:

[0159] a) 衍生自碘值为 20-140,优选为 20-60,更优选为 20-50,最优选为 25-45 的脂肪原料的季铵化合物,

[0160] b) 所述组合物总重量的 0.00003-0.05,优选为 0.0001-0.04,更优选为 0.002%-0.04%的至少一种光漂白剂,

[0161] c) 0.1-10wt%的至少一种香料,和

[0162] d) 0.005-2wt%的至少一种荧光增白剂。

[0163] 优选调色染料与荧光增白剂组合使用,以降低由于吸附的荧光增白剂的化学变化而引起的泛黄。

[0164] 其他组分

[0165] 可使用辅助柔软剂。当使用时,其通常以所述组合物总重量的 0.1-20%,特别是 0.5-10% 的量存在。优选的辅助柔软剂包括脂肪酯和脂肪 N-氧化物。可使用的脂肪酯包括脂肪单酯,例如甘油单硬脂酸酯、脂肪糖酯,例如在 WO 01/46361(Unilever) 中所公开的那些。

[0166] 优选本发明组合物包含脂肪络合剂。特别合适的脂肪络合剂包括脂肪醇和脂肪酸。其中,最优选脂肪醇。

[0167] 尽管不希望束缚于理论,我们认为,通过与织物调理剂物质的单酯组分络合,脂肪络合物质改进组合物的粘度特性,从而提供具有较高含量的二酯和三酯连接的组分的组合物。二酯和三酯连接的组分更稳定,且不会象单酯组分那样不利地影响初始粘度。

[0168] 还认为,存在于包含基于 TEA 的季铵物质的组合物中的较高含量的单酯连接的组分可通过消耗絮凝使组合物失稳。通过使用脂肪络合物质与单酯连接的组分络合,消耗絮凝明显降低。

[0169] 换言之,本发明所需的含量增加的脂肪络合剂“中和”季铵物质的单酯连接的组分。这种由单酯和脂肪醇原位产生二酯也改进组合物的软化。

[0170] 优选的脂肪酸包括硬化牛油脂肪酸(以商品名 Pristerene<sup>TM</sup> 购自 Uniqema)。优选的脂肪醇包括硬化牛油醇(以商品名 Stenol<sup>TM</sup> 和 Hydrenol<sup>TM</sup> 购自 Cognis 和以 Laurex<sup>TM</sup> CS 购自 Albright and Wilson)。

[0171] 优选脂肪络合剂存在的量大于所述组合物总重量的 0.3-5%。更优选脂肪组分存在的量为 0.4-4%。季铵织物软化物质的单酯组分与脂肪络合剂的重量比优选为 5 : 1-1 : 5,更优选 4 : 1-1 : 4,最优选 3 : 1-1 : 3,例如 2 : 1-1 : 2。

[0172] 所述组合物还包含非离子表面活性剂,特别是在季铵化合物的含量超过所述组合物总重量的约 8% 的情形下。为了稳定组合物,通常包括这些非离子表面活性剂。

[0173] 合适的非离子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。下文所述具体类型的任何烷氧基化的物质可用作非离子表面活性剂。

[0174] 合适的表面活性剂为具有以下通式的基本上水溶性表面活性剂:

[0175]  $R-Y-(C_2H_4O)_z-CH_2-CH_2-OH$

[0176] 其中 R 选自伯、仲和支链烷基和 / 或酰基烷基;伯、仲和支链烯基烷基;和伯、仲和支链烯基-取代的酚烷基;所述烷基的链长为 8- 约 25,优选 10-20,例如 14-18 个碳原子。

[0177] 在乙氧基化的非离子表面活性剂的通式中, Y 通常为:

[0178]  $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)N(R)-$  或  $-C(O)N(R)R-$

[0179] 其中 R 具有以上给出的含义或者可为氢;且 Z 至少为约 8,优选至少为约 10 或 11。

[0180] 优选非离子表面活性剂的 HLB 为约 7- 约 20,更优选为 10-18,例如 12-16。基于椰油链和 20 个 EO 基团的 Genapol<sup>TM</sup> C200(Clariant) 为合适的非离子表面活性剂的一个实例。

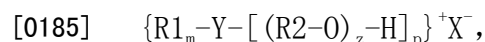
[0181] 非离子表面活性剂存在的量为所述组合物总重量的 0.01-10%,更优选 0.1-5%。

