



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119013382 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 22

(21) 申请号 202380033639.7

(22) 申请日 2023.04.11

(30) 优先权数据

2022-066043 2022.04.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014695 2023.04.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/199913 JA 2023.10.19

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本

(72) 发明人 季侃 矢野诚二 今中秀和

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 尹明花

(51) Int. Cl.

C11D 1/14 (2006.01)

C11D 17/08 (2006.01)

D06F 35/00 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

D06L 1/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

液体清洁剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种液体清洁剂组合物及纤维制品的清洁方法；上述液体清洁剂组合物的高温时的液色稳定性及低温保存稳定性良好，即便是在使用高硬度的水的情况下，对纤维制品的皮脂污垢清洁性及防皱性也优异；上述纤维制品的清洁方法即便是在使用高硬度的水的情况下，对纤维制品的皮脂污垢清洁性及防皱性也优异。本发明的液体清洁剂组合物含有：(a) 阴离子表面活性剂（以下，称为(a)成分），其包含碳原子数为16以上24以下的内烯烴磺酸盐（以下，称为(a1)成分）；(b1) 胺类碱剂；(b2) 碳酸类碱剂；及水，并且，(a)成分中的(a1)成分的含量为70质量%以上100质量%以下，该液体清洁剂组合物在20℃下的pH值为8.5以上11.0以下。

1. 一种液体清洁剂组合物, 其中,  
含有:  
(a) 阴离子表面活性剂 (以下, 称为 (a) 成分), 其包含碳原子数为16以上24以下的内烯  
烃磺酸盐 (以下, 称为 (a1) 成分);  
(b1) 胺类碱剂 (以下, 称为 (b1) 成分);  
(b2) 碳酸类碱剂 (以下, 称为 (b2) 成分); 及  
水,  
并且, (a) 成分中的 (a1) 成分的含量为70质量%以上100质量%以下, 且液体清洁剂组  
合物在20°C下的pH值为8.5以上11.0以下。
2. 根据权利要求1所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
所述液体清洁组合物中的 (b2) 成分的含量与 (b1) 成分及 (b2) 成分的合计含量的质量  
比  $(b2) / [(b1) + (b2)]$  为0.1以上0.83以下。
3. 根据权利要求1或2所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
所述液体清洁组合物中的 (b1) 成分及 (b2) 成分的合计含量与 (a) 成分的含量的质量比  
 $[(b1) + (b2)] / (a)$  为0.13以上0.65以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
(a1) 成分中包含磺酸基位于2位以上4位以下的内烯烃磺酸盐 (I0-1S) 及磺酸基位于5  
位以上的内烯烃磺酸盐 (I0-2S), (I0-1S) 的含量与 (I0-2S) 的含量的质量比即  $(I0-1S) /$   
 $(I0-2S)$  为0.5以上10以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
(b1) 成分为选自烷醇胺及氨基酸中的1种以上。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
(b1) 成分为选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及甘氨酸中的1种以上。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
(b2) 成分为选自碳酸钠、碳酸钾、倍半碳酸钠、倍半碳酸钾、碳酸氢钠及碳酸氢钾中的1  
种以上。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
该液体清洁剂组合物用于清洁纤维制品的用途。
9. 根据权利要求8所述的液体清洁剂组合物, 其中,  
该液体清洁剂组合物用于在水的硬度为8°dH以上20°dH以下的水中清洁纤维制品的用  
途。
10. 一种纤维制品的清洁方法, 其中,  
利用清洁液对纤维制品进行清洁,  
所述清洁液含有:  
(a) 阴离子表面活性剂 (以下, 称为 (a) 成分), 其包含碳原子数为16以上24以下的内烯  
烃磺酸盐 (以下, 称为 (a1) 成分);  
(b1) 胺类碱剂 (以下, 称为 (b1) 成分);  
(b2) 碳酸类碱剂 (以下, 称为 (b2) 成分); 及  
水,

并且(a)成分中的(a1)成分的含量为70质量%以上100质量%以下,且所述清洁液的pH值为7.5以上10.5以下。

11.根据权利要求10所述的纤维制品的清洁方法,其中,

所述清洁液中的(b2)成分的含量与(b1)成分及(b2)成分的合计含量的质量比(b2)/[(b1)+(b2)]为0.1以上0.83以下。

12.根据权利要求10或11所述的纤维制品的清洁方法,其中,

所述清洁液中的(b1)成分及(b2)成分的合计含量与(a)成分的含量的质量比[(b1)+(b2)]/(a)为0.13以上0.65以下。

13.根据权利要求10~12中任一项所述的纤维制品的清洁方法,其中,

所述清洁液是通过将根据权利要求1~7中任一项所述的液体清洁剂组合物与水混合而得到的。

14.根据权利要求10~13中任一项所述的纤维制品的清洁方法,其中,

所述清洁液的硬度为8°dH以上20°dH以下。

## 液体清洁剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液体清洁剂组合物及纤维制品的清洁方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,消费者对纤维制品用液体清洁剂组合物的性能要求日趋多样化,不仅要求清洁性能,也要求清洗完的性能(对纤维制品的柔软性或抗皱性)不受损害。

[0003] 现有技术中,阴离子表面活性剂尤其是烷基苯磺酸盐、烯烴磺酸盐、进一步内烯烴磺酸盐(其是以不在烯烴链的末端而是在内部具有双键的内烯烴作为原料而获得的),以及包含碳原子数为2~3的氧亚烷基的非离子表面活性剂被广泛地用作用于家庭用途及工业用途的清洁成分。

[0004] 国际公开第2017/209117号中公开了一种纤维用清洁剂组合物,其中,含有下述(A)成分、(B)成分及(C)成分,且(B)成分与(A)成分的质量比(B)/(A)为0以上1.0以下,在该组合物包含(B)成分的情况下,包含HLB大于10.5的非离子表面活性剂,(C)成分的含量为20质量%以下,该组合物用于在包含硬度成分的水中清洁纤维的用途,

[0005] (A)成分:碳原子数为17以上24以下的内烯烴磺酸盐,

[0006] (B)成分:非离子表面活性剂,

[0007] (C)成分:金属离子螯合剂。

[0008] 在日本专利特开2021-134324号公报中公开了一种纤维制品用液体洗剂物品,其是将纤维制品用液体洗剂组合物收纳于袋状容器中而成,该纤维制品用液体洗剂组合物含有(A)内烯烴磺酸盐[以下,称为(A)成分]1质量%以上50质量%以下、(B)烷醇胺[以下,称为(B)成分]0.01质量%以上10质量%以下、(C)具有羟基的有机溶剂[以下,称为(C)成分]0.1质量%以上40质量%以下、及水,(A)成分中的碳原子数为18的内烯烴磺酸盐[以下,称为(A1)成分]的比例为80质量%以上,且该纤维制品用液体洗剂组合物在20℃下的pH值为6.0以上11.0以下。

### 发明内容

[0009] 已知使用具有规定碳原子数的羟基的内烯烴磺酸盐作为表面活性剂的清洁剂组合物不仅对纤维制品的清洁性能优异,且清洗完的性能(对纤维制品的柔软性或抗皱性)也优异,但是,本发明人发现:使用硬度高的水来清洁纤维制品的情况下,使用该内烯烴磺酸盐的清洁剂组合物无法满足消费者提出的兼具清洁性能及清洗完的性能的要求。

