



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102311890 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201110232538. 1

US 4880556 A, 1989. 11. 14, 实施例 4.

(22) 申请日 2005. 06. 29

审查员 卢立明

(30) 优先权数据

60/583, 750 2004. 06. 29 US

(62) 分案原申请数据

200580019299. 4 2005. 06. 29

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 E·S·萨德洛夫斯基 M·D·卡姆斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 吴小明

(51) Int. Cl.

C11D 3/42 (2006. 01)

C11D 3/40 (2006. 01)

C11D 3/60 (2006. 01)

C11D 1/83 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3660386 A, 1972. 05. 02, 说明书第 8 栏.

US 5130035 A, 1992. 07. 14, 实施例 E.

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

包含有效调色染料的衣物洗涤剂组合物

(57) 摘要

包含有效调色染料的衣物洗涤剂组合物。衣物洗涤剂组合物包含 (a) 表面活性剂, 和 (b) 调色染料, 其中所述调色染料显示具有至少 10 的调色效率和在约 30% 至约 80% 范围内的洗涤移除值。

1. 一种衣物洗涤剂组合物,所述组合物包含按重量计 (a)5%至 90%的表面活性剂,和 (b)0.001%至 0.05%的调色染料,其中所述调色染料显示具有至少 10 的调色效率和在 30%至 80%范围内的洗涤移除值并且选自: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 ;或它们的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的衣物洗涤剂组合物,其中所述调色染料显示具有至少 15 的调色效率和在 35%至 75%范围内的洗涤移除值。

3. 如权利要求 1 所述的衣物洗涤剂组合物,其中所述组合物为液体形式。

4. 如权利要求 1 所述的衣物洗涤剂组合物,其中所述组合物为固体形式。

5. 如权利要求 1 所述的衣物洗涤剂组合物,所述组合物还包含非着色性染料。

6. 如权利要求 1 所述的衣物洗涤剂组合物,其中所述表面活性剂包括阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。

7. 如权利要求 1 所述的衣物洗涤剂组合物,所述组合物还包含一种或多种选自由下列物质组成的组的附加组分:去污助洗剂、酶、酶稳定剂、抑泡剂、污垢悬浮剂、去污剂、pH 调节剂、螯合剂、绿土、溶剂、水溶助长剂、相稳定剂、结构化试剂、染料转移抑制剂、荧光增白剂和香料。

包含有效调色染料的衣物洗涤剂组合物

[0001] 本申请是中国专利申请 200580019299.4 的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及衣物洗涤剂组合物,更具体地讲涉及包含调色染料的衣物洗涤剂组合物,所述染料显示具有良好的织物沉积性能,例如能够使发黄的白色织物显得更白,并且所述染料可避免不可取的例如可导致白色织物“发蓝”的调色染料堆积。

[0003] 发明背景

[0004] 织物制品尤其是白色织物制品的穿着和洗涤会造成原有织物颜色变色。例如,反复洗涤的白色织物在颜色外观上显示发黄,这使得织物看上去年代久远且破旧。为克服不可取的白色织物发黄以及类似的其它浅色织物变色,某些衣物洗涤剂产品包含调色染料或蓝色漂白剂染料,所述染料在衣物洗涤和 / 或漂洗循环期间附着在织物上。

[0005] 然而,在用包含蓝色漂白剂染料的洗涤剂反复洗涤织物后,所述蓝色漂白剂染料趋于堆积在织物上,使织物呈现蓝色色调。如此重复洗涤白色织物制品趋于使制品呈现蓝色外观而不是白色外观。为克服这种蓝色漂白剂染料在织物上的堆积,已提出进行氯处理。虽然氯处理可有效地除去堆积的蓝色漂白剂染料,但是在洗涤过程中氯处理是额外的且通常是不方便的步骤。此外,氯处理造成洗涤成本增加且使织物毛糙,并从而不可取地促使织物降解增加。因此,需要有改进的可抵抗不可取的白色织物发黄以及类似的其它浅色织物变色的衣物洗涤剂。

[0006] 发明概述

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供改进的衣物洗涤剂组合物。此外,本发明的一个目的是提供衣物洗涤剂组合物,所述组合物可抵制不可取的白色织物发黄以及类似的其它浅色织物变色。

[0008] 通常,本发明涉及衣物洗涤剂组合物,所述组合物包含 (a) 表面活性剂,和 (b) 调色染料,其中所述调色染料显示具有至少 10 的调色效率和在约 30% 至约 80% 范围内的洗涤移除值。

[0009] 在另一个实施方案中,本发明涉及衣物洗涤剂组合物,所述组合物包含按重量计 (a) 约 5% 至约 40% 的表面活性剂组分,所述表面活性剂组分包含阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,和 (b) 约 0.0001% 至约 0.05% 的调色染料,其中所述调色染料显示具有至少 10 的调色效率和在约 30% 至约 80% 范围内的洗涤移除值。

[0010] 根据本文所述方法来测定调色效率和洗涤移除值。

[0011] 在进一步的实施方案中,本发明涉及洗涤织物制品的方法,所述方法包括在包含依照本发明的衣物洗涤剂组合物的洗涤溶液中洗涤所述织物制品。在其它实施方案中,本发明涉及制备上述衣物洗涤剂组合物的方法。

[0012] 本发明的组合物和方法有利于向织物提供改善的色调,包括使白色织物变白,同时避免蓝色漂白剂染料在织物上的显著堆积。根据发明详述,本发明的其它目的和优点将变得显而易见。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明的衣物洗涤剂组合物可为包括凝胶形式在内的固体或液体形式。在一个具体的实施方案中,所述组合物为液体形式并且包含重垢液体组合物。所述组合物包含表面活性剂和调色染料,所述调色染料显示具有至少 10 的调色效率和在约 30%至约 80%范围内的洗涤移除值。已发现在衣物洗涤循环期间,上述染料显示具有良好的着色功效,而不会在洗涤后显示具有不可取的过度堆积。因此,在用本发明洗涤剂组合物反复洗涤后,可避免不可取的发蓝并且无需成本昂贵且严苛的氯处理。

[0015] 衣物洗涤剂组合物包含足量的表面活性剂以提供所需的清洁性能。在一个实施方案中,所述衣物洗涤剂组合物包含按重量计约 5%至约 90%,更具体讲约 5%至约 70%,甚至更具体地讲约 5%至约 40%的表面活性剂。所述表面活性剂可包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和 / 或两性表面活性剂。在一个更具体的实施方案中,所述洗涤剂组合物包含阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、或它们的混合物。

