

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108260.1

[51]Int.Cl⁶

D06M 15/19

[43]公开日 1995 年 8 月 30 日

[22]申请日 94.7.12

[30]优先权

[32]93.7.12 [33]US[31]090,605

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 T·C·柯克 C·施娃茨
B·温斯坦

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 张元忠

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 在织物染整加工中防止染料沉积的方法和
和织物染整组合物

[57]摘要

本发明涉及防止染料沉积到织物上的方法和用于
本发明染料沉积抑制方法的织物染整组合物。具体地
说,该方法包括 1) 形成含 a) 水, b) 染色织物,
c) 染料沉积抑制剂的水浴, 2) 在水浴中处理染色织
物, 从织物中释放部分染料进入浴中, 3) 在处理步
中染料沉积抑制剂保持与染色织物接触。染料沉积抑
制剂作为含至少 0.1% (按重量计) 染料沉积抑制剂的
织物染整组合物加到该方法中。

(BJ)第 1456 号

1. 含至少 0.1 % (按重量计) 的至少一种选自下面染料沉积抑制剂的织物染整组合物:

1) 增稠剂水体系,

11) 芳基磺酸缩合物,

111) 聚羧酸分散剂, 和

1v) 含丙烯酰胺聚合物。

2. 权利要求 1 的织物染整组合物, 其包括 0.1 % 到 4.5 % (按重量计) 的染料沉积抑制剂和 99.9 % 到 55 % 的至少一种选自水, 溶剂, 助洗剂, 缓冲剂, 纤维素酶和表面活性剂的添加剂。

3. 抑制染料沉积到在织物染整加工中处理的织物上的水处理溶液, 其包括 1) 水和 2) 2.5 到 2000 ppm 选自增稠剂水体系, 芳基磺酸缩合物, 聚羧酸分散剂, 含丙烯酰胺聚合物的染料沉积抑制剂。

4. 权利要求 1 或 3 的组合物或溶液, 其中染料沉积抑制剂是选自下面的增稠剂水体系:

1) 聚乙氧基化尿烷, 和

11) 丙烯酸乳液聚合物。

5. 权利要求 4 的组合物或溶液, 其中聚乙氧基化尿烷包括选自下面的反应产品:

(1) 含至少一种功能羟基的至少一种水溶聚醚酸反应物 (a), 水不溶的有机聚异氰酸酯反应物 (b), 和有机单异氰酸酯反应物 (c) 的反应产品;

(2) 其中水溶聚醚醇含至少一个功能羟基的反应物(a)和有机单异氰酸酯反应物(c)的反应产品;

(3) 反应物(a), 反应物(b), 有机单异氰酸酯反应物(c), 和选自至少一种多元醇和多元醇醚的反应物(d)的反应产品;

(4) 反应物(a), 含两个异氰酸酯基的水不溶有聚异氰酸酯反应物(b), 和含单功能活性氢化合物的反应产品;

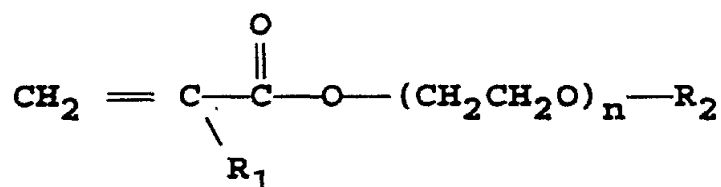
(5) 反应物(a), 含至少三个异氰酸酯基的水不溶有机聚异氰酸酯, 和含单功能活性氢化合物的反应产品。

6. 权利要求5的组合物或溶液, 其中反应物(a)是季戊四醇, 反应物(b)是甲苯2,4-二异氰酸酯, 及反应物(c)聚乙二醇单甲醚。

7. 权利要求4的组合物或溶液, 其中丙烯酸乳液聚合物选自:

(1) 大约20%到大约50%(按重量计)的至少一种选自(甲基)丙烯酸, 衣康酸, 和芳基氧基丙炔酸及其盐的单烯不饱和羧酸;

(2) 大约0.5%到大约25%(按重量计)的至少一种下式的乙氧基化烷基, 烷基芳基或多环烷基醇的(甲基)丙烯酸酯:



其中

R_1 是H或 CH_3 ,

n 是大约2到大约60,

R_2 是选自烷基, 烷基芳基和多环烷基的烃基, 其中每个烷基含

8 到 30 个碳原子；和

(3) 大约 40% 到大约 60% (按重量计) 的至少一种 (甲基) 丙烯酸 $C_1 - C_4$ 烷基酯。

8. 权利要求 4 的组合物或溶液，其中丙烯酸乳液聚合物选自：

(1) 大约 20% 到大约 75% (按重量计) 的至少一种选自 (甲基) 丙烯酸，衣康酸，和芳基氧基丙炔酸及其盐的单烯不饱和羧酸；

(2) 大约 25% 到大约 80% (按重量计) 的至少一种 (甲基) 丙烯酸 $C_1 - C_4$ 酯。

9. 权利要求 1 或 3 的组合物或溶液，其中芳基磺酸缩合物包括甲醛与至少一种选自苯，萘，蒽的含芳香族化合物和苯，萘和蒽的含取芳基的化合物反应的产品。

10. 权利要求 1 或 3 的组合物或溶液，其中聚 (羧酸) 分散剂形成于：

(1) 大约 70% 到大约 98% (按重量计) 的至少一种选自 (甲基) 丙烯酸，衣康酸，芳基氧基丙炔酸，及其盐的单烯不饱和羧酸单体，

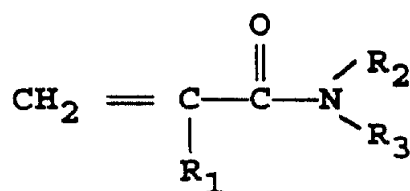
(2) 大约 2% 到大约 30% (按重量计) 的至少一种 (甲基) 丙烯酸 $C_1 - C_4$ 烷基酯单体。

11. 权利要求 1 或 3 的组合物或溶液，其中聚 (羧酸) 分散剂是聚 (氨基酸)。

12. 权利要求 1 或 3 的组合物或溶液，其中丙烯酰胺聚合物分子量大约为 2,000 到大约 500,000，且丙烯酰胺聚合物形成于

(1) 大约 50% 到 100% (按重量计) 的至少一种具有下面结构式

的丙烯酰胺或 N - 取代丙烯酰胺：



其中

R₁ 是 H 或 C₁ - C₄ 烷基，

R₂ 和 R₃ 独立为氢，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，叔丁基和异丁基；

或 R₂ 和 R₃ 与连接它们的氮原子一起形成 3 到 7 员非芳香氮杂环；
且

(2) 大约 0 到大约 50 % (按重量计) 的至少一种选自下面的乙烯基单体：(甲基)丙烯酸 C₁ - C₆ 烷基酯，(甲基)丙烯酸羟基烷基酯，(甲基)丙烯酸羟基芳基酯，(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯，(甲基)丙烯酸聚烷氧基烷基酯，苯乙烯，乙烯基甲苯，烷基乙烯基醚，(甲基)丙烯酸氨基取代烷基酯，氨基取代烷基乙烯基醚，马来酸酐，马来酸，富马酸，衣康酸，(甲基)丙烯酸及马来酸，富马酸，衣康酸和 (甲基)丙烯酸的盐。

13. 防止染料沉积到织物上的方法，其包括：

- 1) 形成含有 a) 水，b) 染色织物，和 c) 染料沉积抑制剂的水浴，
- 2) 在水浴中处理染色织物，从染色织物中释放部分染料到水浴中，
- 3) 在此处理步期间保持染料沉积抑制剂与染色织物和释放的染料接触，基于总水浴重量 (不包括染色织物重量) 水浴中染色抑制剂浓度保持在至少 25 ppm 到大约 2000 ppm 之间。

14. 权利要求13的方法，其中所述处理步包括从处理织物中有意释放部分染料和无意地从该处理织物中释放另一部分染料，且在两个染料释放步中，该染料沉积抑制剂保持与该染色织物接触。