[0182] 可使用供选的稳定剂。供选的稳定剂包括单条长链乙氧基化的阳离子表面活性

剂,其反荷离子优选为烷基硫酸根,例如甲基硫酸根和乙基硫酸根,最优选为甲基硫酸根反荷离子。

[0183] 单长链阳离子表面活性剂供选物为烷氧基化的阳离子季铵表面活性剂。适用于本发明的那些通常衍生自脂肪醇、脂肪酸、脂肪甲基酯、烷基取代的苯酚、烷基取代的苯甲酸、和 / 或烷基取代的苯甲酸酯、和 / 或转化为可任选与另一长链烷基或烷基 - 芳基进一步反应的胺的脂肪酸;该胺化合物随后被一条或两条氧化烯链烷氧基化,对于每摩尔胺,所述氧化烯链各自具有低于或等于约 50 摩尔氧化烯部分(例如环氧乙烷和 / 或环氧丙烷)。典型的此类物质为由具有一条具有约 12- 约 22 个碳原子的烃链的脂族饱和或不饱和、伯、仲、或支链胺季铵化而得到的产品,所述烃链在胺原子上被一条或两条氧化烯链烷氧基化,所述氧化烯链各自具有低于或等于约 50 个氧化烯部分。本文使用的胺烃具有约 12- 约 22 个碳原子,并优选为直链构型。合适的季铵表面活性剂由一条或两条与胺部分相连的氧化烯链制成,对于每条烷基链,平均具有低于或等于约 50 摩尔的氧化烯,更优选为约 3- 约 20 摩尔的氧化烯,对于每个疏水性基团(例如,烷基),最优选为约 5- 约 12 摩尔的氧化烯。这种类型的合适稳定剂的实例包括得自 Akzo 的 **Ethoquad®** 18/25、C/25、和 O/25 以及得自 Goldschmidt 的 **Variquat®** -66(软性牛油烷基双(聚氧乙基)乙基硫酸铵,共约 16 个乙氧基单元)。

[0184] 优选铵烷氧基化的阳离子表面活性剂化合物具有以下通式:



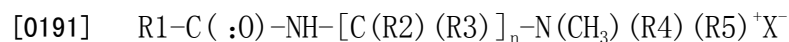
[0186] 其中 R1 选自饱和或不饱和、伯、仲链烷基或烷基 - 芳基烃;所述烃链的链长为 12-22;各 R2 选自以下基团或以下基团的组合:  $-(CH_2)_n-$  和 / 或  $-[CH(CH_3)CH_2]-$ ; Y 选自以下基团:  $=N^+(A)_q$ ;  $-(CH_2)_n-N^+(A)_q$ ;  $-B-(CH_2)_n-N^+(A)_2$ ;  $-(\text{苯基})-N^+(A)_q$ ;  $-(B-\text{苯基})-N^+(A)_q$ ; 其中 n 为约 1- 约 4。

[0187] 各 A 独立地选自以下基团: H; R1;  $-(R2O)_z-H$ ;  $-(CH_2)_xCH_3$ ; 苯基、和取代的芳基; 其中  $0 \leq x \leq \text{约 } 3$ ; 且 B 选自以下基团:  $-O-$ ;  $-NA-$ ;  $-NA_2$ ;  $-C(O)O-$ ; 和  $-C(O)N(A)-$ ; 其中 R2 如前所定义;  $q = 1$  或  $2$ ;  $X^-$  为, 且 m 为 1-4。

[0188] 优选的结构为其中  $m = 1$ ,  $p = 1$  或  $2$ , 且  $5 \leq z \leq 50$  的那些, 更优选其中  $m = 1$ ,  $p = 1$  或  $2$ , 且  $7 \leq z \leq 20$  的结构, 最优选其中  $m = 1$ ,  $p = 1$  或  $2$ , 且  $9 \leq z \leq 12$  的结构。

[0189] 优选的市售表面活性剂包括 Surfac ARF 即甲基硫酸牛油胺乙氧基铵(购自 Surfachem); Tomah QC-15 即椰油聚(15)氧乙烯甲基氯化铵(购自 Tomah Products); 和 Rewoquat CPEM, 一种甲基硫酸椰油五乙氧基甲基铵(购自 Witco)。

[0190] 非离子稳定剂的另一类可能的替代物为具有以下通用结构的基于季铵化酰氨基 - 胺表面活性剂的长链阳离子表面活性剂;