[0010] 本发明提供一种液体清洁剂组合物及纤维制品的清洁方法。本发明的液体清洁剂组合物的高温时的液色稳定性及低温保存稳定性良好,即便是在使用高硬度的水的情况下,对纤维制品的皮脂污垢清洁性及防皱性也优异。本发明的纤维制品的清洁方法即便是在使用高硬度的水的情况下,对纤维制品的皮脂污垢清洁性及防皱性也优异。

[0011] 本发明涉及一种液体清洁剂组合物,其中,含有:(a)阴离子表面活性剂(以下,称为(a)成分),其包含碳原子数为16以上24以下的内烯烴磺酸盐(以下,称为(a1)成分);(b1)

胺类碱剂(以下,称为(b1)成分);(b2)碳酸类碱剂(以下,称为(b2)成分);及水,并且,(a)成分中的(a1)成分的含量为70质量%以上100质量%以下,且该液体清洁剂组合物在20℃下的pH值为8.5以上11.0以下。

[0012] 另外,本发明涉及一种纤维制品的清洁方法,其中,利用清洁液对纤维制品进行清洁,该清洁液含有:(a)阴离子表面活性剂(以下,称为(a)成分),其包含碳原子数为16以上24以下的内烯烴磺酸盐(以下,称为(a1)成分);(b1)胺类碱剂(以下,称为(b1)成分);(b2)碳酸类碱剂(以下,称为(b2)成分);及水,并且,(a)成分中的(a1)成分的含量为70质量%以上100质量%以下,且该清洁液的pH值为7.5以上10.5以下。

[0013] 根据本发明能够提供一种液体清洁剂组合物及纤维制品的清洁方法,上述液体清洁剂组合物的高温时的液色稳定性及低温保存稳定性良好,即便是在使用高硬度的水的情况下,对纤维制品的皮脂污垢清洁性及防皱性也优异,上述纤维制品的清洁方法即便是在使用高硬度的水的情况下,对纤维制品的皮脂污垢清洁性及防皱性也优异。

## 具体实施方式

[0014] [液体清洁剂组合物]

[0015] 本发明的液体清洁剂组合物的高温时的液色稳定性及低温保存稳定性良好,对纤维制品的皮脂污垢清洁性及防皱性优异,其理由尚不明确,但推测如下。

[0016] (a1)成分通过在清洁液中形成胶团(micelles)及囊泡(vesicles),胶团作用于附着在纤维制品的皮脂污垢,且囊泡对纤维制品的表面进行改性,从而能够兼具皮脂污垢清洁性及整理性。

[0017] 然而,在清洁液中使用高硬度的水的情况下,由于(a1)成分与水中所包含的大量的钙键合而较多地形成囊泡,胶团的形成变少,皮脂污垢清洁性变得不充分。

[0018] 对此,本发明人等发现了以特定的质量比并用(a1)成分、(b1)成分及(b2)成分的特定的碱剂的本发明的液体清洁剂组合物。

[0019] 在清洁液中使用高硬度的水的情况下,(a1)成分的大多数形成囊泡,使皮脂污垢清洁性降低。另外,如果在(a1)成分中并用对皮脂污垢清洁性有效的其他表面活性剂,则虽然皮脂污垢清洁性变得良好,但是由于极大地阻碍(a1)成分形成囊泡,因此,无法兼具皮脂污垢清洁性及防皱性。推测:在本发明的液体清洁剂组合物中,由于使用(a1)成分、(b1)成分及(b2)成分,(b1)成分及(b2)成分的特定的碱剂不会影响(a1)成分形成囊泡,因此能够进行纤维制品的表面改性,并且,(b1)成分及(b2)成分的特定的碱剂作用于皮脂污垢,将皮脂污垢中的脂肪酸中和,其作为表面活性剂发挥作用,由此能够清洁皮脂污垢,能够兼具皮脂污垢清洁性及整理性。

[0020] 推测:进一步,本发明的液体清洁剂组合物通过以特定的质量比并用(b1)成分的碱剂、及(b2)成分的碱剂,从而能够使高温时的液色稳定性及低温保存稳定性均良好。

[0021] <(a)成分>

[0022] 本发明的(a)成分为包含碳原子数为16以上24以下的内烯烴磺酸盐((a1)成分)的阴离子表面活性剂。

[0023] 碳原子数为16以上24以下的内烯烴磺酸盐的碳原子数表示共价键合有磺酸盐的内烯烴的碳原子数。关于碳原子数为16以上24以下的内烯烴磺酸盐的碳原子数,从纤维的

防皱性的观点而言,为17以上,优选为18以上,而且,从皮脂污垢清洁性的观点而言,为24以下,优选为22以下,更优选为20以下。

[0024] 本发明的内烯烃磺酸盐是通过将碳原子数为16以上24以下的内烯烃(在烯烃链的内部具有双键的烯烃)作为原料对其进行磺化、中和及水解而获得的磺酸盐。

[0025] 该内烯烃也包括微量地含有双键的位置位于碳链的1位的所谓的 $\alpha$ -烯烃(以下,也称为 $\alpha$ -烯烃)的情况。另外,如果对内烯烃进行磺化,则定量地生成 $\beta$ -磺内酯, $\beta$ -磺内酯的一部分转化为 $\gamma$ -磺内酯、烯烃磺酸,进一步,这些在中和、水解步骤中转换为羟基烷烃磺酸盐及烯烃磺酸盐(例如,《美国石油化学家协会杂志(J. Am. Oil Chem. Soc.)》69, 39(1992))。在此,所获得的羟基烷烃磺酸盐的羟基位于烷烃链的内部,烯烃磺酸盐的双键位于烯烃链的内部。另外,所获得的产物主要为这些的混合物,另外,也存在其一部分中微量地包含在碳链的末端具有羟基的羟基烷烃磺酸盐或在碳链的末端具有双键的烯烃磺酸盐的情况。

[0026] 本说明书中,将这些各产物及这些的混合物统称为内烯烃磺酸盐((a1)成分)。另外,将羟基烷烃磺酸盐称为内烯烃磺酸盐的羟基体(以下,也称为HAS),将烯烃磺酸盐称为内烯烃磺酸盐的烯烃体(以下,也称为IOS)。

[0027] 另外,(a1)成分中的化合物的HAS与IOS的质量比可通过高效液相色谱-质谱仪(以下,简称为HPLC-MS)进行测定。具体而言,可根据(a1)成分的HPLC-MS峰面积求出质量比。

[0028] 作为内烯烃磺酸盐的盐,可列举:碱金属盐、碱土类金属(1/2原子)盐、铵盐或有机铵盐。作为碱金属盐,可列举:钠盐、钾盐。作为有机铵盐,可列举碳原子数为2以上6以下的烷醇铵盐。从通用性的观点而言,内烯烃磺酸盐的盐优选为碱金属盐,更优选为选自钠盐及钾盐中的1种以上。