[0016] 阴离子表面活性剂

[0017] 可用于本发明的适宜的阴离子表面活性剂可包括任何典型用于液体洗涤剂产品的常规类型阴离子表面活性剂。这些包括烷基苯磺酸及其盐,以及烷氧基化的或非烷氧基化的烷基磺酸盐物质。

[0018] 示例性阴离子表面活性剂是 C₁₀₋₁₆ 烷基苯磺酸的碱金属盐,优选 C₁₁₋₁₄ 烷基苯磺酸的碱金属盐。烷基优选是直链的并且这些直链烷基苯磺酸盐被称为“LAS”。烷基苯磺酸盐(尤其是 LAS)是本领域熟知的。上述表面活性剂和它们的制备描述于例如美国专利 2,220,099 和 2,477,383 中。尤其优选长直链烷基苯磺酸钠和烷基苯磺酸钾,其中烷基中的碳原子平均数为约 11 至 14。C₁₁—C₁₄(如 C₁₂) 直链烷基苯磺酸钠是上述表面活性剂的具体例子。

[0019] 另一类示例性阴离子表面活性剂包括乙氧基化烷基硫酸盐表面活性剂。同样被称为烷基醚硫酸盐或烷基聚乙氧基硫酸盐的这些物质是符合下式的那些:R'-O-(C₂H₄O)_n-SO₃M,其中 R' 为 C₈-C₂₀ 烷基,n 为约 1 至 20,并且 M 为成盐阳离子。在一个具体的实施方案中,R' 为 C₁₀-C₁₈ 烷基,n 为约 1 至 15,并且 M 为钠、钾、铵、烷基铵、或链烷醇铵。在更具体的实施方案中,R' 为 C₁₂-C₁₆,n 为约 1 至 6,并且 M 为钠。

[0020] 通常以混合物的形式使用烷基醚硫酸盐,该混合物包含不同的 R' 链长和不同的乙氧基化度。通常,上述混合物还将不可避免地包含某些非乙氧基化烷基硫酸盐物质,即上述乙氧基化烷基硫酸盐化学式中 n = 0 的表面活性剂。非乙氧基化烷基硫酸盐还可单独加入到本发明组合物中,并用作或用于可能存在的任何阴离子表面活性剂组分中。非烷氧基化(如非乙氧基化)烷基醚硫酸盐表面活性剂的具体实施例是经由高级 C₈-C₂₀ 脂肪醇硫酸盐化作用制得的那些。常规的伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式:ROSO₃M⁺,其中 R 典型地为直链 C₈-C₂₀ 烃基,所述烃基可以为直链或支链,并且 M 为水增溶阳离子。在具体的实施方案中,R 为 C₁₀-C₁₅ 烷基,并且 M 为碱金属,更具体地讲,R 为 C₁₂-C₁₄ 并且 M 为钠。

[0021] 可用于本发明的阴离子表面活性剂的具体非限制性例子包括:a)C₁₁-C₁₈ 烷基苯磺酸盐(LAS);b)C₁₀-C₂₀ 支链无规伯烷基硫酸盐(AS);c)具有化学式(I)和(I I)结构的 C₁₀-C₁₈ 仲(2,3)烷基硫酸盐:

[0022]



[0023] 其中化学式 (I) 和 (II) 中的 M 为提供电中性的氢或阳离子, 并且所有 M 单元, 无论是与表面活性剂或是与辅助成分结合, 均为氢原子或阳离子, 这取决于技术人员分离的形式, 或其中使用所述化合物的体系的相关 pH, 并且优选的阳离子的非限制性例子包括钠、钾、铵, 以及它们的混合物, 并且 x 为至少约 7, 优选至少约 9 的整数, 而 y 为至少 8, 优选至少约 9 的整数; d) C₁₀-C₁₈ 烷基烷氧基硫酸盐 (AE_xS), 其中 x 优选为 1 至 30; e) C₁₀-C₁₈ 烷基烷氧基羧酸盐, 其优选包含 1 至 5 个乙氧基单元; f) 中链支化的烷基硫酸盐, 如 US 6, 020, 303 和 US6, 060, 443 中所述; g) 中链支化的烷基烷氧基硫酸盐, 如 US6, 008, 181 和 US 6, 020, 303 中所述; h) 改性的烷基苯磺酸盐 (MLAS), 如 WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549 和 W000/23548 中所述; i) 甲酯磺酸盐 (MES); 和 j) α-烯烴磺酸盐 (AOS)。

[0024] 非离子表面活性剂

[0025] 可用于本发明的适宜的非离子表面活性剂可包括任何典型用于液体洗涤剂产品的常规类型非离子表面活性剂。这些包括烷氧基化脂肪醇和胺氧化物表面活性剂。优选用于本文液体洗涤剂产品的是通常为液体的那些非离子表面活性剂。

[0026] 适用于本文的非离子表面活性剂包括醇烷氧基化物非离子表面活性剂。烷氧基化醇是符合以下通式的物质: R¹(C_mH_{2m}O)_nOH, 其中 R¹ 为 C₈-C₆ 烷基, m 为 2 至 4, 并且 n 在约 2 至 12 的范围内。优选地, R¹ 为伯烷基或仲烷基, 包含约 9 至 15 个碳原子, 更优选约 10 至 14 个碳原子。在一个实施方案中, 烷氧基化脂肪醇还可以是乙氧基化物, 其每分子包含约 2 至 12 个环氧乙烷部分, 更优选每分子包含约 3 至 10 个环氧乙烷部分。

[0027] 可用于本文液体洗涤剂组合物中的烷氧基化脂肪醇物质通常具有亲水-亲脂平衡 (HLB), 其在约 3 至 17 的范围内。更优选地, 该物质的 HLB 在约 6 至 15, 最优选约 8 至 15 的范围内。烷氧基化脂肪醇非离子表面活性剂已经以商品名 Neodol 和 Dobanol 由 Shell Chemical Company 市售。

[0028] 另一类适用于本发明的非离子表面活性剂包括胺氧化物表面活性剂。氧化胺是在本领域常常称为“半极性”非离子物的物质。氧化胺具有化学式: R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH₂R')₂·qH₂O。在该式中, R 是较长链的烃基部分, 其可以是饱和或不饱和的、直链或支链的, 并且可包含 8 至 20 个, 优选 10 至 16 个碳原子, 更优选为 C₁₂-C₁₆ 的伯烷基。R' 为短链部分, 优选选自氢、甲基和 -CH₂OH。当 x+y+z 不为 0 时, EO 为乙烯氧基, PO 为丙烯氧基, 且 BO 为丁烯氧基。可用 C₁₂₋₁₄ 烷基二甲基氧化胺来举例说明氧化胺表面活性剂。