[0192] 其中  $R1 = C_{12-30}$ - 烷基、- 烯基、- 芳基烷基和 -(环烷基) 烷基;  $R2$  和  $R3 = H$  或  $C_{1-4}$ - 烷基;  $R4$  和  $R5 = C_{1-4}$ - 烷基、- 烷氧基烷基和 - 羟基烷基;  $X^-$  为卤离子或甲基硫酸根阴离子, 优选为甲基硫酸根阴离子反荷离子, 且  $n = 1-10$ 。

[0193] 优选的市售表面活性剂包括 Rewoquat V3351, 一种甲基硫酸牛油烷基酰氨基 - 胺季铵盐(购自 Goldschmidt); Surfac ARF, 一种甲基硫酸牛油胺乙氧基铵(购自 Surfachem)。

[0194] 用于本发明的酰氨基-胺单长链阳离子表面活性剂可被烷氧基化。对于每摩尔胺,这些烷氧基化的酰氨基-胺单链阳离子表面活性剂包含一条或多条氧化烯链,所述氧化烯链各自具有小于或等于约 50 摩尔氧化烯部分(例如环氧乙烷和/或环氧丙烷)。用于本发明的优选的烷氧基化的表面活性剂包含至少一个乙氧基化的基团。

[0195] 另一类可能的替代物在 WO 95/27771 中给出,且包括两性表面活性剂,包括甜菜碱和蒂戈甜菜碱。

[0196] 其他任选的成分

[0197] 本发明组合物可包含一种或多种其他成分。所述成分包括其他防腐剂(例如杀菌剂)、pH 缓冲剂、香料载体、水溶助长剂、抗再沉积剂、去污剂、聚电解质、防缩剂、防皱剂、抗氧化剂、防晒剂、防腐蚀剂、悬垂剂、抗静电剂和熨烫助剂。优选本发明产品包含珠光剂和/或遮光剂。

[0198] 我们认为,由于其部分活性沉积在布上的那些聚合物可有助于光漂白剂和存在的其他香料组分的沉积。这些物质包括阳离子聚合物沉积助剂。合适的阳离子聚合物沉积助剂包括阳离子瓜耳胶聚合物例如 Jaguar™(购自 Rhone Poulenc)、阳离子纤维素衍生物例如 Celquats™(购自 National Starch)、Flocaid™(购自 National Starch)、阳离子马铃薯淀粉例如 SoftGel™(购自 Aralose)、阳离子聚丙烯酰胺例如 PCG(购自 Allied Colloids)。

[0199] 为了防止光漂白剂在瓶子中光活化,可将光稳定染料加入到制剂中,以保护光漂白剂免受光的影响。优选该染料对织物不具有直接染色性,因此不防止光漂白剂在布上活化。或者,透明的瓶子可包括 UV 滤色片,但是由于许多光漂白剂被可见光活化,可使用不透明的瓶子,或例如选择光稳定组分,或这两种的组合,或采用水溶性抗氧化剂。产品瓶子通常具有防止光穿透至样品中的套筒。

[0200] 产品形式

[0201] 用于本发明的组合物可为干燥固体形式或液体形式。所述组合物可为浓缩物,待使用前稀释、再水合和/或溶解于溶剂(包括水)中。所述组合物还可为即用型(立用)组合物。优选提供包含水相的即用型液体形式的组合物。水相可包含水溶性物质,例如矿物盐或短链(C1-4)醇。

[0202] 矿物盐可有助于达到组合物所需的相体积,这点如同水溶性有机盐和阳离子抗絮凝聚合物,如 EP 41,698 A2(Unilever)所述。所述盐可存在的量为所述组合物总重量的 0.001-1%,优选为 0.005-0.1%。用于该目的合适矿物盐的实例包括氯化钙和氯化镁。本发明组合物还可包含 pH 调节剂,例如盐酸。短链醇包括伯醇(例如乙醇、丙醇和丁醇)和仲醇(例如异丙醇)。在组合物的制备过程中,可将短链醇与阳离子柔软剂一起加入。

[0203] 优选所述组合物为织物柔软剂或织物调理剂组合物,并优选用于家庭纺织品洗涤操作的漂洗周期,其中,可将其以未稀释状态直接加入到洗衣机中,例如通过分配器抽屉,或者对于顶开式洗衣机,直接加入到转筒中。或者,在使用前可将其稀释。所述组合物也可用于家用手洗洗衣操作。