[0029] 由上述制造方法可知,(a1)成分的内烯烃磺酸盐的磺酸基位于内烯烃磺酸盐的碳链(即烯烃链或烷烃链)的内部,也存在其一部分中也微量地包含磺酸基位于碳链的末端的情况。

[0030] 关于(a1)成分中的磺酸基位于5位以上、优选为5位以上9位以下的内烯烃磺酸盐的含量,从纤维的防皱性的观点而言,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,进一步更优选为20质量%以上,进一步更优选为30质量%以上,进一步更优选为35质量%以上,而且,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0031] 关于(a1)成分中的磺酸基位于2位以上4位以下的内烯烃磺酸盐[以下有时称为(I0-1S)]的含量、与磺酸基位于5位以上(优选为5位以上9位以下)的内烯烃磺酸盐[以下有时称为(I0-2S)]的含量的质量比即(I0-1S)/(I0-2S),从纤维的防皱性的观点而言,优选为0.5以上,更优选为0.7以上,进一步优选为1.0以上,进一步更优选为1.4以上,而且,优选为10以下,更优选为6以下,进一步优选为5以下,进一步更优选为3以下,进一步更优选为2以下,进一步更优选为1.8以下。

[0032] 另外,关于(a1)成分中的磺酸基的位置不同的各化合物的含量,可利用HPLC-MS按照实施例记载的方法进行测定。关于本说明书中的磺酸基的位置不同的各化合物的含量,以(a1)成分的总HAS体中的磺酸基位于各位置的化合物基于HPLC-MS峰面积的质量比的形式求出。

[0033] 关于(a1)成分中的磺酸基位于1位的烯烃磺酸盐的含量,从即便是在用于清洁的

水的温度为0℃以上15℃以下的低温的情况下也能够对纤维赋予良好的防皱性的观点而言,优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下,进一步更优选为3质量%以下,进一步更优选为2质量%以下,而且,从生产成本的降低及生产性提高的观点而言,优选为0.01质量%以上。

[0034] 这些化合物的磺酸基的位置为在烯烃链或烷烃链中的位置。

[0035] 上述内烯烃磺酸盐可以是羟基体与烯烃体的混合物。(a1)成分中的内烯烃磺酸盐的烯烃体的含量与内烯烃磺酸盐的羟基体的含量的质量比(烯烃体/羟基体)可以为0/100以上,进一步可以为5/95以上,进一步可以为10/90以上,而且,可以为50/50以下,进一步可以为40/60以下,进一步可以为30/70以下,进一步可以为25/75以下,进一步可以为20/80以下。

[0036] 关于(a1)成分中的内烯烃磺酸盐的羟基体的含量与内烯烃磺酸盐的烯烃体的含量的质量比,可以利用HPLC-MS按照实施例记载的方法进行测定。

[0037] (a1)成分可通过对作为原料的碳原子数为16以上24以下的内烯烃进行磺化、中和及水解而制造。磺化反应可以通过使1摩尔的内烯烃与1.0~1.2摩尔的三氧化硫气体发生反应而进行。反应温度可以在20~40℃下进行。

[0038] 关于中和,可以通过使相对于磺酸基的理论值为1.0~1.5摩尔倍量的氢氧化钠、氨、2-氨基乙醇等碱性水溶液发生反应来进行。关于水解反应,只要是在水的存在下,在90~200℃反应30分钟~3小时即可。这些反应可以连续地进行。另外,在反应结束后,可以通过提取、清洗等进行精制。

[0039] 另外,在制造内烯烃磺酸盐(a1)时,可以是使用碳原子数分布为16以上24以下的原料内烯烃进行磺化、中和、水解的处理,也可以是使用具有单一碳原子数的原料内烯烃进行磺化、中和、水解的处理,另外,也可以是根据需要而混合预先制造的具有不同碳原子数的多种内烯烃磺酸盐。

[0040] 本发明中,内烯烃是指如上所述的在烯烃链的内部具有双键的烯烃。作为(a1)成分的原料的内烯烃的碳原子数为16以上24以下。对于作为(a1)成分的原料所使用的内烯烃,可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0041] 作为除(a1)成分以外的(a)成分的阴离子表面活性剂,例如,可列举:选自烷基苯磺酸盐、烷基醚硫酸盐或烯基醚硫酸盐、烷基硫酸盐或烯基硫酸盐、除(a1)成分以外的烯烃磺酸盐、烷烃磺酸盐、饱和脂肪酸盐或不饱和脂肪酸盐、烷基醚羧酸酯盐或烯基醚羧酸酯盐、 $\alpha$ -磺基脂肪酸盐、N-酰基氨基酸、磷酸单酯或磷酸二酯、及磺基琥珀酸酯中的1种以上。作为烷基醚硫酸盐,可举出聚氧乙烯烷基醚硫酸盐。

[0042] 阴离子表面活性剂的烷基或烯基的碳原子数例如为8以上22以下。阴离子表面活性剂的氧亚乙基的平均加成摩尔数例如为0以上10以下。

[0043] 作为这些阴离子表面活性剂的阴离子性基团的抗衡离子,可列举:钠离子、钾离子等碱金属离子;钙离子、镁离子等碱土类金属离子;铵离子;具有1~3个碳原子数为2或3的烷醇基的烷醇胺(例如,单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺等)。

[0044] 对于这些阴离子表面活性剂,可以单独使用,或可以组合2种以上使用。

[0045] <(b1)成分>

[0046] (b1)成分为胺类碱剂。

[0047] 作为(b1)成分的胺类碱剂,例如,可举出选自烷醇胺及氨基酸中的1种以上。

[0048] 作为烷醇胺,优选为可举出伯或其以上和叔或其以下的单胺化合物,且该胺化合物具有1个以上3个以下的与氮原子键合的碳原子数为2以上4以下的羟烷基。在烷醇胺具有除羟烷基以外的基团的情况下,作为这样的基团,可举出有机基团,例如,碳原子数为1以上4以下的烷基,优选为举出甲基。

[0049] 作为烷醇胺,具体而言,可举出选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷、N-甲基乙醇胺、N-甲基丙醇胺、及N-乙基乙醇胺中的1种以上。

[0050] 作为氨基酸,可举出选自中性氨基酸及碱性氨基酸中的1种以上。

[0051] 作为中性氨基酸,可列举:甘氨酸、肌氨酸、L-丝氨酸、 $\beta$ -丙氨酸、氨基丁酸等。

[0052] 作为碱性氨基酸,可列举:精氨酸、赖氨酸等。

[0053] 关于(b1)成分,从皮脂污垢清洁性、低温稳定性的观点而言,优选为选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甘氨酸、精氨酸、及三(羟甲基)氨基甲烷中的1种以上,更优选为选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、及甘氨酸中的1种以上,进一步优选为选自单乙醇胺及甘氨酸中的1种以上,进一步更优选为单乙醇胺。

[0054] (b1)成分可以作为(a)成分、例如(a1)成分的内烯烃磺酸盐的抗衡离子而调配于组合物中。另外,有时根据组合物的pH值的情况,(b1)成分会以铵离子的形式存在于组合物中。本发明中,这种铵离子的形态的化合物也属于(b1)成分。