[0029] 非离子表面活性剂的非限制性例子包括: a) C₁₂-C₁₈ 烷基乙氧基化物, 如购自 Shell 的 NEODOL[®] 非离子表面活性剂; b) C₆-C₁₂ 烷基酚烷氧基化物, 其中所述烷氧基化物单元为乙烯氧基和丙烯氧基单元的混合物; c) C₁₂-C₁₈ 醇和 C₆-C₁₂ 烷基酚与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物的缩合物, 如购自 BASF 的 Pluronic[®]; d) C₁₄-C₂₂ 中链支化的醇 BA, 如 US6, 150, 322 中所述; e) C₁₄-C₂₂ 中链支化的烷基烷氧基化物 BAE_x, 其中 x 为 1 至 30, 如 US 6, 153, 577、

US 6,020,303 和 US 6,093,856 中所述 ;f) 烷基多糖,如 1986 年 1 月 26 日公布的 Llenado 的 U. S. 4,565,647 中所述 ;具体地讲为烷基多苷,如 US 4,483,780 和 US4,483,779 中所述 ;g) 多羟基脂肪酸酰胺,如 US 5,332,528、W092/06162、W0 93/19146、W0 93/19038 和 W0 94/09099 中所述 ;和 h) 醚封端聚(烷氧基化)醇表面活性剂,如 US 6,482,994 和 W001/42408 中所述。

[0030] 阴离子 / 非离子组合

[0031] 在本文衣物洗涤剂组合物中,去污表面活性剂组分可包括阴离子表面活性剂物质和非离子表面活性剂物质的组合。当在这种情况下,阴离子与非离子的重量比率典型在 10 : 90 至 90 : 10,更典型在 30 : 70 至 70 : 30 的范围内。

[0032] 阳离子表面活性剂

[0033] 阳离子表面活性剂是本领域熟知的并且其非限制性例子包括可具有最多 26 个碳原子的季铵表面活性剂。其它例子包括 a) 烷氧基化季铵 (AQA) 表面活性剂,如 US 6,136,769 中所述 ;b) 二甲基羟乙基季铵,如 6,004,922 中所述 ;c) 多胺阳离子表面活性剂,如 W0 98/35002、W0 98/35003、W0 98/35004、W0 98/35005 和 W0 98/35006 中所述 ;d) 阳离子酯表面活性剂,如美国专利 4,228,042、4,239,660、4,260,529 和 US 6,022,844 中所述 ;和 e) 氨基表面活性剂,如 US 6,221,825 和 W0 00/47708 中所述,具体地讲是酰氨丙基二甲基胺 (APA)。

[0034] 两性离子表面活性剂

[0035] 两性离子表面活性剂的非限制性例子包括 :仲胺和叔胺衍生物、杂环仲胺和叔胺衍生物、或季铵、季磷或叔钨化合物的衍生物。两性离子表面活性剂的实施例参见 1975 年 12 月 30 日公布的授予 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678,第 19 栏第 38 行至第 22 栏第 48 行 ;甜菜碱包括烷基二甲基甜菜碱和椰油二甲基酰胺丙基甜菜碱、C₈ 至 C₁₈(优选 C₁₂ 至 C₁₈) 氧化胺和磺基以及羟基甜菜碱,如 N- 烷基 -N, N- 二甲基氨基 -1- 丙烷磺酸盐,其中烷基可以是 C₈ 至 C₁₈, 优选 C₁₀ 至 C₁₄。

[0036] 两性表面活性剂

[0037] 两性表面活性剂的非限制性例子包括 :仲胺或叔胺的脂族衍生物,或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物,其中脂族基团可为直链或支链。一个脂族取代基包含至少约 8 个碳原子,典型约 8 至约 18 个碳原子,并且至少一个包含水增溶性阴离子基团,如羧基、磺酸根、硫酸根。两性表面活性剂的实施例参见 1975 年 12 月 30 日公布的授予 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678 中的第 19 栏,第 18 行至第 35 行。

[0038] 调色染料

[0039] 含于本发明洗涤剂组合物中的调色染料显示具有至少 10 的调色效率和在约 30% 至约 80% 范围内的洗涤移除值。已发现在衣物洗涤循环期间,上述染料显示具有良好的着色功效,而不会在洗涤期间显示具有不可取的过度堆积。通过将不含染料的溶液中洗涤的织物样本与在包含染料的溶液中洗涤的织物样本作比较,可测定染料的调色效率,并且调色效率可指示调色染料是否可有效地提供所需的着色性能,如变白。具体地讲,使用一片 25cmx25cm 的织物,其例子包括 453.6 克 (16oz) 棉制双罗纹针织物 (270 克 / 平方米,用得自 Test Fabrics (P. O. Box26, Weston, PA, 18643) 的 Uvitex BNB 荧光增白剂增白)。尽管优选使用白色棉制材料,但也可使用其它织物样本。在一升包含如表 1 中所述的 1.55g

AATCC 标准重垢液体 (HDL) 测试洗涤剂的蒸馏水中,于室温下将所述样本洗涤 45 分钟,并漂洗。分别使用不含染料的洗涤剂 (对照物) 和使用包含 30ppm 待测染料洗涤浓度的洗涤剂,来制备样本。在将每片织物样本漂洗并干燥后,通过下式评定洗涤液中的调色效率 DE^*_{eff} :

$$[0040] \quad DE^*_{eff} = ((L^*_c - L^*_s)^2 + (a^*_c - a^*_s)^2 + (b^*_c - b^*_s)^2)^{1/2}$$

[0041] 其中下标 c 和 s 分别是指,针对对照物 (即在不含染料的洗涤剂中洗涤的织物样本) 和在包含待筛选染料的洗涤剂中洗涤的织物样本,测定 L^* 、 a^* 和 b^* 值。使用配有 D65 光源、 10° 观测器且不包括紫外过滤器的 Hunter Colorquest 反射比分光光度计,进行 L^* 、 a^* 和 b^* 值的测定。适用于本发明洗涤剂组合物中的调色染料显示具有至少为 10 的调色效率。在更具体的实施方案中,所述调色染料显示具有至少为 15 的调色效率。