[0204] 本发明组合物不是洗涤剂组合物,且优选基本上不含(例如低于所述组合物总重量的 0.1%,优选低于 0.05%),更优选不含一种或多种洗涤表面活性剂,例如阴离子、非离子、两性、两性离子表面活性剂和清洁皂。

[0205] 我们还发现,在阳离子柔软剂存在下,来自溶液的光漂白剂在织物上的沉积几乎



为 100%，因此，与洗涤剂组合物相比，织物软化组合物中需要光漂白剂的含量低得多。

[0206] 本发明组合物还可（但不太期望）用于工业洗衣操作，例如作为整理剂用于在销售给消费者之前软化新布。

[0207] 制造方法

[0208] 在典型的制造方法中，将阳离子柔软剂和任何任选的组分（例如辅助柔软剂或络合剂）一起加热，直至形成共熔体。将水和其他组分加热，搅拌下将共熔体加入到水中。可在加入香料之前或之后，在工艺结束时当批料已冷却至室温时以溶液形式加入光漂白剂。

[0209] 光漂白剂用于降低包含季铵化化合物的组合物的基本气味，其中所述季铵化合物具有不饱和和脂肪链。本发明还包括光漂白剂在改进洗后物品的清新感、改进洗后物品的洁净气味、降低霉味和改进洗衣调理产品的香味持久性中的用途。

## 实施例

[0210] 现参考以下非限制性实施例来说明本发明的各实施方案。除非另外说明。否则所有比例以所述组合物总重量的重量百分比给出。

[0211] 实施例 1：组合物 1 和 2 的制备

[0212] 在配备有顶部 3 级搅拌器和用于温度控制的再循环浴的台式混合机中制备组合物 1 和组合物 2。

[0213] 将阳离子柔软剂和络合剂一起加热，直至形成共熔体。将水加热，搅拌下将共熔体加入到水中。将批料冷却至室温，将样品装在褐色瓶子中。

[0214] 工艺条件如下：

[0215] 批料水温度 = 45°C；

[0216] 共熔体温度 = 60°C；

[0217] 共熔体加入时间 = 3 分钟；

[0218] 混合时间 = 8 分钟；

[0219] 冷水再循环的冷却时间 = 5 分钟；

[0220] 混合速度 = 500RPM；

[0221] 批料规模 = 200g。

[0222] 表 1. 组合物 1 和 2

[0223]

成分	组合物 1	组合物 2
Stepantex VT90	4.4	0
Stepantex SP90	0	4.4
Stenol 16/18L	0.48	0.48
软化水	至 100	至 100

[0224] Stepantex VT90（购自 Stepan）为包含 90% 活性物质和 10% 异丙醇的软性牛油 TEA 季铵软化化合物。

[0225] Stepantex SP90(购自 Stepan)为基于棕榈油的 TEA 季铵化合物。

[0226] Stenol 16/18L(购自 Cognis)为含有 C16 和 C18 饱和链的混合物的脂肪醇(络合剂)。

[0227] 表 2 给出两种活性物质的不饱和基团的含量和气味描述。

[0228] 表 2. VT90 和 SP90 的链分布和气味描述

[0229]

柔软剂物质	气味描述	C10	C12	C14	C14 不 饱 和	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2
VT90	脂肪味 / 牛油味	0.1	0.1	2.7	0.3	30.6	2.2	32.6	28.6	2.8
SP90	油味	0.1	0.1	0.6	0	45.6	0.2	15.2	32.6	5.5

[0230] 实施例 2:在光漂白剂(酸性红 51)存在下基本气味的评价

[0231] 通过于 90℃ 下在洗衣机中洗涤两次,将测定约 20×20cm 大小的九条毛巾织物监测物脱浆。将三组监测物(每组三个)放置在三个 Tergo 罐中,每个罐中含有 1 升软化水,并搅拌 10 分钟。

[0232] 将一组的三个监测物用作对照物。将其余一组的三个监测物中加入 2g 组合物 1,并再搅拌 10 分钟。剩余的三个监测物中加入 2g 组合物 2,并再搅拌 10 分钟。

[0233] 从每个罐中取出一个监测物,旋转并在线干燥。

[0234] 向三个 Tergo 罐的每一个中加入 0.01g 酸性红 51 光漂白剂,将监测物搅拌 15 分钟。酸性红 51 为赤藓红 B(购自 Aldrich)。每一组中,将一个监测物在线干燥(内部干燥),一个在 Weather-o-meter™(耐气候老化试验机, WOM)中干燥 30 分钟。WOM 产生人造日光,在 6% RH 下,设定在 UV- 可见光范围(290-750nm)内给出 385W/m<sup>2</sup> 的光。