[0055] <(b2)成分>

[0056] 本发明的(b2)成分为碳酸类碱剂。

[0057] 作为(b2)成分的碳酸类碱剂,可举出选自碳酸钠、碳酸钾、倍半碳酸钠、倍半碳酸钾、碳酸氢钠、及碳酸氢钾中的1种以上,从制造成本的观点而言,优选为选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、及碳酸氢钾中的1种以上,从高温时的液色稳定性及溶解性的观点而言,更优选为选自碳酸钾及碳酸氢钾中的1种以上。

[0058] <组成等>

[0059] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的(a)成分的含量,从纤维的防皱性及皮脂污垢清洁性的观点而言,优选为5质量%以上,更优选为8质量%以上,进一步优选为12质量%以上,而且,从高温时的液色稳定性的观点而言,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步更优选为20质量%以下,进一步更优选为18质量%以下。

[0060] 另外,在本发明的液体清洁剂组合物中,关于(a)成分(也包括(a1)成分)的质量的规定采用的是换算为钠盐的值。

[0061] 对于本发明的液体清洁剂组合物而言,从纤维的防皱性的观点而言,(a)成分中的(a1)成分的含量为70质量%以上,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,而且,为100质量%以下,可以是100质量%。

[0062] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的(a1)成分的含量,从纤维的防皱性及制品的稳定性的观点而言,优选为5质量%以上,更优选为8质量%以上,进一步优选为12质量%以上,而且,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步更优选为20质量%以下,进一步更优选为18质量%以下。

[0063] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的 (b1) 成分的含量,从低温稳定性及皮脂污垢清洁性的观点而言,优选为0.5质量%以上,更优选为0.65质量%以上,进一步优选为0.8质量%以上,而且,从高温时的液色稳定性的观点而言,优选为2.8质量%以下,更优选为2.5质量%以下,进一步优选为1.9质量%以下,进一步更优选为1.5质量%以下。

[0064] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的 (b2) 成分的含量,从皮脂污垢清洁性及高温时的液色稳定性的观点而言,优选为0.3质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1.1质量%以上,而且,从低温稳定性的观点而言,优选为4.2质量%以下,更优选为3.4质量%以下,进一步优选为2.5质量%以下,进一步更优选为2质量%以下。

[0065] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的 (b2) 成分的含量与 (b1) 成分及 (b2) 成分的合计含量的质量比  $(b2)/[(b1)+(b2)]$ ,从皮脂污垢清洁性及高温时的液色稳定性的观点而言,优选为0.1以上,更优选为0.17以上,进一步优选为0.37以上,进一步更优选为0.4以上,而且,从皮脂污垢清洁性及低温稳定性的观点而言,优选为0.83以下,更优选为0.75以下,进一步优选为0.65以下。

[0066] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的 (b1) 成分及 (b2) 成分的合计含量与 (a) 成分的含量的质量比  $[(b1)+(b2)]/(a)$ ,从皮脂污垢清洁性的观点而言,优选为0.13以上,更优选为0.15以上,进一步优选为0.18以上,而且,从皮脂污垢清洁性及高温时的液色稳定性、纤维的防皱性及低温稳定性的观点而言,优选为0.65以下,更优选为0.5以下,进一步优选为0.35以下。

[0067] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的 (b1) 成分及 (b2) 成分的合计含量与 (a1) 成分的含量的质量比  $[(b1)+(b2)]/(a1)$ ,从皮脂污垢清洁性的观点而言,优选为0.13以上,更优选为0.15以上,进一步优选为0.18以上,而且,从皮脂污垢清洁性及高温时的液色稳定性、纤维的防皱性及低温稳定性的观点而言,优选为0.65以下,更优选为0.5以下,进一步优选为0.35以下。

[0068] 从低温稳定性及粘度调整的观点而言,本发明的液体清洁剂组合物中可以含有重均分子量为100以上100000以下的聚亚烷基二醇作为 (c) 成分。

[0069] 作为 (c) 成分,可举出选自聚乙二醇及聚丙二醇中的1种以上。

[0070] (c) 成分的重均分子量为100以上,优选为500以上,而且,为10000以下,优选为2000以下,更优选为1500以下。

[0071] 在此,重均分子量是利用凝胶渗透色谱法将聚苯乙烯作为标准物质而求出的值。

[0072] 关于本发明的液体清洁剂组合物中的 (c) 成分的含量,从不妨碍低温稳定性及粘度调整、纤维的防皱性的观点而言,优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.15质量%以上,而且,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,进一步更优选为0.5质量%以下。

[0073] 本发明的液体清洁剂组合物中可以含有香料组合物作为 (d) 成分。本发明的液体清洁剂组合物优选为含有香料组合物,该香料组合物由其成分用于纤维制品用清洁剂制品的各种香料化合物构成。作为构成香料组合物的香料化合物,例如,可举出日本专利特开2017-214676号公报中记载的香料化合物。香料组合物可以以包含于微胶囊颗粒中的形态调配于液体清洁剂组合物中,也可以以外部香料(非微胶囊)的形态调配于液体清洁剂组合物中。微胶囊是将作为功能性成分的香料组合物进行胶囊化而得到的。例如,使用树脂作为

微胶囊的外壳(壁材料),利用公知的方法封闭香料组合物。

[0074] 本发明的液体清洁剂组合物含有水。作为水,可以使用去离子水(有时也称为离子交换水)、或相对于离子交换水添加有1mg/kg以上5mg/kg以下的次氯酸钠的水。另外,也可以使用自来水。

[0075] 本发明的液体清洁剂组合物中的水的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,而且,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。

[0076] 本发明的液体清洁剂组合物中可以含有纤维制品的处理时使用的通常的组合物中所添加的成分,例如,可以含有有机溶剂、pH值调节剂、防腐剂、颜料、螯合剂、水溶助剂等(但是,不包括相当于(a)成分、(b1)成分、(b2)成分、(c)成分、(d)成分的成分)。

[0077] 关于本发明的液体清洁剂组合物在20℃下的pH值,从皮脂污垢清洁性、高温时的液色稳定性的观点而言,为8.5以上,优选为8.7以上,更优选为9.0以上,而且,为11.0以下,优选为10.5以下,更优选为10.0以下。关于pH值,可以按照下面记载的pH值的测定方法进行测定。为了调节为这样的pH值,可以使用通常的硫酸、盐酸、磷酸、乙酸、乳酸等的酸,以及氢氧化钠、氢氧化钾、(b1)成分、(b2)成分等的碱剂。

[0078] <pH值的测定方法>

[0079] 将pH值测定用复合电极(HORIBA制造的玻璃磨砂套筒型)连接于pH值计(HORIBA制造的pH值/离子计F-23),并接通电源。作为pH值电极内部液,使用饱和氯化钾水溶液(3.33摩尔/L)。接着,将pH4.01标准液(邻苯二甲酸盐标准液)、pH6.86(中性磷酸盐标准液)、pH9.18标准液(硼酸盐标准液)分别填充于100mL烧杯中,在20℃的恒温槽中浸渍30分钟。在被调整为恒温的标准液中将pH值测定用电极浸渍3分钟,按照pH6.86→pH9.18→pH4.01的顺序进行校正操作。将成为测定对象的样品调整为20℃,将上述pH值计的电极浸渍于样品中,测定1分钟后的pH值。