15. 权利要求13的方法，其中所述处理步包括石洗。

16. 权利要求13的方法，其中所述处理步包括预洗。

17. 权利要求13的方法，其中染料是还原染料。

18. 权利要求13的方法，其中染料是靛兰。

19. 权利要求13的方法，其中染料是硫化黑。

20. 通过权利要求13方法生产的织物。

在织物染整加工中防止染料 沉积的方法和织物染整组合物

本发明涉及防止染料沉积在织物上的方法和织物染整组合物。更具体地说，本发明涉及把一种或多种水溶的或水分散的化合物加到石洗和预洗过程中以防止染料沉积在织物上。

从纤维素织物如棉布及尤其靛蓝染色的粗斜棉布制的衣服多年来一直是常见的。最近，消费者们偏爱看起来先磨的且感觉较软的粗斜棉布。这种先磨的表观及较软感觉可通过织物染整加工如预洗或石洗来实现，其中织物被处理以便除去织物中的染料。在本发明中，我们把“织物染整加工”定义为包括一步或多步的任何过程，其中染料从织物或衣服中除去。

用于染粗斜棉布的最常见染料是靛蓝，它被分类为还原染料。靛蓝是在石洗或预洗过程中被除去的最常见染料。其它染料如硫化黑过去也常用于给粗斜棉布着色且也可能在织物染整加工中被除去。

预洗织物能实现下面一种或多种作用：

- 1) 通过除去过量染料使织物均匀退色，
- 2) 通过除去填料和用于促进切割织物的硬化剂软化织物，
- 3) 预收缩织物，
- 4) 增进织物的手感。

例如，一种典型的预洗方法可用常用的碱性洗涤剂配方起始于15到20分钟的清洗周期，然后酸洗以除去洗涤剂所致碱性，淡水漂洗，

织物软化冲洗，及吸出水循环。例如，典型的洗涤剂可含非离子和离子表面活性剂，助洗剂，抗污物再沉剂，光学增亮剂，及填充剂。在此预洗过程中也做了几点修改。例如，U S 4, 388, 077 描述了洗涤剂组合中两性表面活性剂和助洗剂的应用，以增进预收缩，除染料及织物软化效果。另外，U S 4, 218, 220 在洗涤周期之后加上了附加的漂白步骤。具体地说，此附加步骤包括用含漂白剂和织物软化剂的水溶液处理织物或衣服以产生更均匀的退色。在本发明中，我们定义术语“预洗”以包括那些使织物均匀褪色的方法。

石洗织物或衣服达到下面效果：

- 1) 非均匀地使织物褪色以致于织物中颜色密度在整个织物中不同，
- 2) 软化织物，
- 3) 使织物表面看起来有绒毛似的。石洗过程对比于予洗过程产生更多先磨的表现。

石洗方法通常包括用粒径约为 1 到 10 英寸的浮石及用由此方法的磨蚀性产生的较小浮石粒子在大桶状设备中处理湿粗斜棉布或衣服。浮石磨蚀织物，在粗斜棉布局部区域产生较亮颜色及在缝中产生类似的亮区。另外，浮石软化织物并且产生类似于全力磨织物产生的有绒毛表面。一种或多种化学品可与浮石一起使用，如表面活性剂，漂白剂，和助洗剂。另外，其它的磨蚀材料可用于代替浮石，如用于球磨粉厂的陶瓷球及不规则硬橡胶片。清洗步之后，一般在水溶液中漂洗织物或衣服一次或多次。水溶液可包括如织物软化剂之类的添加剂，或中和剂。

与预洗方法类似，也报导了石洗方法的修改。U S 专利 4, 740, 213 公开了干燥石洗法，其中用化学漂白剂浸渗的浮石与织物接触产生更随机的褪色表面。用浮石干燥接触织物或衣服后，用水

溶液洗织物以中和漂白剂。对石洗方法的另一修改公开于U S 专利 4, 832, 864 中, 其中含纤维素酶的洗涤剂组合物用以代替象浮石一样的磨蚀剂, 以便降解和非均匀脱色织物。而且, 纤维素酶可与浮石及任选的其他化学品如表面活性剂, 助洗剂, 缓冲剂一起使用以产生先磨的表现和感觉。在本发明中, 我们把“石洗”定义为使织物非均匀褪色的方法。

不幸的是, 在织物染整加工中, 这些释放的染料可能沉回到粗斜棉布和白口袋衬里上。因为这种沉积, 口袋衬里不理想地变为着色的且在衣服缝上粗斜棉布具有较黑的外表。织物也可能出现“斑污”, 意思是织物上某些区域可以比同一织物上其他区域黑或亮。着色的口袋衬里, 变黑的缝和线, 斑污织物都是不能接受的。DE 3 124 210 A - 1 公开了一种含有一种表面活性剂和一种在洗涤操作中对防止染料转移有效的聚合物的液相洗涤剂组合物。然而, DE 3 124 210 A - 1 没有诉说在具体指定从织物中释放染料的染整加工中防止染料沉积的问题。因为洗浴中染料浓度至少比一般家庭洗涤方法中的高 100 %, 所以在石洗和预洗中染料沉积的问题更为严重。因此, 需要织物染整加工及染料沉积抑制剂, 在这些紧要条件下它们将有效地防止染料沉积在织物上。

因此, 本发明的一个方面是提供含有一种或多种染料沉积抑制剂的织物染整组合物, 此染料沉积抑制剂可在织物染整加工中加入用以有效地抑制在这些方法中染料的沉积。

本发明的另一方面是提供在预洗或石洗过程中抑制被释放的染料沉积的方法。

本文公开了一种防止染料沉积在织物上的方法，其包括：

- 1) 形成含有 a) 水， b) 染色织物， 和 c) 染料沉积抑制剂的水浴，
- 2) 在水浴中处理染色织物，从染色织物中释放部分染料到水浴中，
- 3) 在此处理步期间保持染料沉积抑制剂与染色织物和释放的染料接触，基于总水浴重量（不包括染色织物重量）水浴中染色抑制剂浓度保持在至少 25 ppm 到大约 2000 ppm 之间。

染料沉积抑制剂选自下面类型化合物：

- i) 增稠剂水体系，
- ii) 芳基磺酸缩合物，
- iii) 聚合羧酸分散剂，
- iv) 含聚合物的丙烯酰胺。

而且，公开的织物染整组合物至少包括 0.1%（按重量计）的染料沉积抑制剂。用于本发明的织物染整组合物加到织物染整加工如石洗和预洗方法中，在该方法的任一步骤织物将与水浴中释放的染料接触。

我们发现某些水溶的和水分散的化合物（此后指“染料沉积抑制剂”）防止染料（它在织物染整加工中有意或无意地被释放）沉积在已染色织物和白或亮着色的织物和口袋衬里上。一种或多种染料沉积抑制剂作为这里定义的织物染整组合物加到织物染整加工中。下面描述染料沉积抑制方法，织物染整组合物和染料沉积抑制剂。

通常，织物染整组合物，它含有染料沉积抑制剂，用于织物染整加工中的任一步骤，其中染料有意或无意地从含有织物的水溶液中被释放出来。这种含有被处理织物的水溶液这里称为“浴”或“水浴”。

例如，织物染整组合物可加到石洗方法的任一步骤中，其中染料

可在浴中被释放，例如 1) 在一步或多步清洗步骤中，其中通过在含有添加剂如浮石和纤维素酶及任选的一种或多种化学品如漂白剂，表面活性剂，助洗剂或缓冲剂的浴中搅动织物或衣服可达到“石洗的”表现，2) 在一步或多步中和步骤中，其中可在浴中搅动织物或衣服以中和织物或衣服或用来除去过量的漂白剂，3) 在一步或多步漂洗步骤中，可在浴中搅动织物或衣服以除去残余化学品。用于本发明的织物染整组合物也可加到石洗方法的任何其他步骤中，其中染料被释放进入浴。

类似地，织物染整组合物可加到其中染料可被释放进入浴的任一预洗方法步骤中，例如 1) 在一步或多步清洗步骤中，其中在含有一种或多种添加剂如表面活性剂，助洗剂，溶剂，惰性稀释剂，和漂白剂的水浴中搅动织物或衣服来预洗织物或衣服，2) 在一步或多步中和步骤中，其中可在浴中搅动织物或衣服以中和织物或衣服或除去过量漂白剂，3) 在一步或多步织物软化步骤中，其中在含有织物软化剂的浴中搅动织物或衣服以软化织物或衣服，4) 在一步或多步漂洗步骤中，其中在浴中搅动织物或衣服以便从衣服或织物中除去残余的化学品，用于本发明的织物染整组合物也可加到预洗方法的任何其它步骤中，其中染料被释放进入浴。