[0235] 干燥后,将所有监测物储存在透明的密封的上开口瓶子中,并置于黑暗条件下三天,然后将它们交给专家小组进行气味评价。使用的气味描述为本领域已知的。小组成员描述气味且指定一个数字来量化感觉到的气味的强度(0 = 无基本气味, 5 = 非常强烈的基本气味)。

[0236] 气味评价结果汇总于表 3。

[0237] 表 3. 储存 3 天后,使用酸性红 51(0.001% w)处理和未使用酸性红 51 处理的监测物的气味强度和气味描述

[0238]

监测物	平均气味强度	气味描述
对照物 - 在线干燥	0	洁净, 中性
对照物 - WOM 干燥	0	洁净, 中性
对照物, 使用光漂白剂 - 在线干燥	0	洁净, 清新

对照物,使用光漂白剂 -WOM 干燥	0	洁净,清新,臭氧味
VT90- 在线干燥	1.5	脂肪味,油味
VT90-WOM 干燥	2.0	脂肪味,油味
VT90,使用光漂白剂 - 在线干燥	0.5	轻微脂肪味,愉悦
VT90,使用光漂白剂 -WOM 干燥	0	洁净,臭氧味,清新
SP90- 在线干燥	1.0	油味,脂肪味
SP90-WOM 干燥	1.5	油味,脂肪味
SP90,使用光漂白剂 - 在线干燥	0.5	轻微油味
SP90,使用光漂白剂 -WOM 干燥	0	洁净,清新,弱焦糖味

[0239] 比起 VT90, SP90 的基本气味不太强烈且不太令人讨厌。

[0240] 可见,光漂白剂的存在消除了残留在监测物上的不愉悦的脂肪油味 / 哈喇气味。

[0241] 不使用光漂白剂的 WOM 干燥的监测物形成较强的脂肪油味 / 哈喇气味,可能是因为耐气候老化试验机处理产生的光 / 热引起的自氧化增加。

[0242] 另一方面,在光漂白剂的存在下,光氧化消除了基本气味并改进了监测物的愉悦感。

[0243] 实施例 3 :在光漂白剂 (Tinolux BBS) 存在下基本气味的评价

[0244] 使用光漂白剂 Tinolux BBS (购自 Ciba) 和 VT90,采用如上所述相同的方法。

[0245] 表 4 汇总了监测物的小组评价。

[0246] 表 4. 在三种 Tinolux BBS 含量存在下,经 VT90 处理的监测物在第一天时的平均气味强度和描述。

[0247]

处理	光漂白剂含量		
	0wt%	组合物总重量的 0.0001wt%	组合物总重量的 0.00003wt%
对照物-在线干燥	0, 洁净, 呆板, 腐败	0, 洁净, 清新	0, 洁净, 清新
对照物-WOM 干燥	0, 洁净	0, 洁净, 清新	0, 洁净, 清新
VT90-在线干燥	1.5, 脂肪味	0, 洁净, 清新, 愉悦	0, 洁净, 清新
VT90-WOM 干燥	2.0, 脂肪味	0, 洁净, 清新, 愉悦	0, 洁净, 清新

[0248] 意外的是,通过使用光漂白剂,不仅消除了脂肪基本气味,而且在 0.0003% wt 的较高含量下,更是产生愉悦的清新气味 (青香,醛香韵)。

[0249] 与酸性红 51 比较,此处注意到较少臭氧气味。这可能是由于酸性红 51 中的碘原子在 UV 作用下解离,产生具有臭氧气味的  $I_2$ 。

[0250] 光漂白剂的显著影响在于其改变棉的气味。棉对照物内部在线干燥具有轻微的霉

腐味,就好像已经用过一样。在耐气候老化试验机中干燥时这种腐味消失,且出现清新感。

[0251] 使用光漂白剂,霉腐味不存在了,且布闻起来是中性的,而在光漂白剂和 UV 光均存在下,形成较强的清新感和洁净气味。

[0252] 将以上监测物置于密封的上开口瓶子中,在第三天时评价的气味汇总于表 5。

[0253] 表 5. 在三种 Tinolux BBS 含量存在下,经 VT90 处理的监测物在第三天时的平均气味强度和描述。

[0254]