[0080] 关于本发明的液体洗淨剂组合物在20℃下的粘度,从使用的容易性的观点而言,优选为10mPa·s以上,更优选为30mPa·s以上,进一步优选为50mPa·s以上,而且,优选为400mPa·s以下,更优选为300mPa·s以下,进一步优选为200mPa·s以下。另外,这些粘度是使用B型粘度计(东京计器株式会社制造的VISCOMETER MODEL DVM-B),以转子No.3或4、转速60r/分钟、测定时间60秒的条件进行测定而得的值。选择适合样品的粘度的转子,但是,在可测定的粘度区域重叠且获得不同数值的情况下,采用的是使用No.3转子的数值。

[0081] 本发明的液体清洁剂组合物能够适宜地用于纤维制品的清洁用途。

[0082] 利用本发明的液体清洁剂组合物清洁的纤维可以为疏水性纤维、亲水性纤维的任一种类。作为疏水性纤维,例如,可例示:蛋白质类纤维(牛奶蛋白酪蛋白纤维、Promix等)、聚酰胺类纤维(尼龙等)、聚酯类纤维(聚酯等)、聚丙烯腈类纤维(丙烯酸等)、聚乙烯醇类纤维(维纶等)、聚氯乙烯类纤维(聚氯乙烯等)、聚偏二氯乙烯类纤维(亚乙烯基等)、聚烯烃类纤维(聚乙烯、聚丙烯等)、聚氨酯类纤维(聚氨酯等)、聚氯乙烯/聚乙烯醇共聚物类纤维(聚氯乙烯醇纤维等)、聚对羟基苯甲酸亚烷基酯类纤维(苯甲酸酯等)、聚氟乙烯类纤维(聚四氟乙烯等)、玻璃纤维、碳纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、岩石纤维(rock fiber)、矿渣纤维(slag fiber)、金属纤维(金线、银线、钢纤维)等。作为亲水性纤维,例如,可例示:种毛纤维(棉、棉花、木棉等)、韧皮纤维(麻、亚麻、苧麻、大麻、黄麻等)、叶脉纤维(马尼拉麻、剑麻

等)、椰子纤维、灯心草、麦秆、动物毛纤维(羊毛、马海毛、开司米山羊毛、骆驼毛、羊驼毛、骆马毛(Vicuna)、安哥拉兔毛等)、丝纤维(家蚕丝、野蚕丝)、羽毛、纤维素类纤维(人造丝、高湿模量粘胶纤维(polynosic)、铜氨纤维、醋酸纤维等)等。

[0083] 从更容易切实地感受到利用本发明的液体清洁剂组合物清洁后的纤维的整理性的观点而言,纤维优选为包含棉纤维的纤维。关于纤维中的棉纤维的含量,从纤维的整理性的观点而言,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,进一步更优选为20质量%以上,进一步更优选为40质量%以上,进一步更优选为60质量%以上,进一步更优选为80质量%以上,而且,优选为100质量%以下,可以是100质量%。

[0084] 在本发明中,纤维制品是指使用了上述疏水性纤维或亲水性纤维的织物、编织物、无纺布等布帛及使用其而获得的汗衫、T恤、V恤、罩衫、休闲裤、帽子、手帕、毛巾、针织衫、袜子、内衣、紧身衣裤等制品。

[0085] 本发明的液体洗剂组合物适用于在包含硬度成分的水中的纤维制品的清洁。上述“适用于在包含硬度成分的水中的纤维制品的清洁”是指,即便是在使用本发明的液体清洁剂组合物在包含硬度成分的水中清洁纤维制品的情况下,也能够减少纤维制品的皱褶而整理成外观干净,且能够清洁附着于纤维制品的皮脂污垢。

[0086] 对于在清洁中使用的含有硬度成分的水而言,从皮脂污垢清洁性及纤维的防皱性的观点而言,水的硬度以德国硬度计,优选为8°dH以上,更优选为8.5°dH以上,进一步优选为9°dH以上,而且,优选为20°dH以下,更优选为17°dH以下,进一步优选为15°dH以下。

[0087] 在此,本说明书中的德国硬度(°dH)是指将水中的钙及镁的浓度以CaCO<sub>3</sub>换算浓度计并以1mg/L(ppm) = 约0.056°dH(1°dH = 17.8ppm)表示的硬度。

[0088] 用于获得该德国硬度的钙及镁的浓度可以通过使用了乙二胺四乙酸二钠盐的螯合滴定法而求出。

[0089] 以下示出本说明书中的水的德国硬度的具体测定方法。

[0090] <水的德国硬度的测定方法>

[0091] [试剂]

[0092] • 0.01mol/l的EDTA·2Na溶液:乙二胺四乙酸二钠的0.01mol/l水溶液(滴定用溶液,0.01M的EDTA-2Na,SIGMA-ALDRICH公司制造)

[0093] • Universal BT指示剂(制品名:Universal BT,株式会社同仁化学研究所制造)

[0094] • 硬度测定用氨缓冲液(将氯化铵67.5g溶解于28w/v%氨水570ml中并利用离子交换水使总量成为1000ml所得的溶液)

[0095] [硬度的测定]

[0096] (1) 利用全容移液管将作为试样的水20ml采集至锥形烧杯中。

[0097] (2) 添加硬度测定用氨缓冲液2ml。

[0098] (3) 添加Universal BT指示剂0.5ml。确认添加后的溶液为紫红色。

[0099] (4) 一边将锥形烧杯充分振荡混合,一边从滴定管滴加0.01mol/l的EDTA·2Na溶液,以成为试样的水变色为蓝色的时间点作为滴定的终点。

[0100] (5) 总硬度根据下述计算式而求出。

[0101] 硬度(°dH) =  $T \times 0.01 \times F \times 56.0774 \times 100/A$

[0102] T:0.01mol/l的EDTA·2Na溶液的滴定量(mL)

[0103] A:样品容量(20mL,成为试样的水的容量)

[0104] F:0.01mol/l的EDTA·2Na溶液的系数

[0105] [纤维制品的清洁方法]

[0106] 本发明提供一种纤维制品的清洁方法,其中,利用清洁液对纤维制品进行清洁,该清洁液含有:(a)阴离子表面活性剂(以下,称为(a)成分),其包含碳原子数为16以上24以下的内烯烃磺酸盐(以下,称为(a1)成分);(b1)胺类碱剂(以下,称为(b1)成分);(b2)碳酸类碱剂(以下,称为(b2)成分);及水,并且,(a)成分中的(a1)成分的含量为70质量%以上100质量%以下,且该清洁液的pH值为7.5以上10.5以下。

[0107] 在本发明的纤维制品的清洁方法中,上述清洁液优选为将上述本发明的液体清洁剂组合物与水进行混合而得到。

[0108] 上述清洁液可以进一步含有(c)成分。另外,上述清洁液可以进一步含有(d)成分。(a)成分、(a1)成分、(b1)成分、(b2)成分、(c)成分、(d)成分与本发明的液体清洁剂组合物中所记载的事项相同。