[0042] 洗涤移除值指示了调色染料抵抗在织物上堆积的能力并从而表明,尽管调色染料可有效地用于着色,却不会导致织物在反复洗涤后发生不可取的变蓝。如下测定洗涤移除值:依照 AATCC 测试方法 61-2003, 试验 2A, 在耐洗牢度试验仪中,使得自上述调色效率测试的大小为 15cm x 5cm 的织物片样本在 49°C 的如表 1 所述的 150ml HDL 洗涤剂溶液中洗涤 45 分钟。洗涤剂浓度为蒸馏水中含有 1.55 克 / 升 AATCC HDL 制剂。在黑暗中漂洗并空气干燥后,通过测定由下式给出的 DE^*_{res} , 评定剩余的调色量:

$$[0043] \quad DE^*_{res} = ((L^*_c - L^*_s)^2 + (a^*_c - a^*_s)^2 + (b^*_c - b^*_s)^2)^{1/2}$$

[0044] 其中下标 c 和 s 分别是指,针对对照物 (即最初在不含染料的洗涤剂中洗涤的织物样本) 和最初在包含待筛选染料的洗涤剂中洗涤的织物样本,测定 L^* 、 a^* 和 b^* 值。然后,根据下式计算染料的洗涤移除值: $\text{移除}\% = 100 \times (1 - DE^*_{res} / DE^*_{eff})$ 。适用于本发明洗涤剂组合物中的调色染料显示具有约 30% 至约 80% 范围内的洗涤移除值。在一个更具体的实施方案中,所述调色染料显示具有在约 35% 至约 75% 范围内的洗涤移除值。

[0045] 表 1

[0046]

成分	重量百分比
C11.8 直链烷基苯磺酸	12.00
Neodol 23-9	8.00
柠檬酸	1.20
C12-14 脂肪酸	4.00
氢氧化钠 ¹	2.65
乙醇胺	0.13
硼砂	1.00
DTPA ²	0.30
1,2- 丙二醇	8.00

增白剂 15	0.04
水	余量

[0047] ¹ 将制剂的 pH 调节至 8.5

[0048] ² 二亚乙基三胺五乙酸, 五钠盐

[0049] 在衣物洗涤剂组合物中包含足量的调色染料, 以向在包含洗涤剂的溶液中洗涤的织物提供着色功效。在一个实施方案中, 所述洗涤剂组合物包含按重量计约 0.0001% 至约 0.05%, 更具体讲约 0.001% 至约 0.01% 的调色染料。

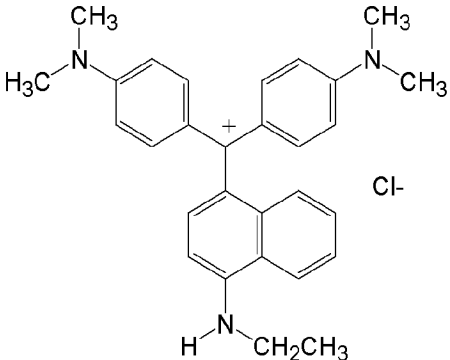
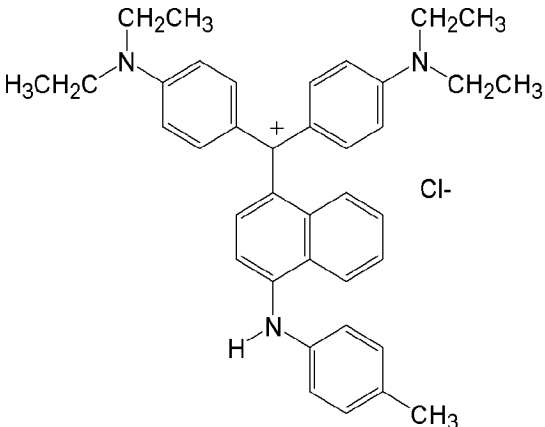
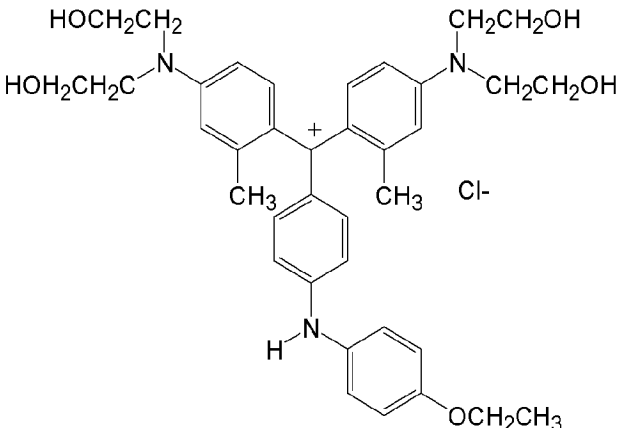
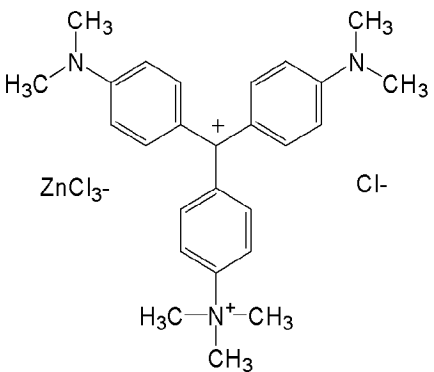
[0050] 依照本发明, 显示具有调色效率和洗涤移除值组合的示例性染料包括某些如表 2 中所述的三芳基甲烷碱性蓝和碱性紫染料、如表 3 中所述的次甲基碱性蓝和碱性紫染料、如表 4 中所述的蒽醌碱性蓝和碱性紫染料、蒽醌染料碱性蓝 35 和碱性蓝 80、偶氮染料碱性蓝 16、碱性蓝 65、碱性蓝 66、碱性蓝 67、碱性蓝 71、碱性蓝 159、碱性紫 19、碱性紫 35、碱性紫 38、碱性紫 48、噁嗪染料碱性蓝 3、碱性蓝 75、碱性蓝 95、碱性蓝 122、碱性蓝 124、碱性蓝 141、尼罗蓝 A 和咕吨染料碱性紫 10、以及它们的混合物。