光漂白剂含量	0wt %	0.0001wt %	0.00003wt %
对照物 - 在线干燥	0,腐败	0,洁净,清新	0,洁净,清新
对照物 - WOM 干燥	0,洁净	0,洁净,清新	0,洁净,清新
VT90- 在线干燥	2.5,脂肪味,哈喇味	0.5,洁净,清新, 轻微脂肪味	1.0,脂肪味, 轻微哈喇味
VT90-WOM 干燥	2.5,脂肪味,哈喇味	0,洁净,清新	0,洁净,清新

[0255] 由此可见,即使在非常低含量下,光漂白剂的存在对降低基本气味 (off-odour) 强度也起作用。使用 AR51 代替 Tinolux 对表 4 和 5 中的结果进行重复,发现结果类似,在 0.0003wt % 较高含量下,存在更多臭氧气味。

[0256] 实施例 4 :在光漂白剂共混物存在下监测物的颜色评价

[0257] Tinolux BBS 将白色织物染成绿蓝色,而酸性红 51 染料将白色棉染成红色。通过两种光漂白剂的合适的共混物可得到期望的蓝白色色调。在以下颜色评价中证明这一点。

[0258] 将白色织造棉布于 20℃ 下在 2.0g/L 包含以下物质的基础洗衣粉中洗涤:18% NaLAS、73% 盐(硅酸盐、三聚磷酸钠、硫酸盐、碳酸盐)、3% 次要成分(包括荧光增白剂和酶),余量为杂质和水。液体与布的比例为 30 : 1,每次洗涤持续 30 分钟,加入和不加入不同含量的 TinoluxBBS 和酸性红 51 进行洗涤。在 528nm (对于酸性红 51) 和 670nm (对于 Tinolux BBS) 下通过光学吸收 (5cm 光程) 量化染料的含量。

[0259] 洗涤后,将棉布漂洗两次,干燥,随后使用反射计(对于所有测定,排除 UV) 对布进行评定,并用色相角表示。色相角为 180 相应于绿色,色相角为 270 相应于蓝色,而色相角为 360 相应于红色。结果示于下表 6 :

[0260] 表 6 :在光漂白剂共混物存在下,白色棉监测物的颜色

[0261]

吸收 (AR51, 在 528nm 下)	吸收 (Tinolux BBS, 在 670nm 下)	色相角
0	1.2	209
0.03	1.17	225

0.06	1.14	243
0.09	1.11	258 *
0.12	1.08	278 * *
0.15	1.05	295 * *
0.18	1.02	301 *
0.21	0.99	306 *
0.24	0.96	308 *
0.3	0.9	322
0.6	0.6	331
0.9	0.3	334
1.2	0	337

[0262] 就白度而言,优选的色相角在 250-320 之间,优选为 270-300(用星号标注)。如上所述,这可由酸性红咕吨光漂白剂和绿-蓝色磺化 Zn/Al 酞菁光漂白剂的混合物提供。

[0263] 实施例 5 :组合物 3 的制备

[0264] 以 3 升规模制备以下组合物(组合物 3)。将 Tinolux BMC(Ciba)后加料到留出的 10%批料水中。

[0265] 表 7 :组合物 3

[0266]

成分	量 (wt %)
Stepantex VT90	11.11
Stenol 1618L	0.50
Dequest 2010	0.01
Proxel GXL	0.04
Iriodin 111	0.05
BF20+	0.05
Tinolux BBS	0.0015

软化水	至 100
-----	-------

- [0267] 方法：
- [0268] 1. 将批料水加热至 40℃ ±2℃。
- [0269] 2. 随后加入 Dequest 2010。
- [0270] 3. 随后加入杀菌剂 Proxel GXL。
- [0271] 4. 随后加入消泡剂 BF20+。
- [0272] 5. 随后加入珠光剂 Iriodin 111。
- [0273] 6. 随后将混合物搅拌 2 分钟。
- [0274] 7. 随后经 3 分钟加入 Stepantex VT90 和 Stenol 1618L 的共熔体（共熔体温度为 55℃ ±2℃）。
- [0275] 8. 将所得到的混合物热混合 5 分钟，随后冷却至 30℃。
- [0276] 9. 最后，加入 Tinolux BMC 溶液。
- [0277] 在一系列环境温度下储存时，所得到的产品均不存在稳定性问题（特别是粘度或恶臭不增加）。与水或洗涤剂制剂相比，标明这些织物调理剂改进光漂白剂的沉积。