[0109] 本发明的纤维制品的清洁方法可以适当地应用本发明的液体清洁剂组合物中所记载的事项。

[0110] 上述清洁液中的与本发明的液体清洁剂组合物混合的水的硬度为,从纤维制品的防皱性及皮脂污垢清洁性的观点而言,以德国硬度计,优选为8°dH以上,更优选为8.5°dH以上,进一步优选为9°dH以上,而且,优选为20°dH以下,更优选为17°dH以下,进一步优选为15°dH以下。

[0111] 另外,上述清洁液的硬度可以是上述范围。

[0112] 这些本发明的纤维制品的清洁方法中,清洁液的硬度是采用上述“水的德国硬度的测定方法”而计算出的值。另外,关于清洁液的硬度,可以从本发明的液体清洁剂组合物中所说明的包含硬度成分的水的硬度的优选的范围中进行选择。清洁液的硬度可以按照与上述水的硬度的测定方法相同的方法进行测定。另外,关于清洁方法中使用的水、例如清洁液的制备中使用的水、漂洗中使用的水等的水的硬度,也可以从本发明的液体清洁剂组合物中所说明的包含硬度成分的水的硬度的优选的范围中进行选择。水的硬度可以按照与上述水的硬度的测定方法相同的方法进行测定。

[0113] 上述清洁液中的(a)成分的含量优选为50ppm以上,更优选为80ppm以上,进一步优选为120ppm以上,而且,优选为1500ppm以下,更优选为1200ppm以下,进一步优选为900ppm以下。

[0114] 上述清洁液中的(a1)成分的含量优选为50ppm以上,更优选为80ppm以上,进一步优选为120ppm以上,而且,优选为1500ppm以下,更优选为1200ppm以下,进一步优选为900ppm以下。

[0115] 上述清洁液中的(b1)成分的含量优选为3ppm以上,更优选为5ppm以上,进一步优选为8ppm以上,而且,优选为84ppm以下,更优选为75ppm以下,进一步优选为57ppm以下。

[0116] 上述清洁液中的(b2)成分的含量优选为3ppm以上,更优选为5ppm以上,进一步优选为11ppm以上,而且,优选为126ppm以下,更优选为102ppm以下,进一步优选为75ppm以下。

[0117] 上述清洁液中的(a)成分中的(a1)成分的含量、(b2)成分的含量与(b1)成分及(b2)成分的合计含量的质量比(b2)/[(b1)+(b2)]、(b1)成分及(b2)成分的合计含量与(a)

成分的含量的质量比 $[(b1)+(b2)]/(a)$ 、(b1)成分及(b2)成分的合计含量与(a1)成分的含量的质量比 $[(b1)+(b2)]/(a1)$ 优选为分别与本发明的液体清洁剂组合物是相同的范围。

[0118] 在上述清洁液含有(c)成分的情况下,上述清洁液中的(c)成分的含量优选为0.5ppm以上,更优选为1ppm以上,进一步优选为1.5ppm以上,而且,优选为300ppm以下,更优选为150ppm以下,进一步优选为30ppm以下。

[0119] 关于清洁液的温度,从附着于纤维制品的污垢的清洁性能够进一步提高的观点而言,优选为0℃以上,更优选为3℃以上,进一步优选为5℃以上,而且,从不会过多地去除构成纤维制品的纤维本身所含的油剂、将纤维制品整理成更加柔顺且皱褶较少的观点而言,优选为40℃以下,更优选为35℃以下。

[0120] 关于清洁液在20℃下的pH值,从皮脂污垢清洁性的观点而言,为7.5以上,优选为7.8以上,更优选为8.0以上,而且,从防止纤维的损坏且不损害整理性的观点而言,为10.5以下,优选为10.0以下,更优选为9.5以下。清洁液的pH值可以按照与上述液体清洁剂组合物的pH值的测定方法相同的方法进行测定。

[0121] 近年来,洗衣机的大型化导致了浴比变小的倾向,浴比是以衣物的质量(kg)与清洁液的水量(升)之比表示的值,即清洁液的水量(升)/衣物的质量(kg)(以下,有时也将该比作为浴比)的值。如果在使用家庭用洗衣机的情况下浴比变小,则由于清洁时的搅拌,纤维制品彼此的摩擦变大,有时会损害纤维制品的整理性。本发明的纤维制品的清洁方法即便是在浴比较小的清洁条件下,也能够将纤维制品整理成柔顺且外观干净。从纤维制品被整理成更加柔顺且干净的观点而言,浴比优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,进一步更优选为5以上,而且,从维持清洁力的观点而言,优选为45以下,更优选为40以下,进一步优选为30以下,进一步更优选为20以下。

[0122] 在本发明的纤维制品的清洁方法中,从皮脂污垢清洁性、纤维的抗皱性的观点而言,清洁时间优选为1分钟以上,更优选为2分钟以上,进一步优选为3分钟以上,从能够将纤维制品整理为更柔顺的观点而言,优选为1小时以下,更优选为30分钟以下,进一步优选为20分钟以下,进一步更优选为15分钟以下。

[0123] 本发明的纤维制品的清洁方法适用于一边用辊等输送纤维一边浸渍于洗涤中使用的液体中的方法、以及旋转式清洁方法。旋转式清洁方法是指未固定于旋转机器的纤维制品与清洁液一起绕旋转轴旋转的清洁方法。旋转式清洁方法可以利用旋转式洗衣机来实施。因此,在本发明中,从更加干净地整理纤维制品的方面而言,优选为使用旋转式洗衣机进行纤维制品的清洁。作为旋转式洗衣机,具体而言,可举出滚筒式洗衣机、波轮式洗衣机或搅拌式洗衣机。作为这些旋转式洗衣机,可以分别使用市售的家用洗衣机。

[0124] 实施例

[0125] <调配成分>

[0126] 在实施例及比较例中使用下述成分。

[0127] [(a)成分]

[0128] • a-1:碳原子数为18的内烯烃磺酸钠盐、(a1)成分

[0129] a-1中的烯烃体(烯烃磺酸钠)/羟基体(羟基烷烃磺酸钠)的质量比为16/84。HAS体的磺酸基的位置分布的质量比如下所示。

[0130] 1位/2位/3位/4位/5位/6~9位=1.5/22.1/17.2/21.8/13.5/23.9(质量比)