[0051] 表 2

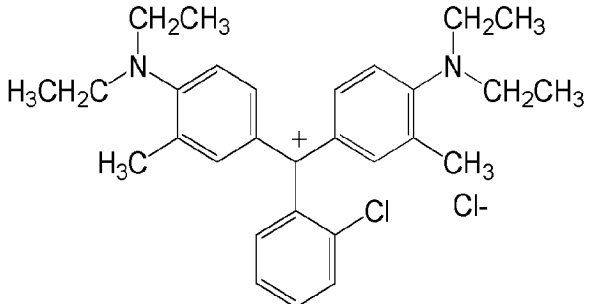
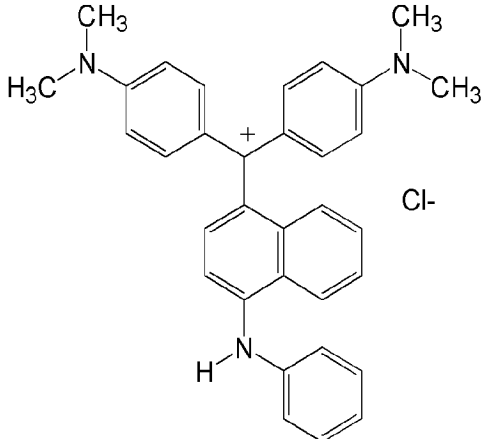
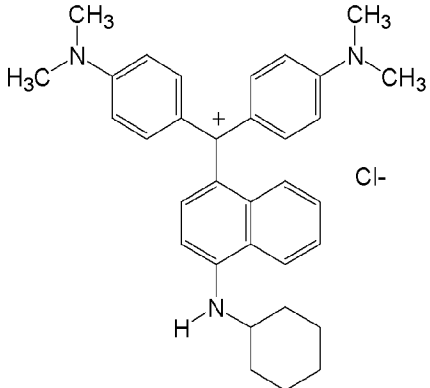
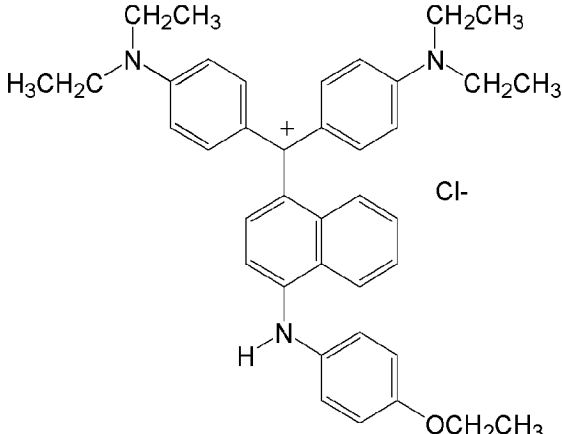
[0052]

CI 名称	CI 结构号	结构
碱性蓝 1	42025	
碱性蓝 5	42140	
碱性蓝 7	42595	
碱性蓝 8	42563	

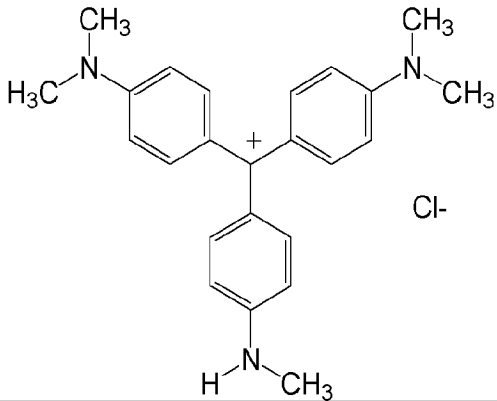
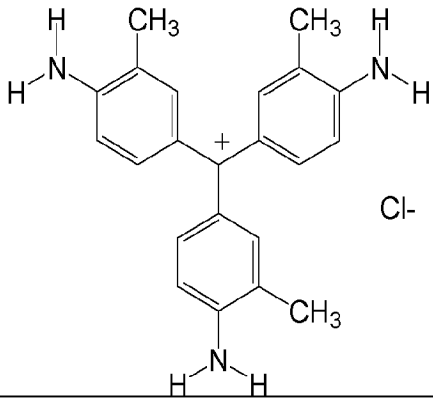
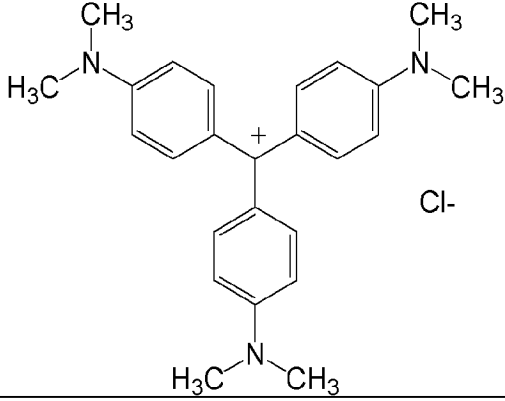
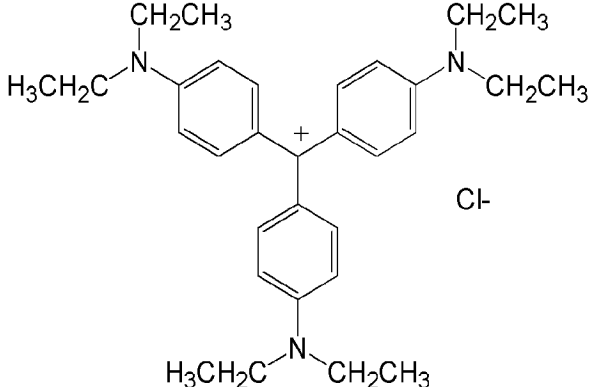
[0053]

碱性蓝 11	44040	
碱性蓝 15	44085	
碱性蓝 18	42705	
碱性蓝 20	42585	

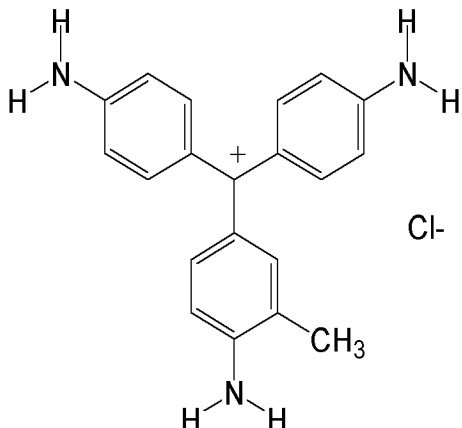
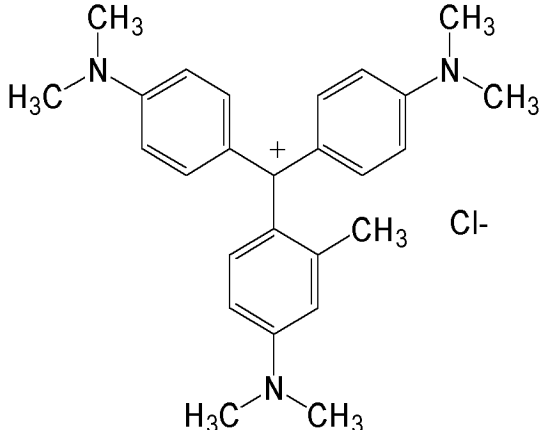
[0054]

碱性蓝 23	42140	
碱性蓝 26	44045	
碱性蓝 55	44044	
碱性蓝 81	42598	

[0055]

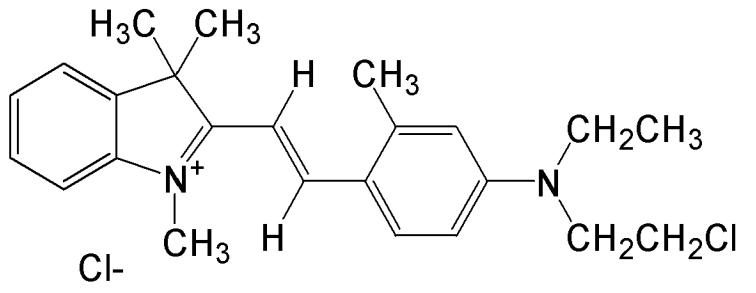
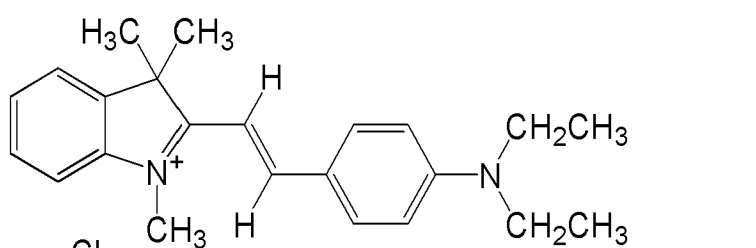
碱性紫 1	42535	
碱性紫 2	42520	
碱性紫 3	42555	
碱性紫 4	42600	

[0056]

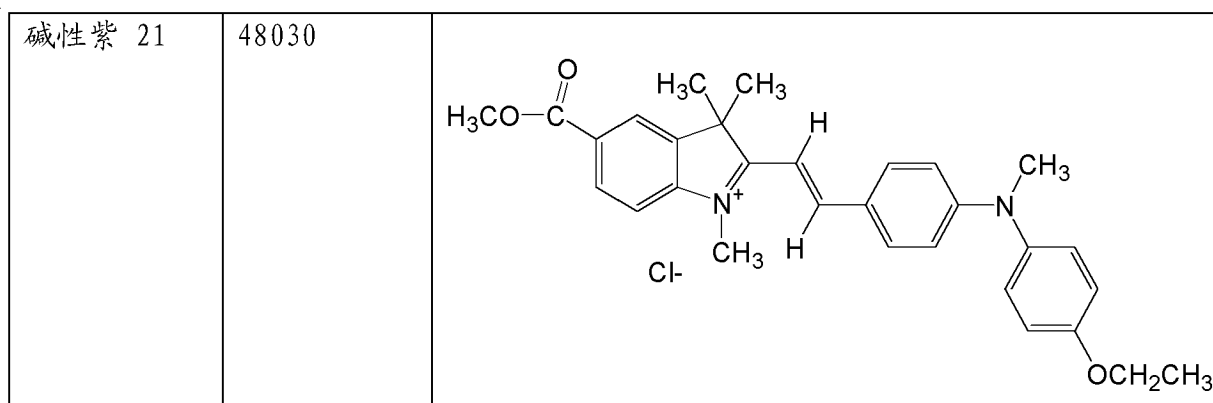
碱性紫 14	42510	
碱性紫 23	42557	

[0057] 表 3

[0058]

CI 名称	CI 结构号	结构
碱性紫 7	48020	
碱性紫 16	48013	

[0059]



[0060] 表 4

CI 名称	CI 结构号	结构
碱性蓝 21		
碱性蓝 22	61512	
碱性蓝 47	61111	

[0062] 授予 Milliken Research Corporation 的美国专利 3,157,663、3,927,044、4,113,721、4,400,320、4,601,725、4,871,371、5,766,268、5,770,552、5,770,557、5,773,405 和 6,417,155, 描述了包含溶于极性溶剂中的聚氧化烯的着色剂, 所述文献引入本发明以供参考。当所得着色剂显示具有至少 10 的调色效率和在约 30% 至约 80% 范围内

的洗涤去除值,上述物质可用于本发明中。

[0063] 在本发明洗涤剂组合物的一个实施方案中,还可使用与调色染料组合的非调色染料。所述非调色染料在性质上可以是非实体的。调色染料和非调色染料的组合,使得可以定制产品颜色和织物色彩。

[0064] 如前所述,组合物可以为片剂或颗粒状的固体形式,所述形式包括但不限于颗粒、薄片等,组合物也可以为液体形式。液体洗涤剂组合物包含无表面活性的含水液体载体。通常,无表面活性的含水液体载体在本文组合物中的用量将可有效地溶解、悬浮或分散组合物组分。例如,组合物可包含按重量计约 5% 至约 90%,更具体讲约 10% 至约 70%,甚至更具体讲约 20% 至约 70% 的无表面活性的含水液体载体。

[0065] 最高性价比类型的无表面活性含水液体载体当然是水本身。因此,所述无表面活性的含水液体载体组合将通常大部分或者全部由水构成。对本发明目的而言,当按照惯例将其它类型的水可混溶液体如链烷醇、二醇、其它多元醇、醚、胺等加入到液体洗涤剂组合物中作为共溶剂或稳定剂时,上述水可混溶液体的使用量应当最少以降低组合物的成本。因此,本文液体洗涤剂产品的含水液体载体组分将通常包含浓度含量按所述组合物的重量计在约 5% 至约 90%,更优选约 20% 至约 70% 范围内的水。

[0066] 本发明的洗涤剂组合物还可包含许多附加任选成分。这些包括常规的衣物洗涤剂组合物组分,如去污助剂、酶、酶稳定剂(如丙二醇、硼酸和/或硼砂)、抑泡剂、污垢悬浮剂、去污剂、其它织物护理有益剂、pH 调节剂、螯合剂、绿土粘土、溶剂、水溶助长剂和相稳定剂、结构化试剂、染料转移抑制剂、荧光增白剂、香料和着色剂。如果存在于本文组合物中的话,各种任选洗涤剂组合物成分应被利用的浓度是为组合物或洗涤操作做出它们所需贡献而常规使用的浓度。通常,这些任选洗涤剂组合物成分的总量按所述组合物的重量计可为约 0.1% 至约 50%,更优选约 30% 至约 1%。

[0067] 本文液体洗涤剂组合物为表面活性剂、调色染料和某些任选其它成分的水溶液或均匀分散体或悬浮液形式,通常其中有些通常为与组合物中的液体组分组合的固体形式,所述液体组分如非离子液体醇乙氧基化物,含水液体载体、以及任何其它常见的液体任选成分。上述溶液、分散体或悬浮液具有可接受的相稳定性,并且典型具有在约 0.1 至 0.6Pa/s(100 至 600cps),更优选约 0.15 至 0.4Pa/s(150 至 400cps) 范围内的粘度。对于本发明目的而言,可使用采用 #21 锭子的 Brookfield LVDV-II+ 粘度计设备来测定粘度。

[0068] 可以通过将本文液体洗涤剂组合物的组分以任何方便的顺序组合并混合如搅拌,组合所得组分以形成相稳定的液体洗涤剂组合物,来制备本文的液体洗涤剂组合物。在一个用于制备上述组合物的优选方法中,形成了一种液体基质,其包含至少大部分并优选基本上所有的液体组分,如非离子表面活性剂、无表面活性液体载体和其它任选液体组分,同时通过向该液体组合物加以剪切搅拌来彻底混合液体组分。例如,使用机械搅拌器快速搅拌可以有效地被应用。在保持剪切搅拌的同时,加入基本上所有的任何阴离子表面活性剂和固体形式的成分。继续搅拌该混合物,并且如果需要,可以在此时增强搅拌以便在液相中形成溶液或不溶固相颗粒的均匀分散体。在一些或所有固体状物质都已加入到此搅拌混合物中后,可掺入任何欲包含的酶物质颗粒如酶小球。作为上文所述的组合物制备程序步骤的一种变化,一种或多种固体组分可以作为与少部分一种或多种液体组分预混的溶液或颗粒浆液加入搅拌混合物中。在加入所有组合物组分之后,持续搅拌该混合物一段时间,这段

时间足以制得具有所需粘度和相稳定特性的组合物。通常,这将涉及约 30 至 60 分钟的搅拌时间。

[0069] 在一个用于形成液体洗涤剂组合物的可供选择的实施方案中,首先使调色染料与一种或多种液体组分组合以形成调色染料预混物,并且将此调色染料预混物加入到包含衣物洗涤剂组合物组分的余量的大部分的组合物制剂中,例如,包含按重量计大于约 50%,更具体讲大于 70%,并且还更具体讲大于 90%的衣物洗涤剂组合物组分余量。例如,在上述方法中,可在添加组分的最后步骤中,加入调色染料预混物和酶组分。在另一个实施方案中,可在加入到洗涤剂组合物中之前包裹调色染料。被包裹的染料悬浮于结构化液体中,并且将悬浮液加入到包含衣物洗涤剂组合物组分的余量的大部分的组合物制剂中。

[0070] 如前所述,洗涤剂组合物可为固体形式。适宜的固体形式包括片剂和颗粒形式,例如,粒状颗粒或薄片。多种用于形成具有上述固体形式的洗涤剂组合物的技术是本领域熟知的并且可用于本文中。在一个实施方案中,例如,当组合物为粒状颗粒形式时,则以颗粒形式提供调色染料,所述调色染料任选包含其它但不是所有的衣物洗涤剂组合物组分。所述调色染料颗粒可与一种或多种包含衣物洗涤剂组合物组分的余量的其它颗粒组合。此外,可以包裹形式提供任选包含其它但不是所有衣物洗涤剂组合物组分的调色染料,并且调色染料微囊可与包含衣物洗涤剂组合物组分的余量的大部分的颗粒组合。

[0071] 可将如上文所述制备的本发明组合物用于形成织物洗涤用的含水洗涤溶液。通常,优选在常规织物洗涤自动洗衣机中将有效量的该组合物加入水中,以形成这种含水洗涤溶液。接着优选在搅拌下将所形成的含水洗涤溶液与随后将被洗涤的织物接触。加入水中形成含水洗涤溶液的有效量本文液体洗涤剂组合物的含量在含水洗涤溶液中可足以形成约 500 至 7,000ppm 的组合物。更优选地,在含水洗涤溶液中将提供约 1,000 至 3,000ppm 的本文洗涤剂组合物。已发现,包含表面活性剂和调色染料的本发明洗涤剂组合物,在衣物洗涤循环期间显示具有良好的着色功效,而不会在洗涤后显示具有不可取的过度堆积,所述调色染料显示具有如本发明公开内容所述的调色效率和洗涤移除值。

实施例

[0072] 下列实施例举例说明本发明的组合物,但不一定旨在限定或界定本文发明的范围。

[0073] 实施例 1

[0074] 以下液体制剂在本发明范畴内。

[0075]

成分	1a	1b	1c	1d	1e	1f ⁵
	重量百分比 (%)	重量百分比 (%)	重量百分比 (%)	重量百分比 (%)	重量百分比 (%)	重量百分比 (%)
烷基醚硫酸钠	14.4%	14.4%		9.2%	5.4%	
直链烷基苯磺酸	4.4	4.4	12.2%	5.7%	1.3%	22.0%
烷基乙氧基化物	2.2%	2.2%	8.8%	8.1%	3.4%	18.0%
氧化胺	0.7%	0.7%	1.5%			
柠檬酸	2.0%	2.0%	3.4%	1.9%	1.0%	1.6%
脂肪酸	3.0%	3.0%	8.3%			16.0%
蛋白酶	1.0%	1.0%	0.7%	1.0%		2.5%
淀粉酶	0.2%	0.2%	0.2%			0.3%
脂肪酶				0.2%		
硼砂	1.5%	1.5%	2.4%	2.9%		
甲酸钙和甲酸钠	0.2%	0.2%				
甲酸						1.1%
胺乙氧基化物聚合物	1.8%	1.8%	2.1%			3.2%
聚丙烯酸钠					0.2%	
聚丙烯酸钠共聚物				0.6%		
DTPA ¹	0.1%	0.1%				0.9%
DTPMP ²			0.3%			
EDTA ³					0.1%	
荧光增白剂	0.15%	0.15%	0.2%	0.12%	0.12%	0.2%
乙醇	2.5%	2.5%	1.4	1.5%		
丙二醇	6.6%	6.6%	4.9%	4.0%		15.7%
山梨醇				4.0%		
乙醇胺	1.5%	1.5%	0.8%	0.1%		11.0%
氢氧化钠	3.0%	3.0%	4.9%	1.9%	1.0%	
异丙基苯磺酸钠			2.0%			
硅氧烷抑泡剂			0.01%			
香料	0.3%	0.3%	0.7%	0.3%	0.4%	0.6%
碱性蓝 21	0.013"					
碱性紫 3		0.001%			0.0005%	
碱性紫 4			0.005%	0.003%		0.001%
酸性蓝 7 ⁴		0.0003%				
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

[0076] ¹ 二亚乙基三胺五乙酸, 钠盐

[0077] ² 二亚乙基三胺五甲叉膦酸, 钠盐

[0078] ³ 乙二胺四乙酸, 钠盐

[0079] ⁴ 用于调制剂颜色的非着色性染料

[0080] ⁵ 致密物制剂, 作为单位剂量包装于聚乙烯醇薄膜中

[0081] 实施例 2

[0082] 以下颗粒状洗涤剂制剂在本发明范畴内。

成分	2a	2b	2c
	重量百分 比 (%)	重量百分 比 (%)	重量百分 比 (%)
直链烷基苯磺酸钠	3.4%	3.3%	11.0%
烷基硫酸钠	4.0%	4.1%	
(支链) 烷基硫酸钠	9.4%	9.6%	
烷基乙氧基化物			3.5%
A 型沸石	37.4%	35.4%	26.8%
碳酸钠	22.3%	22.5%	35.9%
硫酸钠	1.0%		18.8%
硅酸钠			2.2%
蛋白酶	0.1%	0.2%	
淀粉酶			
聚丙烯酸钠	1.0%	1.2%	0.7%
[0083] 羧甲基纤维素			0.1%
PEG 600		0.5%	
PEG 4000		2.2%	
DTPA	0.7%	0.6%	
荧光增白剂	0.1%	0.1%	0.1%
一水合过硼酸钠			
过碳酸钠		5.0%	
壬酰氧基苯磺酸钠		5.3%	
硅氧烷抑泡剂	0.02%	0.02%	
香料	0.3%	0.3%	0.2%
碱性蓝 211	0.004%		
碱性蓝 711			0.002%
碱性紫 352		0.006%	
水和其它成分	余量	余量	余量
	100.0%	100.0%	100.0%

[0084] ¹ 配制为颗粒, 包含 1% 的染料, 34% 的牛油醇 (EO) 25, 65% 的硫酸钠 & 水

[0085] ² 配制为颗粒, 包含 0.5% 的染料, 99.5% 的 PEG 4000

[0086] 实施例 3

[0087] 此实施例展示了用于测定染料调色效率和染料洗涤移除值的步骤。

[0088] 具体地讲, 对于每种待评价的染料, 使用一片具有 453.6g (16oz) 棉制双罗纹针织物的 25cm x 25cm 织物 (270 克 / 平方米, 用得自 Test Fabrics (P. O. Box 26, Weston, PA, 18643) 的 Uvitex BNB 荧光增白剂增白)。在一升包含 1.55g AATCC 标准 HDL 测试洗涤剂 (如表 1 中所述) 的蒸馏水中, 于室温下将所述样本洗涤 45 分钟, 并漂洗。分别使用不含染料的洗涤剂 (对照物) 和使用包含 30ppm 待测染料洗涤浓度的洗涤剂, 来制备样本。漂洗和干燥后, 通过测定如前所定义的 DE^*_{eff} , 评定所述调色染料的效率。

[0089] 然后, 通过洗涤得自上述调色效率测试中的 15cm x 5cm 织物片样本, 评定洗涤移除值。在耐洗牢度试验仪中, 将所述样本在 49°C 的 150ml 洗涤剂溶液中洗涤 45 分钟 (根据 AATCC 测试方法 61-2003, 试验 2A)。洗涤剂浓度为蒸馏水中含有如表 1 中所述的 1.55 克 /

升 AATCC HDL 制剂。在黑暗中漂洗并空气干燥后,通过测定如前所定义的 $DE*_{res}$, 评定剩余的调色量。使用这些步骤,来评定表 5 中所述的染料,其结果也描述于表 5 中。

[0090] 表 5

[0091]

样本	染料	类型	CI 号	DE*eff	洗涤移除 %
a	直接紫 9	双偶氮	27885	36.57	16%
b	酸性蓝 80	蒽醌	61585	7.95	76%
c	碱性蓝 16	偶氮	12210	15.98	39%
d	碱性蓝 35	蒽醌		12.30	41%
e	碱性蓝 66	偶氮	11075	32.42	43%
f	碱性蓝 11	三芳基甲烷	44040	16.54	44%
g	碱性紫 3	三芳基甲烷	42555	48.79	49%
h	碱性紫 4	三芳基甲烷	42600	41.65	51%
i	碱性蓝 7	三芳基甲烷	42595	22.50	51%
j	碱性蓝 159	偶氮		43.85	52%
k	碱性紫 1	三芳基甲烷	42535	45.69	54%
l	碱性蓝 75	单噁嗪	42576	18.03	59%
m	碱性紫 35	偶氮		31.62	60%
n	碱性蓝 21	蒽醌		18.60	62%
o	碱性蓝 26	三芳基甲烷	44045	13.28	65%
P	碱性紫 7	次甲基	48020	55.71	67%
q	碱性蓝 47	蒽醌	61111	14.52	67%
r	碱性紫 2	三芳基甲烷	42520	42.86	69%
s	碱性紫 16	次甲基	48013	51.05	70%
t	碱性蓝 3	单噁嗪	51004	25.41	72%
u	碱性蓝 1	三芳基甲烷	42025	23.10	74%
v	碱性紫 21	次甲基	48030	33.79	74%
W	碱性蓝 22	蒽醌	61512	10.84	80%

[0092] 样本 a 为造纸工业中通常用作高效着色剂直接染料。在此测试中,它显示具有良好的着色功效,但洗涤可移除性较低,从而造成过多的多循环堆积。样本 b 公开用于美国专利 3,958,928、4,110,238、4,144,024 中,并且是低效的酸性染料调色剂。样本 c 至 w 显示具有比样本 b 更高的着色功效和比样本 a 更高的可移除性,并且可满足本发明调色效率和洗涤移除值的要求。

[0093] 在发明详述中引用的所有文献的相关部分均引入本文以供参考;任何文献的引用并不可理解为是对其作为本发明的现有技术的认可。

[0094] 尽管已用具体实施方案来说明和描述了本发明,但对于本领域的技术人员显而易见的是,在不背离本发明的精神和保护范围的情况下可作出许多其它的变化和修改。因此,有意识地在附加的权利要求书中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。