一般来说，在织物染整加工中，为了抑制染料沉积，在低 pH 浴中比在高 pH 浴中需要更多的染料沉积抑制剂。例如，基于浴的总量（不包括织物重量）在 pH 为约 3 到约 7 的浴中染料沉积抑制剂的总浓度至少应为 50 ppm。再例如，基于浴总重量（不包括织物重量）在 pH 约为 7.1 到约 13 的浴中染料沉积抑制剂的总浓度应至少为 25 ppm。优选的是，基于浴的总重量（不包括织物重量）

在浴中染料沉积抑制剂的浓度至少为 250 ppm。另外，基于浴的总重量（不包括织物重量）对于最大总浓度约为 2000 ppm 一种或多种染料沉积抑制剂可加到浴中。

一般来说，根据机器最大容量指示在织物染整加工中加入顺序是加到家用的、工业的或公共机构洗涤机器中 1) 织物或衣服物品，2) 水，3) 织物染整组合物。然而，颠倒各步的顺序从理论上来说也是可能的且对染料沉积抑制来说没有优选的加入顺序。例如，水和织物染整组合物可首先加入，然后加入织物。第二种选择是首先加入织物和水，然后加入织物染整组合物。第三种选择是首先加入织物染整组合物，然后加入织物，再加入水。最后，织物，水，和织物染整组合物可同时加入。任选的是，加入的织物染整组合物可在洗涤周期开始之后加入。

把织物，水，和织物染整组合物加到机器中后，然后在浴中搅动织物。要求搅动的程度是足以使染料沉积抑制剂与织物接触且与浴中任何被释放的染料接触的程度。要求染料和织物与染料沉积抑制剂接触的时间是从织物中释放所需染料必需的时间。例如，在石洗方法中，洗涤周期可花约 30 到 60 分钟来释放所需量染料。在预洗方法中，例如洗涤周期可花约 15 到 30 分钟来完成。在洗涤周期中染料沉积抑制剂与织物和释放的染料防止染料沉积在织物上。

一个或多个洗涤周期后，用于本发明的一种或多种织物染整组合物也可加到含有处理织物或衣服的水溶液的浴中，此织物或衣服中染料可无意地放入浴中。例如，对中和，漂洗，或织物软化步中织物染整组合物可加到含织物水溶液的浴中。对于洗涤步，染料沉积抑制剂与织物及在浴中通过搅动浴释放的染料接触。要求染料沉积抑制剂与

释放的染料及织物接触的时间是完成织物染整步所必需的时间。例如，在漂洗步中，必需的接触时间将是 从织物中除去残余化学品必需的时间，例如可以为大约 5 到 20 分钟。类似地，在织物软化步中，抑制染料沉积的必需接触时间将是软化织物必需的时间，例如可以是大约 5 到 30 分钟。在其中染料无意释放到浴中的步骤中染料沉积抑制剂与织物及浴中染料接触防止染料沉积在织物上。

在约 5 °C 到约 95 °C 温度范围内含有染料沉积抑制剂的织物染整组合物对抑制染料沉积是有效的。另外，在 *pH* 为约 3 到 13 范围内的浴中本发明的织物染整组合物对防止染料沉积是有效的。

染料沉积抑制剂作为织物染整组合物可加到织物染整加工中。织物染整组合物包括或 1) 100 % (重量) 固体染料沉积抑制剂 (包括反应杂质)，或 2) 0.1 % 到 45 % (重量) 染料沉积抑制剂和一种或多种下面添加剂：水，溶剂，助洗剂，表面活性剂，惰性稀释剂，缓冲剂，漂白剂，纤维素酶，稳定剂，香料，织物软化剂，防腐剂，和遮光剂。

助洗剂

织物染整组合物可含有一种或多种 0 到约 85 % (按重量计) 的助洗剂。可用于织物染整组合物的助洗剂实例包括沸石，碳酸钠，低分子量聚羧酸，次氨基三乙酸，柠檬酸，酒石酸，上述酸的盐，及单聚、寡聚、多聚磷酸盐，如正磷酸盐，焦磷酸盐，尤其是三聚磷酸钠。适当助洗剂的更多条目可在美国专利 No. 4,832,864 中找到。优选的织物染整组合物基本上排除磷酸盐。

表面活性剂

织物染整组合物包括 0 到约 50 % (按重量计) 的一种或多种表

面活性剂。非离子的，阴离子的，阳离子的，和两性的表面活性剂可包括在织物染整组合物中。

非离子表面活性剂是当溶解或分散在水溶液中时无电荷的表面活性剂。例如典型的非离子表面活性剂包括 $C_6 - C_{12}$ 烷基酚乙氧基化物， $C_{12} - C_{20}$ 链烷醇烷氧基化物，环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物。任选的是，聚亚烷基氧化物的末端基可被嵌段，因此聚亚烷基氧化物的游离 OH 基可被醚化，酯化，缩醛化和/或胺化。另一修改包括聚亚烷基氧化物的游离 OH 基与异氰酸酯反应。非离子表面活性剂也包括 $C_4 - C_8$ 烷基葡萄糖蔗以及通过烷氧基化从其中得到的烷氧基化产品，尤其是通过烷基葡萄糖蔗与环氧乙烷反应得到的那些。

阴离子表面活性剂是在水溶液中具有呈负电荷态亲水功能基的表面活性剂。常用阴离子表面活性剂包括羧酸，磺酸，硫酸酯，磷酸酯，及其盐。

阳离子表面活性剂含亲水功能基，当溶解或分散于水溶液时其中功能基电荷是正的。典型的阳离子表面活性剂包括例如胺化合物，含氧胺，及季铵盐。

两性表面活性剂含酸性和碱性亲水基且可用于织物染整组合物。

一般来说，对用于本发明的织物染整组合物，非离子表面活性剂如醇的乙氧基化物是优选的。

溶剂和惰性稀释剂

为溶解或分散染料沉积抑制剂溶剂和惰性稀释剂可用于织物染整组合物。可使用的典型溶剂包括含氧溶剂如醇，酯，二醇，及二醇醚。可用于本发明组合物中的醇包括例如甲醇，乙醇，异丙醇，及叔丁醇。可用的酯包括例如乙酸戊酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，二醇酯。用于溶

剂的二醇和二醇醚包括例如乙二醇，丙二醇，及乙二醇和丙二醇的寡聚物。固体织物染整组合物也可含有惰性稀释剂如硫酸钠，氯化钠，或硼酸钠，或所选的聚合物如聚乙二醇或聚丙二醇。

缓冲剂

织物染整组合物可含 0 到约 50 % (按重量计) 的一种或多种选自下面化合物的碱金属盐：硅酸盐，碳酸盐，及硫酸盐。而且，织物染整组合物也可含有机碱如三乙醇胺，单乙醇胺，及三异丙醇胺。

固体成形剂

本发明的织物染整组合物可配成固体形式如管状固体，颗粒或片。这些固体形式典型地通过染料沉积抑制剂与固化剂结合并将合并的材料以固体形式成形而制得。可使用无机和有机固化剂。固化剂必须是水溶的或水分散的，与染料沉积抑制剂相容，且容易用在生产设备中。可使用的无机固体成形剂是可通过水合固化的可水合碱金属或碱土金属无机盐。这种固体成形剂包括例如钠，钾，钙的碳酸盐，碳酸氢盐，三聚磷酸盐，硅酸盐，及其它可水合盐。典型的有机固化剂包括分子量大于约 1000 的水溶有机聚合物如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷。可使用的其它水溶聚合物包括聚乙烯醇，聚烷基噁唑啉。

在织物染整组合物中其它常见添加剂是漂白剂，用量为至多 30 % (按重量计)，和腐蚀抑制剂如硅酸盐，用量为至多 25 % (按重量计)。可用的适当漂白剂是例如过硼酸盐，过碳酸盐或产氯物质如氯代异氰脲酸盐。可使用的适当腐蚀抑制剂是，例如，硅酸钠，二硅酸钠及偏硅酸钠。

织物染整组合物也可含至多约 5 % (按重量计) 辅助剂如杀菌剂。其它任选使用的常见添加剂是光学增亮剂，酶，香料及织物软化剂。

典型的织物软化剂包括季铵盐如氯化二脂二甲基铵。

液体织物染整组合物除包括染料沉积抑制剂外，还典型地包括至少一种有机溶剂或水，而固体织物染整组合物除包括染料沉积抑制剂外，还典型地包括至少一种表面活性剂，和一种助洗剂。用于本发明的固体织物染整组合物可以是几种物理形式的任何一种，如粉状，珠状，薄片，棒状，片，针状，糊状及类似物。

可配入织物染整组合物的其它添加剂将取决于在染料沉积必须被抑制的织物染整加工中的步骤。例如，在实际产生石洗表现的步骤中，纤维素酶可包括在织物染整组合物中以便产生“石洗的”表现，如美国专利 No. 4,832,864 所述。或例如，加到预洗方法洗涤周期中的织物染整组合物可包括表面活性剂。另外，在漂洗步中织物软化剂可加到织物染整组合物中以便软化织物。

上述织物染整组合物对防止溶解或分散在水浴中染料沉积在织物上是有效的。因此，在前述织物染整加工的一步或多步期间组合物可被加入，其中染料可能被释放进入浴。

在本发明方法中已发现有效的染料沉积抑制剂包括公知的增稠剂和分散剂。

对本发明有效的增稠剂包括有机的，非离子的和阴离子的，水溶的或水分散的聚合物，它们在水体系如乳胶漆中是有效的。这里所用“增稠剂”或是缔合型或是非缔合型。“缔合增稠剂”是化学连接疏水基的水溶或水溶胀的聚合物，它们能疏水缔合。所述的“疏水基”定义为增加水不溶性的任何化学基团且典型的是含约 4 到 30 个碳原子的烷基或烷基芳基。“非缔合增稠剂”是不化学连接疏水基的水溶或水溶胀的聚合物。

用于织物染整组合物和方法中的优选增稠剂包括下面类型的一种或多种：

- i) 聚乙氧基化尿烷，
- ii) 丙烯酸酯乳液聚合物。

除增稠剂外，某些水体系的分散剂对防止染料沉积到织物上也是有效的。优选的分散剂包括下面类型的一种或多种：

- i) 芳基磺酸缩合物，
- ii) 聚(羧酸)分散剂。

最后，第三类染料沉积抑制剂是含丙烯酰胺的聚合物。用于本发明的含丙烯酰胺聚合物可以是增稠剂，也可以是分散剂。

下面是用作染料沉积抑制剂的增稠剂。

聚乙氧基化尿烷，它们在乳胶组合物中用作缔合增稠剂是已知的，是聚醚聚醇与异氰酸酯的缩合聚合物。美国专利 4,079,028 和 4,155,892 这里作为参考并入本文，详细描述了这些聚氨基甲酸乙酯增稠剂，我们发现它们作为染料沉积抑制剂是有用的。

聚乙氧基化尿烷在非水介质中制备且是至少反应物 (a) 和 (c) 的反应产品，但聚合物任选地可以包括下面反应物 (b) 和 (d)：

- (a) 至少一种含一个或多个羟基的水溶聚醚醇；
- (b) 至少一种水不溶的有机聚异氰酸酯；
- (c) 至少一种选自单功能活性氢化合物和有机单异氰酸酯的单功能疏水有机化合物；
- (d) 至少一种多元醇或多元醇醚。

含一个或多个功能羟基的聚醚醇，反应物 (a)，典型地是脂肪族，环烷族或芳香族多羟基化合物的加合物如环氧烷与多元醇或多元

醇醚的加合物，这种加合物的末端羟基预聚物与有机异氰酸酯的加合物，或这种加合物与这种预聚物的混合物。任选的是，聚醚醇可仅含一个羟基如烷基聚乙二醇，烷基芳基聚乙二醇，或聚环烷基聚乙二醇，其中烷基含 1 到 20 个碳原子。

亲水聚醚聚醇加合物的方便来源是分子量约为 200 到 20,000 的聚(亚烷基)二醇(也称为聚亚氧烷基乙二醇)如聚乙二醇，聚丙二醇，或聚丁二醇。然而，环氧烷与单功能反应物如脂肪醇，酚或胺的加合物，或环氧烷与双功能反应物如链烷醇胺(如乙醇胺)的加合物是有用的。这些加合物作为二醇醚和链烷醇胺醚也是公知的。

提供聚醚片段的适当化合物也包括式 $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ 的末端为氨基的聚氧乙烯，其中 x 范围大约是 10 到 200。

反应物(c)，单功能有机疏水化合物，与反应物(a)和(b)的反应产品的一个或两个末端功能基反应。单功能有机疏水化合物包括单功能活性氢化合物和有机单异氰酸酯。

在本发明中，术语“单功能活性氢化合物”指仅含一个与异氰酸酯反应基团的有机化合物，这个基团含有活性氢，其中任何其它功能基，如果存在，实质上与异氰酸酯不反应。这种化合物包括单羟基化合物如醇，醇醚，及单胺；以及多功能化合物，假定该化合物对异氰酸酯仅是单功能的。单功能活性氢化合物的代表可以包括如脂肪族($\text{C}_1 - \text{C}_{24}$)醇类如甲醇，乙醇，辛醇，癸醇，十二烷醇，十四烷醇，十六烷醇，及环己醇；酚类如苯酚，甲苯酚，辛基苯酚，壬基及十二烷基苯酚；醇醚类如乙二醇的单甲醚，单乙醚和单丁醚，及二乙二醇的类似醚；烷基和烷基芳基聚醚醇类如直链或支链($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)链烷醇/环氧乙烷和烷基酚/环氧乙烷加合物。

氨基化合物作为疏水单功能活性氢化合物可用于代替全部或部分单羟基化合物。氨基化合物包括伯或仲脂肪族、环烷族或芳香族胺如直链或支链烷基胺或其混合物，其中烷基中含大约 1 到 20 个碳原子。适当的胺包括正-和叔-辛基胺，正十二烷基胺， C_{12} 到 C_{14} 或 C_{18} 到 C_{20} 叔烷基胺混合物，及仲胺如 N，N-二苄基胺，N，N-二环己基胺和 N，N-二苯基胺。氨基化合物可含多于一个活性氢原子，条件是在正常反应条件下对一个异氰酸基它是单功能的。伯胺是这种化合物的实例。

除单功能活性氢化合物外，反应物 (c) 可以是单异氰酸酯。单异氰酸酯可以包括 C_6 - C_{18} 直链，支链，及环状异氰酸酯如异氰酸丁基酯，异氰酸辛基酯，异氰酸十二烷基酯，异氰酸十八烷基酯，及异氰酸环己基酯。这些异氰酸酯可以单独使用或其两个或多个混合使用。

有机聚异氰酸酯，反应物 (b)，包括二-和三异氰酸酯，这些多元醇与有机二-或三-异氰酸酯的末端为异氰酸酯的加合物，以及聚亚烷基二醇醚 (Polyalkylene ether glycols) 与有机二-或三异氰酸酯的末端为异氰酸酯的预聚物。当反应物 (b) 是有机聚异氰酸酯为优选时，含一个或多个非异氰酸酯的反应物也是合适的。下面是可用作反应物 (b) 的单体实例。这些单体可单独使用或结合一种或多种其它反应物 (b) 单体使用：

二异氰酸 1，6-亚己基酯 (“HDI”)

二异氰酸 2，6 和 2，4-亚甲代苯基酯 (“TDI”)

二苯基异氰酸 4，4'-亚甲基酯 (“MDI”)

以商标名 “Desmodur N” 出售的二异氰酸 1，6-亚己基酯的水解三聚作用的脂肪族三异氰酸酯产物。

聚异氰酸酯也包括从前述任一个异氰酸酯与含至少两个官能度的活性氢化合物反应衍生出来的任一个多功能异氰酸酯，这样至少一个异氰酸酯基保留是未反应的。这种异氰酸酯相当于链伸长的末端为异氰酸酯的异氰酸酯与含至少两个活性氢原子的反应物以类似于聚氨基甲酸乙酯合成中公知的方式的反应产品。

异氰酸酯可含有提供所需疏水性程度有效的任何数目的碳原子。一般来说，大约 4 到 30 个碳原子是足够的，这种选择取决于产品中其它疏水基与亲水聚醚的比例。

反应物 (d)，多元醇或多元醇醚，可用于封端异氰酸酯官能度或连接末端为异氰酸酯的反应中间体。多元醇或多元醇醚可以是脂肪族的，环脂肪族的或芳香族的，且可单独使用以一种类型或两种类型的混合物形式使用。

通过适当选择反应物和反应条件，包括反应物的分子量和比例，可以得到不同的聚合物产品，它们可是线性的或结构复杂的。总之，形成反应产品包括下面：

(1) 含至少一种功能羟基的至少一种水溶聚醚酸反应物 (a)，水不溶的有机聚异氰酸酯反应物 (b)，和有机单异氰酸酯反应物 (c) 的反应产品；

(2) 其中水溶聚醚醇含至少一个功能羟基的反应物 (a) 和有机单异氰酸酯反应物 (c) 的反应产品；

(3) 反应物 (a)，反应物 (b)，有机单异氰酸酯反应物 (c)，和选自至少一种多元醇和多元醇醚的反应物 (d) 的反应产品；

(4) 反应物 (a)，含两个异氰酸酯基的水不溶有机聚异氰酸酯反应物 (b)，和含单功能活性氢化合物的反应产品；

(5) 反应物(a)，含至少三个异氰酸酯基的水不溶有机聚异氰酸酯，和含单功能活性氢化合物的反应产品。

用作染料沉积抑制剂的聚乙氧基化尿烷一般来说将在织物染整加工中抑制染料沉积，条件是：

- (1) 聚醚片段分子量至少为 200；
- (2) 聚乙氧基化尿烷含至少一个疏水基和至少一个水溶聚醚片段；
- (3) 疏水基中碳原子总数至少为 4；
- (4) 总分量为至少 300 到大约 60,000。

按照通常合成尿烷已知的技术，优选无异氰酸酯未反应的技术来制备聚合物。水应从反应中排除，因为它将消耗异氰酸酯官能度。

如果需要，为了减少在导致较高分子量产品的那些反应中的粘度，反应可在溶剂介质中进行。一般来说，当分子量 30,000 或更高时溶剂是有用的。溶剂应对异氰酸酯惰性且在反应温度下能溶解聚氧乙烯反应物和尿烷反应产品。

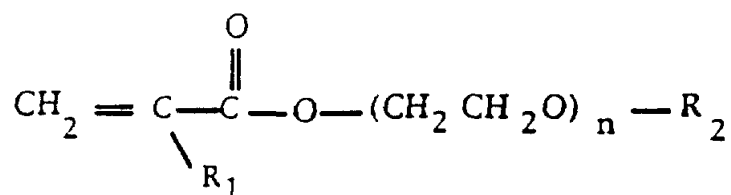
按照众所周知的聚氨基甲酸酯合成的一般原则加入顺序，反应物比例及反应的其它条件如催化剂的选择可以改变以便控制产品的几何形状，分子量和其它特性。

用于防止染料沉积的丙烯酸酯乳液聚合物，因用于各种增稠用途，包括乳胶涂层，钻探泥浆，和化妆品，过去已是已知的。丙烯酸酯乳液聚合物是非水溶的，但当调节 pH 从大约 6 到大约 11 时在水中变为水溶的且增稠。在本发明中，丙烯酸酯乳液聚合物或是缔合增稠剂（含疏水基）或是非缔合增稠剂（不含疏水基）。作为缔合增稠剂的丙烯酸酯乳液聚合物形成于（1）至少一种单烯不饱和羧酸，（2）至少一种乙氧基化羟基醇的（甲基）丙烯酸酯，（3）至少一种丙烯酸

C₁ 到 C₄ 烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，和任选的 (4) 一种或多种多烯不饱和单体或链转移剂。作为非缔合增稠剂的丙烯酸酯乳液聚合物形成于 (1) 至少一种单烯不饱和羧酸，(3) 至少一种丙烯酸 C₁-C₄ 烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，和任选的 (4) 一种或多种多烯不饱和单体或链转移剂。具体地说，形成丙烯酸酯乳液聚合物的单体 (1)，(2)，(3) 和 (4) 描述如下：

(1) 选自 (甲基) 丙烯酸，衣康酸，和芳基氧基丙炔酸的单烯不饱和羧酸。丙烯酸或甲基丙烯酸是优选的。共聚物的羧酸部分可以酸形式出现，或用碱金属，碱土金属，氨，低分量胺，或低分子量氢氧化季铵盐中和以便形成水溶盐。本说明书中“(甲基) 丙烯酸”指丙烯酸或甲基丙烯酸，

(2) 乙氧基化 C₈-C₃₀ 烷基，烷基芳基或含至少两个环氧乙烷单元，优选含 10 到 40 个环氧乙烷单元，及含多达 70 左右环氧乙烷单元的多环烷基醇的 (甲基) 丙烯酸酯。这些酯由下面通式定义：



其中

R₁ 为 H 或 CH₃，后者是优选的，

n 至少为 2，优选的是平均值至少为 10，至多约 40 到约 60，甚至至多约 70，

R₂ 为疏水基，如烷基，烷基芳基，或多环烷基，其中每个烷基

含大约 8 到大约 30 个碳原子，优选含大约 16 到大约 18 个碳原子，

(3) 丙烯酸 $C_1 - C_4$ 烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，优选丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸甲酸，

(4) 任选，少量多烯不饱和单体或链转移剂。

多烯不饱和单体，单体 (4)，通过光学交联用以提供较高范围的分子量。用于光学交联典型单体包括邻苯二甲酸二烯丙基酯，二乙烯基苯，甲基丙烯酸烯丙酯，及乙二醇二甲基丙烯酸酯。另外，如果需要低分量，在聚合过程中可使用链转移剂。用作链转移剂的典型单体包括四氯化碳，三溴甲烷，三氯溴代甲烷，羟乙基硫醇， β -巯基丙炔酸，及长链烷基硫醇和硫酯如正十二烷基硫醇，叔-十二烷基硫醇，辛基硫醇，十四烷基硫醇，十六烷基硫醇，硫乙二醇丁酯，硫乙二醇异辛酯，和硫乙二醇十二烷基酯。

缔合的丙烯酸酯：

缔合增稠剂型丙烯酸酯乳液应具有分子量为大约 50,000 到大约 1,500,000。优选分子量为大约 50,000 到大约 600,000。

对乙氧基化烃基醇的 (甲基) 丙烯酸酯 (单体 (2)) 来说， R_2 可典型地是烷基 ($C_8 - C_{24}$)，烷基芳基，或多环烃基化合物的残基和羊毛脂或胆甾醇。烷基包括辛基 (C_8)，月桂基 (C_{12})，十三烷基 (C_{13})，肉豆蔻基 (C_{14})，十五烷基 (C_{15})，鲸蜡基 (C_{16})，棕榈基 (C_{17})，硬脂基 (C_{18})，和二十烷基 (C_{20})。也可使用混合物，如从月桂基，硬脂基，鲸蜡基和棕榈基醇的混合物乙氧基化得到的烷基。烷基芳基包括烷基苯基如辛基苯基和壬基苯基。

适于制备单体组分(2)的方法在本技术领域内是公知的且在美国专利4,384,096中括要说明。

缔合丙烯酸酯乳液聚合物的单体组分使用范围是(1)大约20%到约60%的单烯不饱和羧酸,(2)大约0.5%到约25%(按重量计)乙氧基化烷基醇的(甲基)丙烯酸酯,和(3)至少30%丙烯酸 C_1-C_4 烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。任选的是,为得到低分子量链转移剂可以大约0.1%到5%(按重量计)的浓度使用。如果需要高分子量聚合物,浓度在大约0.05%到1%(按重量计)的可聚合多烯不饱和单体可用于交联。

非缔合丙烯酸酯

非缔合丙烯酸酯增稠剂分子量范围是大约100,000到1,500,000,优选从大约100,000到大约1,000,000。

非缔合丙烯酸酯乳液聚合物的单体组分使用范围是(1)大约20%到约75%的单烯不饱和羧酸,和(3)大约25%到大约80%(按重量计)丙烯酸 C_1-C_4 烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。任选的是,为得到低分子量聚合物链转移剂可以大约0.1%到5%(按重量计)的浓度使用。如果需要高分子量聚合物,浓度在大约0.05%到1%(按重量计)的可聚合多烯不饱和单体可用于交联。

通过其中典型的固体含量为大约25%到50%(按重量计)的乳液聚合制备丙烯酸酯乳液。制备用于本发明的丙烯酸酯的乳化技术对本领域技术人员来说是众所周知的。例如,单体可在含阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠和水溶自由基抑制剂如碱金属过硫酸盐或过硫酸铵的水分散液中聚合。另外,少量多烯不饱和单体或链转移剂可加入以提高或降低分子量。

下面是用于防止染料沉积在织物上的分散剂。

用于防止染料沉积的芳基磺酸缩合物是公知的水体系分散剂。该化合物典型地通过至少一种醛，优选甲醛，与一种或多种含芳香族的化合物缩合，然后通过聚合物磺化来制备。芳基磺酸缩合物结构上可以是线性的或交联的。芳基磺酸缩合物分子量可在大约 220 到大约 2000 范围内变化。优选的分子量是大约 220 到大约 1000。

含芳香族的化合物可以是芳香单环如苯或芳香稠环如萘，蒽，或 Penanthrene。另外，含芳香族的化合物可以是木酚素或木质素。可用一种或多种功能基，如用 $C_1 - C_8$ 直链或支链烷基，羟基，或卤素取代含芳香族的化合物。

芳香核含一个或多个磺酸基。任选的是，可用常见碱金属，或碱土金属，氨，低分子量胺，低分子量季铵盐的氢氧化物中和芳香核上的磺酸而成盐。

优选的芳香核是含一个或多个磺酸基的未取代萘环。

制备这些芳香磺酸缩合物的方法是本技术领域熟练人员公知的。一般来说，含芳香族的化合物或不同含芳香族化合物的混合物在碱或酸存在下与醛，优选甲醛反应，形成芳基缩合物和水。随后用硫酸磺化芳基缩合物，也可中和此芳基缩合物以形成芳基磺酸缩合物的盐。

不同的供应商在不同商标名下出售芳基磺酸缩合物。下面列出一些以其名出售这些化合物的商标名目录，但未全部列出：Aerosol NS surfactant (American Cyanamid Co.); Blancol® Liquid, Blancol N Powder (Rhône-Poulenc); Darvan No. 1, Darvan No. 9 (R. T. Vanderbilt Co. Inc.); Daxad® 11, Daxad® 17 (W. R. Grace & Co.); Harol D, Harol RG-71 (Graden Chemicals); Lomar

DL (Henkel Corp.); Morwet D-425 (Witco Corp.); Petro® Dispersant 425 (Witco Corp.); Tamol® SN or Tamol® L Concentrate (Rohm and Haas Co.); Vikospense KDS (Vikon Chemical Co., Inc.).

用于防止染料沉积的聚(羧酸)分散剂常用作水体系分散剂,且有两种类型:1)丙烯酸酯,和2)含羧酸基的聚(氨基酸)。

丙烯酸酯形成于(1)至少一种选自甲基丙烯酸,丙烯酸,衣康酸,和芳基氧基丙炔酸的单烯不饱和羧酸单体,和(2)至少一种丙烯酸C₁-C₄烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体。优选的单烯不饱和羧酸单体(1)是丙烯酸或甲基丙烯酸,优选的丙烯酸C₁-C₄烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体(2)是丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,或丙烯酸甲酯。单烯不饱和羧酸单体(1)可以酸形式出现,或以水溶盐形式出现。这些盐包括碱金属盐,铵盐,或胺盐。

丙烯酸酯分散剂含大约70%到98%(按重量计)的单烯不饱和羧酸单体(1)和大约2%到大约30%(按重量计)的丙烯酸C₁-C₄烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体(2)。优选丙烯酸酯含大约80%到95%(按重量计)单烯不饱和羧酸单体(1)和大约5%到20%(按重量计)的丙烯酸C₁-C₄烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体。

用于本发明的丙烯酸酯分散剂分子量范围为约1,000到30,000,优选为1500到10,000,最优选为2,000到7,000,分子量是相对于分子量为4500聚丙烯酸标准通过水凝胶渗透色谱测量的。

制备丙烯酸酯的方法是共聚合技术领域内熟练人员众所周知的。用于制备共聚物的方法也可以是基于水的或基于溶剂的,它可以是批

量方法，半连续法或连续法。反应可以热引发，氧化还原引发或自由基引发。通过任何一种常用手段共聚物可从溶液中分离或它可以作为稀溶液使用。用于生产共聚物的优选方法是基于水的、自由基引发的方法，且共聚物可作为稀水溶液而使用。

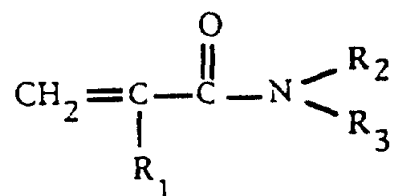
除丙烯酸酯以外，含羧酸基的聚（氨基酸）对防止染料沉积是有用的。用于本发明的聚（氨基酸）分子量为大约 1000 到 100,000。

用于本发明的聚（氨基酸）可以包括例如聚（天冬氨酸），聚琥珀酰亚胺和聚（氨基酸）的共聚物。可通过本技术领域内熟练人员众所周知的技术制备这些化合物。

对防止染料沉积有用的水溶或水分散的丙烯酰胺聚合物，已知其用作增稠剂，流变学改良剂，和分散剂。

一般来说，在链转移剂存在下通过自由基引发聚合方法制备含丙烯酰胺的聚合物。含丙烯酰胺聚合物形成于（1）至少一种丙烯酰胺或 N-取代丙烯酰胺单体，和任选的（2）一种或多种下述乙烯基单体：

（1）具有下面结构式的丙烯酰胺或 N-取代丙烯酰胺：



其中

R₁ 可能是 H 或 C₁ 到 C₄ 烷基，H 或 CH₃ 是优选的，

R₂ 和 R₃ 独立地选自氢，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，叔丁基，和异丁基；

或 R_2 和 R_3 与连接它们的氮一起形成 3 到 7 员非芳香氮杂环。

(2) 乙烯基单体如 (甲基)丙烯酸 $C_1 - C_6$ 烷基酯, (甲基)丙烯酸羟基烷基酯, (甲基)丙烯酸羟基芳基酯, (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯, (甲基)丙烯酸聚烷氧基烷基酯, 苯乙烯, 乙烯基甲苯, 烷基乙烯基醚, 如丁基乙烯基醚, 氨基单体如 (甲基)丙烯酸氨基取代的烷基酯, 氨基-烷基乙烯基醚, 及马来酸酐。而且, 可以使用用羧酸取代的乙烯基单体如马来酸, 富马酸, 衣康酸, (甲基)丙烯酸或其盐。

“(meth)acrylic”指丙烯酸或酯或甲基丙烯酸或酯。通过用一种或多种常见碱金属, 碱土金属, 氨, 低分子量胺, 或低分子量氢氧化季铵盐部分或全部中和羧酸取代的乙烯基单体可形成羧酸取代的乙烯基单体的盐。

可通过本技术领域内熟练人员公知的任何技术制备用于本发明的丙烯酰胺聚合物。优选的方法是在水或水与共溶剂混合物中自由基引发溶液聚合。例如, 共溶剂可以是叔丁醇, 乙二醇单丁醚, 或二乙二醇。较次优选的方法是在极性有机溶剂如甲醇, 乙醇, 正-丙醇, 异丙醇, 正-丁醇, 仲-丁醇, 异丁醇, 叔丁醇, 乙二醇单烷基醚, 二乙二醇醚, 丙酮, 甲乙酮, 乙酸乙酯, 乙腈, 二甲亚砜, 或四氢呋喃, 以及这些溶剂加或不加水的混合物中沉淀聚合。上述一些溶剂的作用是有有效的链转移剂, 且将降低聚合物产品的分子量。

基于所加反应物总重量, 向聚合过程中加的链转移剂量可为大约 0.5% 到大约 12% (按重量计) 以降低聚合物分子量; 或向聚合物中加入疏水基以产生缔合增稠剂。用于降低分子量的链转移剂可以包括例如硫醇如乙硫醇, 正丙基硫醇, 正戊基硫醇, 羟乙基硫醇, 巯基

丙炔酸，巯基乙酸；卤化物如四氯化碳，四氯乙烯；一些伯醇如苄醇，乙二醇，及二乙二醇；一些仲醇如异丙醇；及亚硫酸氢盐如亚硫酸氢钠。用于产生缔合增稠剂的链转移剂是水不溶的，且优选是长链烷基硫醇如正十二烷基硫醇，叔十二烷基硫醇，辛基硫醇，十四烷基硫醇，及十六烷基硫醇。加入聚合过程中链转移剂量取决于链转移剂的效能。例如，如果使用低效链转移剂如亚硫酸氢钠，可能必须使用大约 5 % 到大约 12 %（按重量计）的链转移剂，而如果使用高效链转移剂如硫醇，可能必须使用仅大约 0.5 % 到大约 5 %（按重量计）的链转移剂。

这些聚合物的分子量范围是大约 2000 到大约 500,000。优选分子量为大约 20,000 到 60,000。当含丙烯酰胺聚合物形成于大约 50 % 到 100 %（按重量计）的丙烯酰胺或 N-取代丙烯酰胺单体（1）和 0 到大约 50 %（按重量计）的乙烯基单体（2）时，含丙烯酰胺聚合物作为染料沉积抑制剂是有用的。对防止染料沉积尤其有用的含丙烯酰胺聚合物是其中丙烯酰胺或 N-取代丙烯酰胺单体是二甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，及丙烯酰胺，或其混合物，且乙烯基单体是非离子的如（甲基）丙烯酸羟基烷基酯或（甲基）丙烯酸烷基酯所形成的聚合物。

本发明的染料沉积抑制剂对防止靛兰沉积是有效的。然而，更普遍来说，当染料是非离子的时染料沉积抑制剂对防止染料沉积是有效的。而且，溶解于水溶液中非离子染料沉积抑制剂如聚乙氧基化尿烷和一些含聚丙烯酰胺的聚合物防止溶解于水的阴离子、阳离子或两性染料的沉积。然而，阴离子染料沉积抑制剂如聚羧酸分散剂，芳基磺酸缩合物和丙烯酸乳液对抑制非离子和阳离子染料沉积是最有效的，

对抑制阴离子染料沉积不一定是有效的。

一般来说，在石洗和预洗方法的典型的洗涤和漂洗条件下试验染料沉积抑制剂的效能。例如，在 PH 为 5.4 到 5.6 的酸性 PH 条件下进行石洗试验，因为酸性 PH 条件对石洗方法是典型的。在 PH 为 11.8 的条件下进行预洗试验，因为碱性 PH 条件对预洗方法是典型的。

试验条件

实施例 1 到 16 所用设备是 1.6 加仑（6 升）Eumenia EU-340 型正面负载清洗机/脱水机。为了测试染料沉积抑制剂的效能，下面组分按所列顺序加入清洗机中：1）载物（棉抹布），2）自来水，3）染料沉积抑制剂，4）表面活性剂，和 5）染料。上述 5 种组分可以任何顺序加入。加入这些组分后，用乙酸调节 PH 在 5.4 到 5.6 之间以模仿石洗中酸性洗涤条件，或用 $NaOH$ 把 PH 调到大约 11 到 12 以模仿预洗条件。调节 PH 后，向清洗机中加入试验织物。清洗机负载为大约 10 份重水对大约 1 份重试验织物和载物。

洗涤 30 分钟后，漂洗 5 次，每次漂洗大约花 90 秒钟。清洗和漂洗后，从清洗机中取出织物，空气干燥。

在此试验方法中，在加试验织物之前染料加入浴中以模仿染料的释放。在每个试验中，足够染料加入浴中以产生使试验织物染成蓝色的染料浓度。此试验方法实际上更严格，因为此试验方法中全部染料同时“被释放”。在实际石洗和预洗方法中，染料逐渐释放，这样，织物加到浴中后染料沉积抑制剂不必立即抑制高浓度染料。

试验织物

试验的织物是漂白的棉布，帆布衣服，棉布 405，宽棉布衣服。这些织物从位于 New Jersey Middlesex Test Fabrics 得

到，且被切成大约 5 平方英寸大小。为除去非永久的织物整理剂，试验前用常见洗涤剂在热（120° F 或 68 °C）水中清洗试验织物。对每次试验，至少 5 块同种类型织物同时洗以产生平均反射值。

试检染料

这些试验的靛兰染料从位于 New York, Garden City 的 Pylam Product 公司得到的。浴中靛兰染料浓度（排除织物和载物量）范围为大约 1000 到 1300 ppm。

试验的效能特性

通过用测色仪（Colorguard® System / 05, Gardner 生产）测量 Y 反射值来测定试验织物的彩色亮度。较高 Y 反射值对应于理想的较白织物，因为少量染料沉积到织物上。这些反射值与在相同条件下但不用染料沉积抑制剂洗试验织物的反射值比较。在表 2，3，5，6 和 7 中所示 ΔY 值是用染料沉积抑制剂洗的试验织物反射值减去不用染料沉积抑制剂洗的试验织物反射值的差值。因此， ΔY 值表示通过使用染料沉积抑制剂所得的反射的改进。至少为 2 的 ΔY 值表明染料沉积抑制剂防止染料沉积到浴中的织物上，本发明中优选的染料沉积抑制剂的 ΔY 值为 7 或在表 2，3，5，6 和 7 中更高。

实施例 1 到 16 的清洗条件概要列于表 1 中

表 1：实施例 1 - 16 的清洗条件

清洗周期水温度	65°C
水硬度	200 ppm
搅动	高速
清洗周期时间	30 分钟

实施例 1 - 3：丙烯酸乳液的效能

按照“试验条件”部分中所述步骤测试实施例 1 到 3。在酸性 pH 条件下试验实施例 1 和 2，在碱性 pH 条件下试验实施例 3，如表 2 所示。实施例 1 到 3 中，200 ppm 壬基酚乙氧基化物用作清洗溶液中的表面活性剂。表 2 表示丙烯酸酯乳液聚合物作为染料沉积抑制剂的效能。在代表石洗清洗条件的 pH 5.4 到 5.6 条件下缔合（实施例 2）和非缔合（实施例 1 和 3）增稠剂都对抑制染料沉积有效。实施例 3 表明丙烯酸乳液在 pH 为 11.8 时也有效，此 pH 值代表预洗条件。

表 2：丙烯酸酯乳液效能

					反射值 净改变 (ΔY)	
丙烯酸酯	单体组合物	分子量	染料沉积 抑制剂浓 度 (ppm)	pH	棉帆布	棉布 405
实施例 1	65 AA/35 EA	500,000	200	5.4 to 5.6	11.6	8.3
实施例 2	40 MAA/50 EA/10 EOMA	500,000	200	5.4 to 5.6	12.8	8.3
实施例 3	65 AA/35 EA	500,000	250	11.8	11.0	—

表 2 的索引

A A 丙烯酸重量百分比

E A 丙烯酸乙酯重量百分比

MAA 甲基丙烯酸重量百分比

EOMA 含 20 环氧乙烷单元聚乙二醇 $C_{16}-C_{18}$ 烷基单醚的甲基丙烯酸酯的重量百分比

实施例 4 - 6：聚(羧酸)分散剂的效能

按照“试验条件”部分中所述步骤试验实施例 4 到 6 和对比 A。在酸性 pH 时试验实施例 4 和 5，在碱性 pH 下试验实施例 6，如表 3 所示。在表 3 的全部实施例(实施例 4 到 6 和对比 A)中 200 ppm 壬基酚乙氧基化物用作清洗溶液中的表面活性剂。表 3 表明从丙烯酸和丙烯酸乙酯形成的聚(羧酸)分散剂作为染料转移抑制剂是有效的。然而，对比 A 表明分子量为 4500 的聚(羧酸)均聚物在酸性 pH 下并不有效地作为染料沉积抑制剂。在典型的石洗条件下(实施例 4 和 5)和典型的预洗条件下(实施例 6)聚(羧酸)分散剂作为染料转移抑制剂是有效的。

表 3：聚(羧酸)分散剂效能

					反射值 净改变 (ΔY)	
聚(羧酸)	单体组 合物	分子量	染料沉积 抑制剂浓 度(ppm)	pH	棉帆布	棉布 405
对比 1	100 AA	4500	500	5.4 to 5.6	—	-1.3
实施例 4	95 AA/5 EA	2300	500	5.4 to 5.6	—	3.1
实施例 5	95 AA/5 EA	2300	1000	5.4 to 5.6	—	3.8
实施例 6	95 AA/5 EA	2300	250	11.8	4.0	8.0

表 3 索引

A A 丙烯酸百分比

E A 丙烯酸乙酯百分比

实施例 7 到 10：聚乙氧基尿烷的效能

按照“试验条件”部分中所述步骤试验实施例 7 到 10。聚乙氧基化尿烷从中形成的反应物和聚乙氧基的尿烷的结构列于表 4 中。在 pH 为 5.4 到 5.6（石洗条件）试验表 5 中全部实施例。另外，在表 5 全部实施例中，除实施例 9 外，200 ppm 壬基酚乙氧基化物用作浴中表面活性剂。在实施例 9 中，不向试验浴中加入表面活性剂。表 4 和表 5 表明线性和复杂的聚乙氧基化尿烷对防止染料沉积都是有效的。实施例 9 说明当表面活性剂不加入浴中时染料沉积和抑制剂也有效。

表 4：聚乙氧基化尿烷结构

聚乙氧化尿烷	结构形式	反应物 (a)	反应物 (b)	反应物 (c)
实施例 7, 8 和 9	线性	PEG 8000	HMDI	n-正己醇
实施例 10	复杂	PER	TDI	Me PEG

表 4 索引

HMDI 二异氰酸 4, 4' - 双环己基甲烷酯。

Me PEG 分子量为 550 的聚乙二醇单甲醚。

O I 异氰酸辛酯

PEG 8000 分子量为8000的聚乙二醇单醚。

PER 季戊四醇

TDI 甲苯2,4-二异氰酸酯

表 5: 聚乙氧基化尿烷的效能

					反射值 净改变 (ΔY)	
聚乙氧 基化尿烷	分子 量	染料沉积 抑制剂浓 度 (ppm)	pH	所用表面活 性剂	棉帆布	棉布 405
实施例 7	30,000	250	5.4 to 5.6	200 ppm NPE	7.5	—
实施例 8	30,000	500	5.4 to 5.6	200 ppm NPE	11.0	14.0
实施例 9	30,000	500	5.4 to 5.6	None	12.0	8.0
实施例 10	3,000	500	5.4 to 5.6	200 ppm NPE	31.2	13.9

表 5 索引:

NPE 壬基酚乙氧基化物

实施例 11 到 14: 芳基磺酸缩合物的效能

按照“试验条件”部分中所述步骤试验表 6 中实施例 11 到 14。实施例 11 到 14 全部是从甲醛与萘反应,然后用硫酸磺化形成的萘磺酸缩合物。在表 6 中,在 pH 5.4 到 5.6 (石洗条件)试验实施例 11 到 13。另外,对表 6 中全部实施例,除实施例 12 外,200

ppm 壬基酚乙氧基化物用作浴中表面活性剂。在实施例 1 2 中, 表面活性剂不用于试验。实施例 1 1 到 1 4 表明芳基磺酸缩合物作为染料沉积抑制剂有效。实施例 1 1 和 1 3 表明通过将浴中染料沉积抑制剂浓度从 250 ppm 增加到 500 ppm, OY 反射值改进。实施例 1 2 说明当清洗浴中无表面活性剂时芳基磺酸缩合物防止染料沉积。

表 6: 芳基磺酸缩合物的效能

					反射值净变化 (ΔY)		
芳基磺酸缩合物	分子量	染料沉积抑制剂浓度 (ppm)	pH	所用表面活性剂	棉帆布	棉布 405	粗棉
实施例 1 1	500	250	5.4 to 5.6	200 ppm NPE	6.9	2.2	—
实施例 1 2	500	500	5.4 to 5.6	None	3.0	7.0	—
实施例 1 3	500	500	5.4 to 5.6	200 ppm NPE	8.0	18.0	17
实施例 1 4	500	250	11.8	200 ppm NPE	7.0	1.0	10

实施例 1 5: 丙烯酰胺聚合物的效能

按照“试验条件”部分所述步骤试验表 7 中实施例 1 5。在 pH 5.4 到 5.6 (石洗条件) 下试验实施例 1 5。另外, 实施例 1 5 中, 200 ppm 壬基酚乙氧基化物用作浴中表面活性剂。表 7 说明丙烯酰胺聚合物对防止染料沉积有效。

表 7：丙烯酰胺聚合物效能

					反射值 净改变 (ΔY)	
丙烯酰胺聚 合物	单体组合物	分子量	染料沉积 抑制剂浓 度 (ppm)	pH	棉帆布	棉布 405
实施例 15	80 DMAC / 20 HEMA	32,000	250	5.4 to 5.6	2.1	11.4

表7 索引：

DMAC N，N - 二甲基丙烯酰胺重量百分比

HEMA 甲基丙烯酸羟乙基酯重量百分比

实施例 16：聚（氨基酸）的效能

用与实施例 1 到 15 不同的清洗条件试验聚（氨基酸）的效能。
所用设备是 22 加仑 Kenmore Fabric Care Series 80
Model 110 清洗机。为了试验作为染料沉积抑制剂的聚（氨基酸）
的效能，下面组分按所列顺序加入清洗机：1）载物（棉抹布），
2）自来水，硬度 200 ppm，100° F，3）32 克 Ultra
Tide®，4）分子量为 2000 的聚（天冬氨酸），和 5）直接红
81 号染料。加入直接红染料后，试验织物加到清洗机中。清洗机负

载为大约 20 份重水对大约 1 份重织物如载物。

清洗 20 分钟后，漂洗及旋转两次，每次花大约 7 分钟。清洗，漂洗及旋转后，从清洗机中取出试验织物，空气干燥。

试验织物是帆布衣服和棉布 405。前面实施例的这些织物从 Test Fabrics 得到，且切成大约 5 平方寸大小，预洗以除去非永久的整理剂。对每次试验，至少 5 个同类型试验织物同时洗以产生平均反射值。

从位于 Milwaukee, Wisconsin 的 Aldrich Chemical Company Inc. 得到直接红 81 染料。浴（不包括织物和载物重量）中直接红染料浓度范围为大约 1000 到大约 1300 ppm。

前面实施例中，通过用测色仪（Colorguard® System / 05, Gardner 生产）测量 Y 反射值来测定染料沉积量。

下表 8 中实施例 16 表明分子量为 2000 的聚（天冬氨酸）是有效的染料沉积抑制剂。在此试验过程中浴的 pH 在 11 左右，相当于预洗条件。

表 8：聚氨基酸的效能

					反射值 净变化 (ΔY)	
聚氨基酸	染料沉积 抑制剂	分子量	染料沉积 抑制剂浓 度 (ppm)	pH	棉帆布	棉布 405
实施例 16	聚（天冬氨酸）	2,000	75	11	2.6	3.6

实施例 17 到 20：

染料沉积抑制剂可配成液体或固体的石洗和预洗织物染整加工中的织物染整组合物。典型的液体和固体织物染整组合物列于实施例 17 和 18（对石洗），及实施例 19 和 20（对预洗）。

表 9：典型的织物染整组合物

组分	液体石洗配方 实施例 17	固体石洗配方 实施例 18	液体预洗配方 实施例 19	固体预洗配方 实施例 20
Neodol® 23 - 6.5	0 to 25 wt%	0 to 25 wt%	0 to 50 wt%	0 to 50 wt%
pAA	0 to 10 wt%	0 to 10 wt%	0 to 10 wt%	0 to 10 wt%
NaOH / 硅酸盐	—	—	0 to 50 wt%	0 to 50 wt%
硫酸钠	—	10 to 75 wt%	—	10 to 75 wt%
纤维素酶	0.1 to 80 wt%	10 to 80 wt%	—	—
水	余量	余量	余量	余量
乙酸	0 to 50 wt%	0 to 50 wt%	—	—
染料沉积抑制剂	0.1 to 25 wt%	0.1 to 25 wt%	0.1 to 25 wt%	0.1 to 25 wt%

表 9 索引:

PAA 分子量为 4500 的聚(丙烯酸)

Neodol 23-6.5 伯醇乙氧基化物, Shell Chemical
Company

NaOH / Silicate 钠与硅的重量比是 3.2 : 1