- [0131] 另外,  $(I0-1S)/(I0-2S)=1.6$  (质量比)。
- [0132] 对于a-1的内烯烃磺酸盐中所含的HAS体的磺酸基的位置分布及烯烃体与羟基体(HAS体)的质量比,通过高效液相色谱-质谱仪进行测定。另外,双键位于6位以上的内烯烃磺酸盐的峰重叠,无法明确地进行区分。测定中使用的装置及分析条件如下所示。
- [0133] [测定机器]
- [0134] LC装置:LC-20ASXR(株式会社岛津制作所制造)
- [0135] LC-MS装置:LCMS-2020(株式会社岛津制作所制造)
- [0136] 柱:ODS Hypersil(长度:250mm,内径:4.6mm,粒径:3 $\mu$ m,Thermo Fisher Scientific公司制造)
- [0137] 检测器:ESI(-), $m/z=349.15$ (C18), $321.10$ (C16), $293.05$ (C14)
- [0138] [溶剂]
- [0139] 溶剂A:10mM乙酸铵水溶液
- [0140] 溶剂B:添加10mM乙酸铵,乙腈/水=95/5溶液
- [0141] [洗脱条件]
- [0142] • 梯度:溶剂A60%溶剂B40%(0~15分钟)→溶剂A30%溶剂B70%(15.1~20分钟)→溶剂A60%溶剂B40%(20.1~30分钟)
- [0143] • 流速:0.5ml/分钟
- [0144] • 柱温:40°C
- [0145] • 注入量:5 $\mu$ l
- [0146] • a-2:月桂基硫酸钠,“Sodium Dodecyl Sulfate”,东京化成工业株式会社制造。
- [0147] • a-3:聚氧乙烯(2)烷基醚硫酸钠,烷基为月桂基与肉豆蔻基的混合烷基(质量比(月桂基/肉豆蔻基)=72/28),括号内为氧亚乙基的平均加成摩尔数,“EMAL 270J”,花王株式会社制造。
- [0148] • a-4:烷基苯磺酸钠,“NEOPELEX G-25”,花王株式会社制造,纯度25%。
- [0149] [(b1)成分]
- [0150] • b1-1:单乙醇胺
- [0151] • b1-2:二乙醇胺,富士胶片和光纯药株式会社制造
- [0152] • b1-3:三乙醇胺,富士胶片和光纯药株式会社制造
- [0153] • b1-4:甘氨酸,富士胶片和光纯药株式会社制造
- [0154] [(b2)成分]
- [0155] • b2-1:碳酸氢钾,富士胶片和光纯药株式会社制造
- [0156] • b2-2:碳酸氢钠,富士胶片和光纯药株式会社制造
- [0157] • b2-3:碳酸钾,富士胶片和光纯药株式会社制造
- [0158] [(c)成分]
- [0159] • c-1:聚丙二醇,重均分子量1000,AGC株式会社制造
- [0160] [(d)成分]
- [0161] • d-1:香料组合物
- [0162] [水]
- [0163] 离子交换水

[0164] <液体清洁剂组合物的制备>

[0165] 使用上述调配成分按照下述方法制备了表1~2所示的液体清洁剂组合物。

[0166] 在200mL容量的玻璃制烧杯中投入长度为5cm的特氟龙(注册商标)制搅拌片并测定质量。接着,投入离子交换水20g及(a1)成分、(a)成分、(b1)成分、(b2)成分、(c)成分、(d)成分,一边以100r/分钟进行搅拌,一边以组合物的pH值成为表1、2中所记载的的方式添加氢氧化钾或盐酸,追加离子交换水以使总量成为100g。以100r/分钟搅拌15分钟,制备了液体清洁剂组合物。另外,表1、2中的调配成分的质量%全部为基于有效成分的数值。

[0167] <高温时的液色稳定性评价>

[0168] 在制备各液体清洁剂组合物之后,将5g装入比色管中,利用测色色差计(日本电色株式会社制造,Z-300A)以波长550nm的透射光进行测定,以b值记录液色。接着,取制备后(保存前)的各液体清洁剂组合物20g,移至No.6玻璃制规格瓶中,放入50℃的恒温槽中,保存1周。将保存后的各液体清洁剂组合物5g装入比色管中,以与保存前相同的方法记录b值,将其差分 $\Delta b$ 评价为高温时的液色稳定性。将结果示于表1、2中。 $\Delta b$ 较小表示高温时的液色稳定性良好。

[0169] <低温保存稳定性评价>

[0170] 将制备后的各液体洗剂组合物25g移至No.6的玻璃制规格瓶中,盖上盖子,放入5℃的恒温槽中,静置并目视观察,按照下述基准评价直至浑浊所需的时间。将结果示于表1、2中。

[0171] A级:3小时以上。

[0172] B级:1小时以上且小于3小时。

[0173] C级:小于1小时。

[0174] <皮脂污垢清洁性评价>

[0175] (1) 模型皮脂人工污染布的制备

[0176] 将下述组成的模型皮脂人工污染液附着于布上,从而制备模型皮脂人工污染布。模型皮脂人工污染液对布的附着通过使用凹版辊式涂布机将人工污染液印刷于布上来进行。将模型皮脂人工污染液附着于布上来制作模型皮脂人工污染布的步骤是以凹版辊的单元容量 $58\text{cm}^3/\text{m}^2$ 、涂布速度1.0m/分钟、干燥温度100℃、干燥时间1分钟的条件进行。布使用棉2003(谷头商店制造)。

[0177] • 模型皮脂人工污染液的组成:月桂酸0.4质量%、肉豆蔻酸3.1质量%、十五烷酸2.3质量%、棕榈酸6.2质量%、十七烷酸0.4质量%、硬脂酸1.6质量%、油酸7.8质量%、三油酸甘油酯13.0质量%、棕榈酸正十六烷基酯2.2质量%、角鲨烯6.5质量%、蛋白卵磷脂液晶物1.9质量%、鹿沼赤土8.1质量%、碳黑0.01质量%、水余量(合计100质量%)。

[0178] (2) 清洁性的测定

[0179] 利用Terg-0-Tometer(Ueshima制造的MS-8212)以60rpm将上述制作的4块模型皮脂人工污染布(6cm×6cm)清洁20分钟。清洁条件均为以表1、2中所记载的各液体清洁剂组合物成为2g/L的方式注入水(关于水,使用离子交换水、氯化钙及盐化镁,以Ca/Mg=6/4(质量比)的比率,将德国硬度调节为14°dH,将水的温度调整为30℃)1L,在30℃的水温下进行清洁。清洁后,用自来水(20℃)漂洗3分钟。之后使用双层式洗衣机对漂洗后的污染布进行脱水处理1分钟,之后,在20℃、43%RH的条件下放置12小时使其干燥。清洁性根据清洁力来

进行评价。按照下述方法测定清洁力(%),求出4块的平均值。另外,利用测色色差计(日本电色株式会社制造,Z-300A),对污染前的原布及清洁前后的人工污染布在波长550nm下的反射率进行测定。

[0180] 清洁力(%) =  $100 \times [(\text{清洁后的人工污染布的反射率} - \text{清洁前的人工污染布的反射率}) / (\text{原布的反射率} - \text{清洁前的人工污染布的反射率})]$

[0181] 按照下述计算式算出各实施例、比较例的液体清洁剂组合物的清洁力的提高率(%)。将结果示于表1、2中。

[0182] 清洁力的提高率(%) =  $100 \times [(\text{各例的清洁力}(\%) - \text{比较例8的清洁力}(\%)) / (\text{比较例8的清洁力}(\%) - \text{比较例9的清洁力}(\%))]$

[0183] 另外,上述式是,以含有本发明的(a1)成分而不含有(b1)成分、(b2)成分的比较例9的清洁力(18.0%)、与向比较例9添加作为强碱剂的氢氧化钾将pH值调整为9.6的比较例8的清洁力(24.2%)之差为基准,来求出各实施例、比较例的液体清洁剂组合物的清洁力的提高率(%)。清洁力的提高率(%)的值越高,则皮脂污垢清洁性越优异。

[0184] <防皱性的评价>

[0185] (1) 皱褶评价所使用的布的预处理方法

[0186] 通过全自动洗衣机(National制造的NA-F702P)的标准过程将细平棉布1.7kg(谷头商店制造)累计洗涤2次(清洁时,EMULGEN 108(花王株式会社制造)4.7g、水量47L、清洗9分钟、漂洗2次、脱水3分钟)后,仅用水累计洗涤3次(水量47L,清洗9分钟、漂洗2次、脱水3分钟),在23°C、45%RH的环境下干燥24小时。之后,剪裁为30cm×60cm的大小,将短边的两端对折,用折叠缝纫机缝合。将其作为30cm×30cm的评价用纤维。

[0187] 通过全自动洗衣机(National制造的NA-F702P)的标准过程对10件T恤(UNIQLO制造,100%棉)累计洗涤2次(清洁时,EMULGEN 108(花王株式会社制造)4.7g,水量47L,清洗9分钟、漂洗2次、脱水3分钟)后,仅用水累计洗涤3次(水量47L,清洗9分钟、漂洗2次、脱水3分钟),在23°C、45%RH的环境下干燥24小时。将其作为调整布。

[0188] (2) 皱褶的评价方法

[0189] 在电桶式洗衣机(National制造,型号:N-BK2)中注入硬水(12°dH,通过向离子交换水中仅加入氯化钙来制备)4.0L。将各液体清洁剂组合物4g投入至洗衣机中的水中,搅拌1分钟。之后投入按照上述方法进行了预处理的细平棉布的评价用纤维1块及T恤的调整布1块,清洁10分钟。清洁后,使用双层式洗衣机(日立制造,型号:PS-H35L)进行1分钟脱水。其次,在上述桶式洗衣机中注入上述硬水4.0L,投入脱水后的评价用纤维及调整布进行3分钟漂洗处理。之后使用双层式洗衣机进行1分钟相同的脱水处理。合计进行2次该漂洗处理后,取细平棉布的评价用纤维,整理形状后轻轻甩动10次,在25°C、45%RH的环境下悬挂并干燥24小时。6名熟练的评判员将干燥后的各评价用纤维的皱褶的状态与比较例8的评价用纤维进行比较,按照下述基准进行评分。

[0190] -1分:差于比较例8。

[0191] 0分:与比较例8相同。

[0192] 1分:稍好于比较例8。

[0193] 2分:好于比较例8。

[0194] 计算出6人的评价值的平均值,按照下述基准进行评价。将结果示于表1、2中。

- [0195] A级:平均值为0以上。
- [0196] B级:平均值为-0.5以上且小于0。
- [0197] C级:平均值小于-0.5。

[0198]

[表 1]

| 实施例                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 1                     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   |
| a-1                   | 15   | 15   | 15   | 11   | 16   | 10.5 | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |
| a-2                   |      |      |      |      |      | 4.5  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| b1-1                  | 0.5  | 1.2  | 1.9  | 2.5  | 2.8  | 0.8  | 1.2  | 1.2  | 1.2  |      |      |      | 1.2  | 1.2  | 0.2  | 2.8  |
| b1-2                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.2  |      |      |      |      |      |      |
| b1-3                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.2  |      |      |      |      |      |
| b1-4                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.2  |      |      |      |      |
| b2-1                  | 2.5  | 1.8  | 1.1  | 0.5  | 4.2  | 1.2  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  |      |      | 2.8  | 0.2  |
| b2-2                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.8  |      |      |      |
| b2-3                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.8  |      |      |
| c-1                   |      |      |      |      | 0.2  | 0.2  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| d-1                   | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 水                     | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   |
| 合计                    | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| pH值(20℃)              | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 8.5  | 9    | 11   | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  |
| (b2)/[(b1)+(b2)](质量比) | 0.83 | 0.60 | 0.37 | 0.17 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.93 | 0.07 |
| [(b1)+(b2)]/(a)(质量比)  | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.64 | 0.13 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| (a1)/(a)(质量%)         | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 70   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 高温时的液色稳定性(Δb)         | 0.37 | 0.45 | 1.33 | 1.91 | 2.30 | 0.80 | 0.36 | 0.40 | 0.60 | 0.38 | 0.19 | 0.30 | 0.89 | 1.03 | 0.15 | 2.42 |
| 低温(5℃)保存稳定性           | A    | A    | A    | A    | B    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    |
| 清洁力的提高率(%)            | 46.8 | 55.1 | 59.3 | 50.1 | 78.0 | 48.5 | 78.2 | 59.5 | 56.2 | 51.7 | 46.7 | 57.8 | 53.3 | 48.1 | 38.9 | 43.5 |
| 防皱性                   | A    | A    | A    | A    | B    | A    | B    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    |

[0199]

[表 2]

|            |                       | 比较例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |
|------------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
|            |                       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11    | 12   | 13   |
| 液体清洁剂组合物   | 调配组成(质量%)             | (a)  | a-1  | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |       |      | 7.5  |
|            |                       |      | a-2  |      |      |      |      |      |      |      | 15   |       |      | 7.5  |
|            |                       |      | a-3  |      |      |      |      |      |      |      |      |       | 15   |      |
|            |                       |      | a-4  |      |      |      |      |      |      |      |      | 15    |      |      |
|            | (b)                   | b1-1 | 1    | 2    | 3    | 4    |      |      |      |      | 1.2  | 1.2   | 1.2  | 1.2  |
|            |                       | b2-1 |      |      |      |      | 3    | 4    | 4    |      | 1.8  | 1.8   | 1.8  | 1.8  |
|            |                       | (c)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |
|            |                       | (d)  |      |      |      |      |      | 0.2  |      |      |      |       |      |      |
|            | 水                     |      | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3   | 0.3  | 0.3  |
|            |                       |      | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量   | 余量    | 余量   | 余量   |
|            |                       |      | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  |
|            |                       |      | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 9.6  | 7.5  | 9.6  | 9.6   | 9.6  | 9.6  |
| 评价         | pH值(20℃)              |      | 0    | 0    | 0    | 0    | 1    | 1    | -    | -    | 0.60 | 0.60  | 0.60 | 0.60 |
|            | (b2)/[(b1)+(b2)](质量比) |      | 0.07 | 0.13 | 0.20 | 0.27 | 0.27 | 0.27 | 0    | 0    | 0.20 | 0.20  | 0.20 | 0.20 |
|            | [(b1)+(b2)]/(a)(质量比)  |      | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 0    | 0     | 0    | 50   |
|            | (a1)/(a)(质量%)         |      | 2.15 | 2.54 | 2.84 | 3.89 | 0.17 | 0.17 | 0.12 | 0.11 | 0.20 | 0.25  | 0.21 | 0.33 |
|            | 高温时的液色稳定性(Δb)         |      | A    | A    | A    | A    | B    | B    | A    | A    | C    | A     | A    | A    |
|            | 低温(5℃)保存稳定性           |      | 0.3  | 33.6 | 42.2 | 69.3 | 36.5 | 40.1 | 基准   | 基准   | 15.5 | -49.6 | 190  | 62.4 |
| 清洁力的提高率(%) |                       | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | 基准   | A    | C    | B     | C    | C    |
| 防敏性        |                       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |