



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월22일

(11) 등록번호 10-1585701

(24) 등록일자 2016년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 7/54 (2006.01) *C11D 7/10* (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01) *D06L 3/02* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7012481
- (22) 출원일자(국제) 2008년12월18일
 심사청구일자 2013년06월11일
- (85) 번역문제출일자 2010년06월07일
- (65) 공개번호 10-2010-0097135
- (43) 공개일자 2010년09월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/073054
- (87) 국제공개번호 WO 2009/078459
 국제공개일자 2009년06월25일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2007-327957 2007년12월19일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060063785 A*
 US03583924 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
라이온 가부시카가이사
 일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고
- (72) 발명자
쿠보조노 타카야스
 일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
 온 가부시카가이사 내
스에쿠니 토모나리
 일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
 온 가부시카가이사 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
최달용

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 **표백용 산화 촉매 및 이것을 사용한 표백성 조성물**

(57) 요약

(a) 배위좌가 5 이하의 킬레이트제 및/또는 해당 킬레이트제로부터 생긴 음이온과, (b) 구리 및/또는 망간 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 표백용 산화 촉매. 및 (c) 바인더 화합물(d) 물에 용해하여 과산화 수소를 발생하는 과산화 수소계 화합물을 함유하고, 적어도 (b) 및 (c)가 함께 조립 또는 성형된 조립물 또는 성형물로서 함유하는 것을 특징으로 하는 표백성 조성물. 본 발명에 의하면, 미량으로 과산화 수소계 화합물의 산화 효과를 촉진하고, 또한, 과산화 수소계 화합물의 분해 억제, 및 촉매 자신의 착색 억제 효과에 우수한 산화 촉매, 및 해당 산화 촉매를 함유하는 표백성 조성물로서 이용할 수 있다.

(72) 발명자

코노 요스케

일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
운 가부시키키가이샤 내

이와사 유키코

일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
운 가부시키키가이샤 내

카네다 히데유키

일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
운 가부시키키가이샤 내

단노우에 유키히로

일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
운 가부시키키가이샤 내

하라 히로아키

일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
운 가부시키키가이샤 내

히라타 야스시

일본국 도쿄토 스미다쿠 혼조 1쵸메 3반 7고 라이
운 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 3-히드록시-2,2'-이미노디호박산 4나트륨염, 2,2'-이미노디호박산 4나트륨염 또는 메틸글리신3나트륨염과,
(b) 황산 구리를 함유하고,

상기 (a)가 상기 (b)보다도 몰비에 있어서, 5등량 이상 91.2등량 이하인 것을 특징으로 하는 표백용 산화 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 제 1항에 기재된 표백용 산화 촉매와, (c) 바인더 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 산화 촉매 입자.

청구항 5

(a) 3-히드록시-2,2'-이미노디호박산 4나트륨염, 2,2'-이미노디호박산 4나트륨염 또는 메틸글리신3나트륨염과,
(b) 황산 구리 및

(c) 바인더 화합물

(d) 물에 용해하여 과산화 수소를 발생하는 과산화 수소계 화합물을

함유하고, 적어도 (b) 및 (c)가 함께 조립 또는 성형된 조립물 또는 성형물로서 함유하고,

상기 (a)가 상기 (b)보다도 몰비에 있어서, 5등량 이상 91.2등량 이하인 것을 특징으로 하는 표백성 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 (c)가 (c-1) 평균 분자량 2500 내지 10000인 폴리에틸렌글리콜 및 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 블록 폴리머, 및/또는 (c-2) Griffin의 방법에 의해 구하여지는 HLB값이 16 이상인 비이온성 계면활성제로부터 선택되는 바인더 화합물인 것을 특징으로 하는 표백성 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 (c-1)가, 평균 분자량 7300 내지 9300의 폴리에틸렌글리콜 및 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 블록 폴리머인 것을 특징으로 하는 표백성 조성물.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 (c-2)가, 에틸렌옥사이드 부가 물수가 40 내지 80이고, Griffin의 방법에 의해 구하여지는 HLB값이 16 이상인 비이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 표백성 조성물.

청구항 9

제 6항에 있어서,

(e) 하기 일반식(IV)으로 표시되는 표백 활성화제



(R¹ : 탄소수 7 내지 18의 포화 또는 불포화 결합을 포함하는 직쇄 알킬기 x : -H, -COOM 또는 -SO₃M(M은 양이온))

를 또한 함유하는 것을 특징으로 하는 표백성 조성물.

청구항 10

제 6항에 있어서,

(f) 계면활성제를 또한 함유하는 것을 특징으로 하는 표백성 조성물.

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표백용 산화 촉매, 및 이것을 사용한 표백성 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2007년 12월 19일에 일본에 출원된 일본 특원2007-327957호에 의거하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 종래로부터 의료, 주거 등의 세정에는 표백제 조성물이나 세제 조성물이 사용되고 있다. 또한, 최근에는 의료나 거주 공간을 청결하게 유지하는 의식이 높아지고, 세정하는 것만이 아니라, 제균·살균제 조성물을 사용하여 제균·살균을 행하는 경우도 증가하고 있다.

[0004] 이와 같은 용도에 사용되는 조성물의 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과는, 산화 반응에 의해 발휘된다. 이와 같은 산화 반응에 의해 표백 효과, 세정 효과 및 제균·살균 효과의 하나 이상을 발휘하는 성분(이하, 통칭하여 산화 반응 성분이라고 말하는 일이 있다)으로서, 과산화 수소, 수용액중에서 과산화 수소를 유리하는 무기의 과산화 수소계 화합물 등의 과산화 수소계의 화합물이나, 용도에 의해서는 차아염소산 나트륨 등의 염소계 화합물 등이 사용되고 있고, 최근에는, 간편하게 사용할 수 있는 점 등에서 과산화 수소 등의 과산화 수소계의 화합물이 주목되고 있다.

[0005] 그리고, 표백제 조성물, 세제 조성물 또는 제균·살균제 조성물에서는, 산화 반응 성분만으로는, 예를 들면 저온 조건하에서의 성능이 불충분한 것이 있다. 그래서, 예를 들면 산화 반응 성분과, 그 산화 반응을 촉진하는 특성을 갖는 유기 과산 전구체나 금속 착체 등의 산화 촉매를 병용한 것이 제안되어 있다(예를 들면 특허 문헌 1 내지 16 참조).

[0006] 특허 문헌 1 : 일본 특공평6-33431호 공보

[0007] 특허 문헌 2 : 일본 특공평6-70240호 공보

[0008] 특허 문헌 3 : 일본 특공평6-99719호 공보

[0009] 특허 문헌 4 : 일본 특개소52-155279호 공보

[0010] 특허 문헌 5 : 일본 특개평1-97267호 공보

- [0011] 특허 문헌 6 : 일본 특개평2-261547호 공보
- [0012] 특허 문헌 7 : 일본 특표평8-503247호 공보
- [0013] 특허 문헌 8 : 일본 특표평8-503248호 공보
- [0014] 특허 문헌 9 : 일본 특공평7-12437호 공보
- [0015] 특허 문헌 10 : 일본 특공평7-65074호 공보
- [0016] 특허 문헌 11 : 일본 특공평7-68543호 공보
- [0017] 특허 문헌 12 : 일본 특공평7-122076호 공보
- [0018] 특허 문헌 13 : 일본 특개평5-263098호 공보
- [0019] 특허 문헌 14 : 일본 특개평6-121933호 공보
- [0020] 특허 문헌 15 : 일본 특개평8-67687호 공보
- [0021] 특허 문헌 16 : 일본 미국 특허 제5021187호 명세서
- [0022] 특허 문헌 17 : 일본 특개2005-206835호 공보
- [0023] 특허 문헌 18 : 일본 특개2000-153285호 공보
- [0024] 특허 문헌 19 : 일본 특개2005-170797호 공보
- [0025] 비특허 문헌 1 : Nature, VOL. 369(1994) 637 내지 639 페이지

발명의 내용

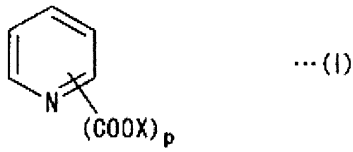
해결하려는 과제

- [0026] 그러나, 종래의 산화 촉매는 그 효과가 불충분하고, 또한, 산화 촉매를 표백성 조성물에 배합하면, 보존 안정시에 과산화 수소계 화합물의 분해를 촉진하여 품질을 열화시키거나, 촉매 자신의 착색에 의해 제품의 미관을 해치는 등의 문제가 있어서, 더욱 새로운 산화 촉매, 및 표백성 조성물이 요구되고 있다.
- [0027] 따라서 본 발명에서는 새로운 산화 촉매, 및 이것을 사용한 표백성 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0028] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 행한 결과, 특정한 킬레이트제와 구리 및/또는 망간 화합물을 함유하는 산화 촉매가 높은 산화 촉진 효과를 발휘하고, 또한 바인더 화합물을 사용하여 조립물로 함으로써, 표백성 조성물 그 중에서도 과산화 수소계 화합물이나 촉매 자체의 우수한 보존 안정성을 얻을 수 있고, 또한 표백 활성화제를 조합함으로써 표백 효과를 얻을 수 있음과 함께, 폭넓은 종류의 세균에 대한 살균·제균 효과를 발견하여, 본 발명을 완성시키는데 이르렀다.
- [0029] 본 발명에서는 이하의 수단을 제공한다.
- [0030] [1] (a) 배위좌가 5 이하의 킬레이트제 및/또는 해당 킬레이트제로부터 생긴 음이온과, (b) 구리 및/또는 망간 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 표백용 산화 촉매.
- [0031] [2] 상기 (a)가 하기 일반식(I) 내지 (III)의 어느 하나의 구조로 나타나는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 표백용 산화 촉매.

화학식 1

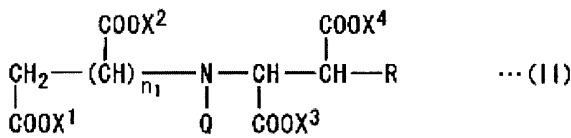


[0032]

[0033]

(식중, X는 수소 원자, 알칼리 금속, 또는 알칼리토류 금속을 나타낸다. p는 1 또는 2의 정수를 나타내고, p가 2인 경우, X는 동일한 것이라도, 다른 것이라도 좋다)

화학식 2

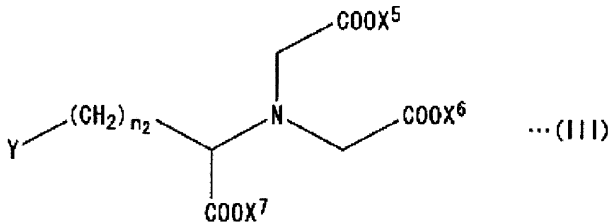


[0034]

[0035]

(식중, X¹ 내지 X⁴는 동일하여도 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 카티온성 암모늄기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타내고, Q는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, R은 수소 원자 또는 수산기를 나타내고, n₁은 0 또는 1이다)

화학식 3



[0036]

[0037]

(식중, Y는 알킬기, 카르복실기, 술폰기, 또는 아미노기, 수산기, 또는 수소 원자를 나타내고, X⁵ 내지 X⁷은 동일하여도 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 카티온성 암모늄기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타내고, n₂는 0부터 5의 정수를 나타낸다)

[0038]

[3] 상기 (a)가 상기 (b)보다도 몰비에 있어서, 1등량(等量) 이상인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2]에 기재된 표백용 산화 촉매.

[0039]

[4] [1] 내지 [3]의 어느 한 항에 기재된 표백용 산화 촉매와, (c) 바인더 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 산화 촉매 입자.

[0040]

[5] 상기 (a), (b) 및

[0041]

(c) 바인더 화합물

[0042]

(d) 물에 용해하여 과산화 수소를 발생하는 과산화 수소계 화합물

[0043]

을 함유하고, 적어도 (b) 및 (c)가 함께 조립 또는 성형된 조립물 또는 성형물로서 함유하는 것을 특징으로 하는 표백성 조성물.

[0044]

[6] 상기 (c)가 (c-1) 평균 분자량 2500 내지 10000인 폴리에틸렌글리콜 및 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드

의 블록 폴리머, 및/또는 (c-2) Griffin의 방법에 의해 구하여지는 HLB값이 16 이상인 비이온성 계면활성제로부터 선택되는 바인더 화합물인 것을 특징으로 하는 [4]에 기재된 표백성 조성물.

- [0045] [7] 상기 (c-1)가, 평균 분자량 7300 내지 9300의 폴리에틸렌글리콜 및 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 블록 폴리머인 것을 특징으로 하는 [5] 또는 [6]에 기재된 표백성 조성물.
- [0046] [8] 상기 (c-2)가, 에틸렌옥사이드 부가 몰수가 40 내지 80이고, Griffin의 방법에 의해 구하여지는 HLB값이 16 이상인 비이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 [5] 또는 [6]에 기재된 표백성 조성물.
- [0047] [9] (e) 하기 일반식(IV)으로 표시되는 표백 활성화제

화학식 4



- [0048]
- [0049] (R^1 : 탄소수 7 내지 18의 포화 또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 좋은 직쇄 알킬기 x : -H, -COOM 또는 $-SO_3M$ (M은 양이온))
- [0050] 를 또한 함유하는 [5] 내지 [8]에 기재된 표백성 조성물.
- [0051] [10] (f) 계면활성제를 또한 함유하는 [5] 내지 [9]에 기재된 표백성 조성물.

발명의 효과

- [0052] 본 발명에 의하면, 미량으로 과산화 수소계 화합물의 산화 효과를 촉진하고, 또한, 과산화 수소계 화합물의 분해 억제, 및 촉매 자신의 착색 억제 효과에 우수한 산화 촉매, 및 해당 산화 촉매를 함유하는 표백성 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하, 본 발명에 관해 상세히 설명한다.
- [0054] 여기서, 표백성 조성물이란 표백제 조성물과 표백 세제 조성물을 포함하는 것이고, 표백제 조성물이란, 주로 의류에 묻은 음식물의 얼룩오염이나 장기간 착용 후에 생기는 의류의 누래진 오염 등을 떨어뜨리거나 하기 위해, 통상 15분 내지 2시간 정도, 통이나 세탁조 등에 담구어 두거나, 세탁시에 세제와 함께 첨가하여 사용하는 것이다. 표백 세제 조성물이란, 주로 매일 착용함에 의해 의류에 부착하는 피지오염이나 거무스름해진 오염, 의류에 부착한 음식물의 경도의 얼룩오염 등을 떨어뜨리거나, 의류의 누렇게 됨을 방지하기 위해, 통상 세탁기에서 5 내지 15분간의 세탁에 사용하는 것을 말한다.
- [0055] 표백제 조성물과 표백 세제 조성물의 차이는, 표백력을 증시한 것이 표백제 조성물이고, 표백제 조성물보다는 표백력은 떨어지지만, 세정력을 증시한 것이 표백 세제 조성물이다. 따라서, 조성상의 차이는, 표백 성분(과산화 수소계 화합물, 표백용 산화 촉매 및/또는 표백 활성화제)의 함유량에 관해서는, 표백제 조성물의 쪽이 많고, 계면활성제의 함유량에 관해서는, 표백 세제 조성물의 쪽이 많이 되어 있는 것이다.
- [0056] <산화 촉매(A)>
- [0057] 본 발명의 산화 촉매(이하, 산화 촉매(A)라고 부른다)는, 예를 들면 표백성 조성물 등에 있어서, 표백 효과를 이루는 산화 반응 성분과 함께 사용됨에 의해, 산화 촉진 효과를 발휘하는 것으로서, (a) 배위좌가 5 이하의 킬레이트제 및/또는 해당 킬레이트제로부터 생긴 음이온(이하, (a)성분이라고 약칭한다)와, (b) 구리 및/또는 망간 화합물(이하, (b)성분이라고 약칭한다)를 함유하여 구성된다.
- [0058] 또한, 본 명세서에 있어서 「표백 효과」란, 예를 들면 홍차 등의 색소가 침착하여 형성된 물들을 없게하고, 또

는 제거할 수 있는 효과인 것을 말한다.

[0059] 본 발명의 산화 촉매(A)는, 적어도 상술한 (a)성분과, (b)성분을 포함하고 있으면 좋고, 이들을 포함하는 단순한 혼합물이라도 좋고, (a)성분이 배위자로서 배위하고, 착 형성한 착체라도 좋다. 또한, 이들이 혼재한 상태의 것이어도 좋다.

[0060] 「(a)성분」

[0061] 본 발명의 산화 촉매(A)를 구성하는 (a)성분은, 배위좌가 5 이하의 킬레이트제 및/또는 해당 킬레이트제로부터 생긴 음이온이고, 1개의 분자중에 금속에의 배위 가능한 배위좌를 5 이하 갖는 화합물이라면 특히 한정되는 것은 없고, 예를 들면 하기한 화합물을 들 수 있다.

[0062] 트리폴리인산염 등의 무기물 폴리인산염 화합물; 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산, 에탄-1,1-디포스폰산 또는 그들의 염 등의 포스폰산류; 수산, 호박산, 또는 그들의 염 등의 폴리카르본산류; 구연산, 사과산, 또는 그들의 염 등의 히드록시카르본산류; 이소세린디아세트산 또는 그들의 염 등의 아미노폴리카르본산류가 바람직하게 사용되고, 특히 이하에 나타내는 (I) 내지 (III)식으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다. (I)식으로 표시되는 화합물로서는, 2-피리딘카르본산이나, 2,6-피리딘디카르본산(디피콜린산) 또는 그들의 염, (II)식으로 표시되는 화합물은, 이미노디호박산이나 3-히드록시-2,2'-이미노디호박산 또는 그들의 염, (III)식으로 표시되는 화합물은, 니트릴로트리아세트산, 메틸글리신디아세트산, 디카르복시메틸글루타민산, L-아스파라긴산-N,N-2아세트산, 세린2아세트산 또는 그들의 염 등을 들 수 있고, 특히 이미노디호박산이 바람직하다.

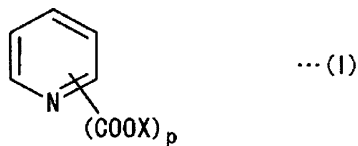
[0063] 염으로서, 나트륨염, 칼륨염 등의 알칼리 금속염이나, 모노에탄올아민염, 디에탄올아민염 등의 알칸올아민염 등을 들 수 있고, 나트륨염, 또는 칼륨염이 특히 바람직하다.

[0064] 본 발명의 산화 촉매(A)를 구성하는 (a)성분은, 배위좌가 5 이하의 킬레이트제 및/또는 해당 킬레이트제로부터 생긴 음이온이면 좋지만, 하기 일반식(I) 내지(III)의 어느 하나의 구조로 나타나는 화합물(이하, 화합물(B) 내지 (D)라고 한다)인 것이 바람직하다.

[0065] (화합물(B))

[0066] 화합물(B)은, 하기 일반식(I)으로 표시된다.

화학식 5



[0067]

[0068] 화합물(B)에 있어서, X는 수소 원자, 알칼리 금속, 또는 알칼리토류 금속을 나타낸다. 알칼리 금속으로서는 Na, K 등을 들 수 있다. 알칼리토류 금속으로서는 Ca(이 때 「-C(O)O-X는 -C(O)O-Ca_{1/2}」가 된다) 등을 들 수 있다.

[0069] X가 알칼리 금속이나 알칼리토류 금속인 경우를, 「-C(O)O-M」(M은 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속을 나타낸다)로 표시하는 것으로 하고, 화합물(B)을 물 등의 용매중에 투입하면, 「-C(O)O-M」중의 일부 또는 전부가 「-C(O)O-」와 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이온이 된다. 그리고, 「-C(O)O-」는 「천이금속 이온」과 착체를 형성한다. 그 때문에, X가 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속이라도, 본 발명을 구성하는 (a)성분으로서 이용할 수 있다. 그 중에서도 X는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0070] 또한, 화합물(B)에 있어서, 「-COOX」기의 수를 나타내는 p는 1 또는 2의 정수를 나타내고, 2인 것이 보다 바람직하다. p가 2인 경우, X는 동일한 것이어도, 서로 다른 것이어도 좋다.

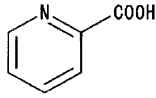
[0071] p가 1일 때, 「-COOX」기의 피리딘환(環)에의 결합 위치는 질소 원자에 대해 α 위치인 것이 바람직하다. p가 2일 때도, 적어도 하나의 「-COOX」기는 α 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 나머지의 「-COOX」기는 α 내지 γ 위치의 어느 하나에 결합하고 있어도 좋지만, 또한쪽의 α 위치에 붙어 있는 것이, 보다 바람직하다.

[0072] 화합물(B)의 구체예로서는, 하기 일반식(1), (2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 또한, 일반식(1),

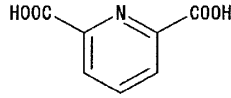
(2)에서는, 대표적인 예로서, X는 수소(H)로서 표기하고 있지만, 화합물(A)은 이 구조로 한정되는 것이 아니라, 목적에 응하여 적절히 선택할 수 있다.

화학식 6

(1)



(2)



[0073]

[0074]

또한, 화합물(B)와 같이 피리딘환을 갖는 구조의 (a)성분으로서, 일반식(I)에 있어서, 「-COOX」가 술포기(SO₃H), 아미노기(NH₂), 수산기(OH), 니트로기(NO₂), 카르복실기(COOH), 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기(C_nH_{2n+1}) 등으로 치환된 구조로 이루어지는 화합물이라도 좋다.

[0075]

알킬기는 직쇄상, 분기쇄상의 어느 쪽이라도 좋다. 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 18이다. 알킬기는, 그 수소 원자의 일부가 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 이 치환기로서는, 술포기, 아미노기, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0076]

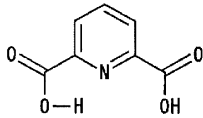
구체적인 예로서는, 하기 일반식(3) 내지 (10)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 본 발명은 이 구조로 한정되는 것이 아니라, 목적에 응하여 적절히 선택할 수 있다. 또한, 대표적인 예로서, X는 수소(H)로서 표기하고 있다.

[0077]

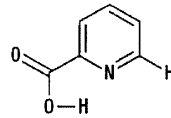
배위가 안정되고 표백 성능이 향상하는 점에서, 「-COOX」 기인 것이 바람직하다.

화학식 7

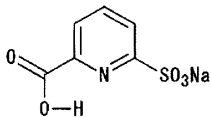
(3)



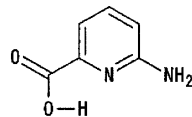
(4)



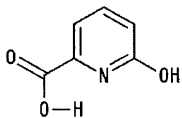
(5)



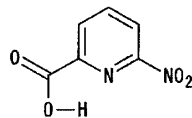
(6)



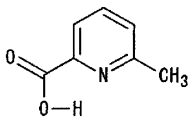
(7)



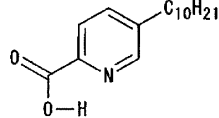
(8)



(9)



(10)



[0078]

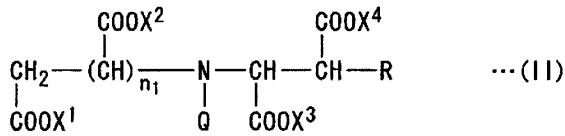
[0079]

(화합물(C))

[0080]

화합물(C)은, 하기 일반식(II)으로 표시된다.

화학식 8



[0081]

[0082]

화합물(C)에 있어서, X¹ 내지 X⁴는 동일하여도 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 카티온성 암모늄기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.

[0083]

X¹ 내지 X⁴가 상기한 것이면, 본 발명의 산화 촉매를 액상 혼합물 등의 형태로서 제조하는데 즘음하여, 이 화합물(C)을 수 등의 용매에 투입한 경우에, -COOX¹, -COOX², -COOX³, -COOX⁴가 전리하여, 각각 -COO⁻가 되고, 하기 일반식(11)으로 표시되는 음이온을 생성한다. 그리고, 이 음이온의 -COO⁻의 부분이 (b)성분의 구리 및/또는 망간 원소와 착 형성 가능해진다.

[0084]

바람직하게는, X¹ 내지 X⁴는 어느 것이나 나트륨 또는 칼륨이다. 또한, X¹ 내지 X⁴중의 1종 이상이 알칼리토류 금속(M)인 경우에는, 그 부분은 -COOM_{1/2}로 나타나게 된다.

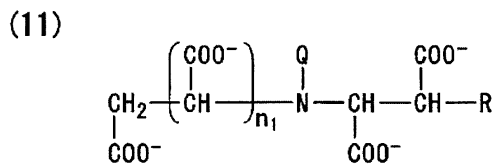
[0085]

또한, Q는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자이다. R은 수소 원자 또는 수산기를 나타내고, 바람직하게는 수산기이다.

[0086]

n₁은 0 또는 1의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1이다.

화학식 9

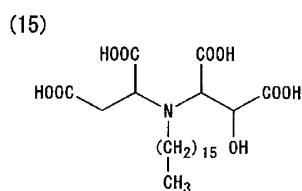
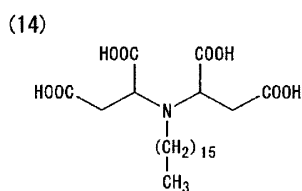
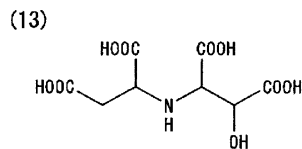
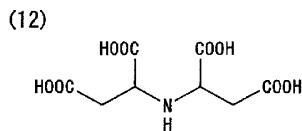


[0087]

[0088]

화합물(C)의 구체예로서는, 하기 일반식(12) 내지 (15)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들 일반식(12) 내지 (15)에서는, 대표적인 예로서, X¹ 내지 X⁴가 어느 것이나 수소(H)인 경우를 나타내고 있지만, 화합물(C)은 이들의 구조로 한정되는 것이 아니라, 목적에 응하여 적절히 선택할 수 있다.

화학식 10



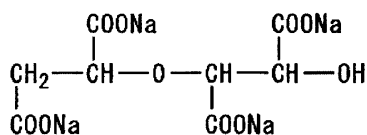
[0089]

[0090] 또한, 화합물(C)과 유사한 구조의 (a)성분으로서, 일반식(II)에서의 질소 원자(N)가, 산소 원자(O) 등으로 치환된 구조라도 좋지만, 것보다 높은 산화 촉진 효과를 얻을 수 있는 점에서 질소인 것이 바람직하다.

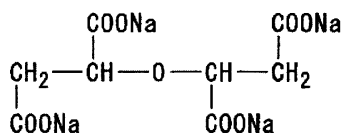
[0091] 구체적인 예로서는, 하기 일반식(16), (17)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 본 발명은 이 구조로 한정되는 것이 아니라, 목적에 응하여 적절히 선택할 수 있다. 또한, 대표적인 예로서, X¹ 내지 X⁴가 어느 것이나 나트륨인 경우를 나타내고 있다.

화학식 11

(16)



(17)



[0092]

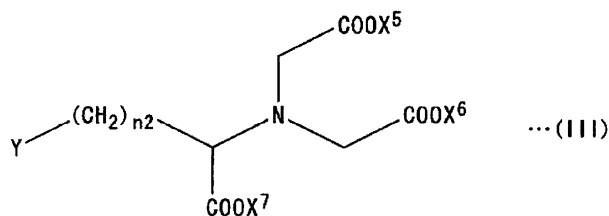
[0093] 또한, 화합물(C)에 있어서의 -COOX¹, -COOX², -COOX³, -COOX⁴가, 알킬기, 술포기, 또는 아미노기 등으로 치환된 구조라도 좋다.

[0094] 알킬기는 또한 치환기를 갖고 있는 알킬기라도 좋고, 직쇄상, 분기쇄상의 어느 쪽이라도 좋다. 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 18이다. 알킬기는, 그 수소 원자의 일부가 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 이 치환기로서는, 술포기, 아미노기, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있다. 배위가 안정되고 표백 성능이 향상하는 점에서, 카르복실기인 것이 가장 바람직하다.

[0095] (화합물(D))

[0096] 화합물(D)은, 하기 일반식(III)으로 표시된다.

화학식 12



[0097]

[0098] 또한, 화합물(D)에 있어서, Y는 알킬기, 카르복실기, 술포기, 아미노기, 또는 수소 원자를 나타내고, X⁵ 내지 X⁷는 동일하여도 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 카티온성 암모늄기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.

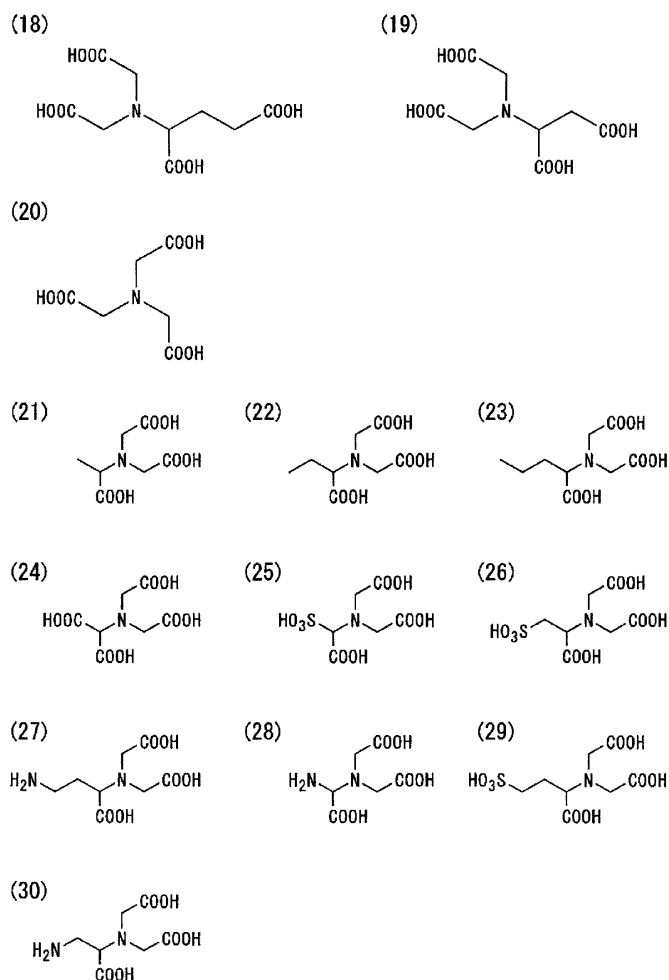
[0099] X^5 내지 X^7 가 상기한 것이면, 본 발명의 산화 촉매(A)를 액상 혼합물 등의 형태로 제조하는데 즘음하여, 이 혼합물(D)을 물 등의 용매에 투입한 경우에, $-COOX^5$, $-COOX^6$, $-COOX^7$ 가 전리하여, 각각 $-COO^-$ 가 되며, 음이온을 생성한다. 그리고, 이 음이온의 $-COO^-$ 의 부분이 (b)성분의 구리 및/또는 망간 원소와 착 형성 가능해진다.

[0100] 바람직하게는, X^5 내지 X^7 는 어느 것이나 나트륨 또는 칼륨이다. 또한, X^5 내지 X^7 중의 1종 이상이 알칼리토류 금속(M)인 경우에는, 그 부분은 $-COOM_{1/2}$ 로 나타나게 된다.

[0101] 또한, n_2 는 0부터 5의 정수를 나타내고, 바람직하게는, n_2 는 0부터 2이다.

[0102] 화합물(D)의 구체예로서는, 하기 일반식(18) 내지 (30)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들 일반식(18) 내지 (30)에서는, 대표적인 예로서, X^5 내지 X^7 가 어느 것이나 수소인 경우를 나타내고 있지만, 화합물(D)은 이들의 구조로 한정되는 것이 아니라, 목적에 응하여 적절히 선택할 수 있다.

화학식 13



[0103]

[0104] 또한, 화합물(D)에 있어서 $-COOX^5$, $-COOX^6$, $-COOX^7$ 가, 알킬기, 술포기, 또는 아미노기 등으로 치환된 구조라도 좋다.

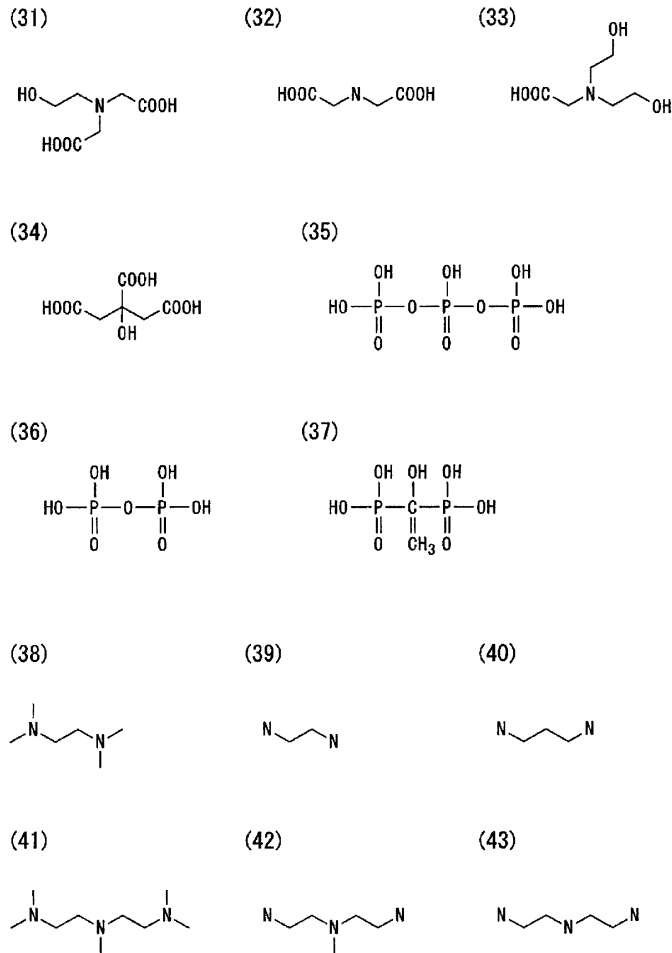
[0105] 알킬기는 또한 치환기를 갖고 있는 알킬기라도 좋고, 직쇄상, 분기쇄상의 어느 쪽이라도 좋다. 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 18이다. 알킬기는, 그 수소 원자의 일부가 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 이 치환기로서는, 술포기, 아미노기, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있다. 배위가 안정되고

표백 성능이 향상하는 점에서, 카르복실기인 것이 가장 바람직하다.

[0106]

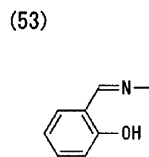
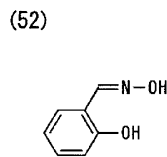
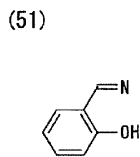
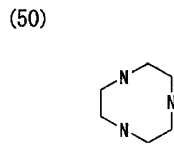
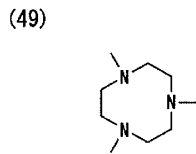
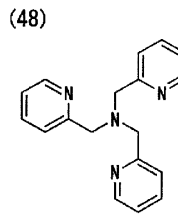
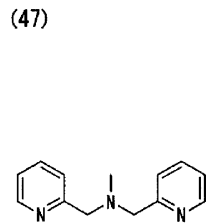
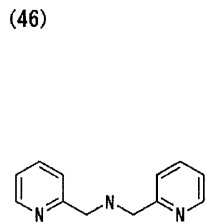
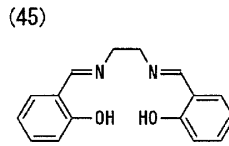
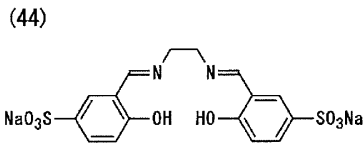
상기한 화합물 외에, 본 발명을 구성하는 (a)성분으로서는, 하기 일반식(31) 내지 (53)로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

화학식 14



[0107]

화학식 15



[0108]

[0109]

「(b)성분」

[0110]

본 발명의 산화 촉매(A)를 구성하는 (b)성분으로서는, 표백제 조성물이나 용매로서 물이 사용되는 것이 많기 때문, 물에 투입된 경우에 그들의 이온을 발생하는 것이 바람직하고, 수용성 금속염이 바람직하다. 수용성 금속염으로서는, 질산염, 황산염, 염화물, 아세트산염, 과염소산염, 시안화염, 염화 암모늄염, 주석산염 등을 들 수 있다.

[0111]

망간의 경우에는, 질산 망간, 황산 망간, 염화 망간, 아세트산 망간, 과염소산 망간 등이 바람직하고, 구리의 경우에는, 질산 구리, 황화 구리, 황산 구리, 염화 구리, 아세트산 구리, 시안화 구리, 염화 암모늄구리, 주석산 구리, 과염소산 구리 등이 바람직하다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0112]

(b)성분에 대한 (a)성분의 사용량은 1등량(等量) 이상이고, 2몰 등량 이상이 보다 바람직하고, 5몰 등량 이상이 더욱 바람직하다. (a)성분이 (b)성분에 대해 과잉한 쪽이 표백 효과, 및 과산화 수소계 화합물의 분해 억제에 있어서 바람직하다.

[0113]

<착체의 제조 방법>

[0114]

착체의 구체적인 제조 방법으로서, 우선, 용매중에, (b)성분과 배위자가 되는 (a)성분을 가하여 용해하고, 또한 필요에 응하여 알칼리제를 첨가하고, 바람직하게는 실온 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 25℃ 정도의 실온에서 교반하여, 이들을 반응시킨다(반응 공정). 교반 시간은, 바람직하게는 1분간 이상, 더욱 바람직하게는 1분 내지 5 시간, 보다 바람직하게는 10분간 정도이다. 반응 공정 종료 후, 곧바로 반응액으로부터 용매를 감압 제거하여, 반응 공정에서 생성한 고체상 착체와 부생염을 혼합물의 형태로 회수한다(회수 공정).

[0115]

이와 같은 제조 방법은, 제조 시간·착체 수율·간편성 등의 밸런스가 우수하고, 공업적인 제조에 있어서 유리

한 점에서 바람직하다. 또한, 회수 공정에서 얻어진 혼합물은, 부생염을 분리하는 일 없이, 그대로의 상태로 산화 촉매로서 사용할 수 있다. 단, 보다 고순도의 착체로서 산화 촉매를 얻을 필요가 있는 경우 등에는, 반응 공정에서 얻어진 반응액을 1시간 내지 1주간 냉암소에 정치하여, 생성한 침전 즉 고체상 착체를 여과 분리에 의해 얻는 회수 방법을 채용하여도 좋다.

- [0116] 또한, 이렇게 하여 얻어진 산화 촉매(A)에는, 또한 (a)성분 및/또는 (b)성분을 가하는 등으로, 구리 및/또는 망간의 양이나 배위자의 양을 적절히 조정하고 나서 사용하여도 좋다.
- [0117] 착체를 제조할 때에 사용하는 용매로서는 극성 용매가 바람직하고, 실온에서 (a)성분을 용해시킬 수 있고, 나아가서는, 200℃ 이하에서 감압 제거 가능한 것이 바람직하다. 구체적인 예로서는, 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 아세토니트릴, 아세톤, 디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 이상을 사용할 수 있지만, 가격, 안전성, 제거하기 용이함 등에서는, 물, 에탄올, 메탄올중의 1종 이상이 바람직하고, 특히 물이 바람직하다.
- [0118] 알칼리제로서는, 트리에틸아민, 수산화 나트륨, 탄산 나트륨 등을 사용할 수 있다.
- [0119] 또한, (b)성분으로서, 용매에 용해하여 구리 및/또는 망간 이온을 발생하는 것이 바람직하고, 앞서 예시한 각종 수용성 금속염 외에, 사용하는 용매에 가용한 다른 염(예를 들면, 유기 용매 가용성염 등)이나, 과망간산 칼륨 등을 사용할 수도 있다. 용매로서는, 상술한 바와 같이, 바람직하게는 물이 사용되기 때문에, (b)성분으로서 는 수용성 금속염을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0120] 여기서 형성되는 착체 구조로서는, 특히 제한은 없고, 구리 및/또는 망간 원자 하나당의 배위자의 수는 1개라도 복수개라도 좋고, 하나의 착체를 구성하는 구리 및/또는 망간 원자도 1개라도 복수개라도 좋다. 즉, 착체는 단핵, 복핵, 또는 클러스터라도 좋다. 또한, 다핵의 착체일 때에는, 이것에 포함된 천이금속은 구리 및/또는 망간 원소 1종만이라도 좋고, 예를 들면 구리와 망간이 혼재한 경우 등과 같이, 복수종이라도 좋다. 또한, 다핵의 착체인 경우에는, 산소, 유황, 할로겐 원자 등 등의 가교종에 의해 가교되어 있어도 좋다.
- [0121] 또한, 이와 같은 착체로서는, 구리 및/또는 망간에 대해 (a)성분으로부터 생긴 음이온이 적어도 하나 배위하고 있으면, 산화 촉매(A)의 실제의 사용시에 있어서 다른 배위자가 다시 배위하고 있어도 좋다. 이와 같은 다른 배위자로서는, 표백용 조성물을 제조할 때에 사용되는 후술하는 임의 성분중의 각종 관능기나 원자(예를 들면, 수산기, 페놀성 수산기, 아미노기, 카르복산기, 티올기, 할로겐 원자 등), 용매의 물 등을 들 수 있다.
- [0122] 구리 및/또는 망간과 (a)성분으로 이루어지는 배위자를 반응시킨 후에, 미반응의 배위자가 잔존하는 경우는, 반드시 이것을 제거할 필요는 없고, 그대로 사용하여도 좋다.
- [0123] 이상 설명한 산화 촉매(A)에 의하면, 산화 촉진 효과에 우수하고, 미량으로 높은 표백 효과를 발휘하고, 또한, 과산화 수소계 화합물의 분해 억제 효과에 우수하다. 또한, 이 산화 촉매(A)는, 특히 비교적 저온 조건하에서도 높은 효과를 발휘하기 때문에, 사용 조건을 선택하지 않고서 사용할 수 있음과 함께, 상술한 바와 같이 착체를 형성한 상태에서의 안정성도 양호하다.
- [0124] 「(c)성분 : 바인더 화합물」
- [0125] 본 발명에 있어서, (c)성분은, 저장시의 보존 안정성의 점에서, (b)성분과 함께 조립물 또는 성형물로서 배합된다.
- [0126] 본 발명에서의 (c)성분으로서, 폴리에틸렌글리콜이나 탄소수 12 내지 20의 포화 지방산이나 중량평균 분자량 1000 내지 100000 폴리아크릴산이나 아크릴산과 말레인산의 공중합체나 그들의 염으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 탄소수 12 내지 20의 폴리옥시알킬렌알킬에테르를 사용할 수도 있다.
- [0127] 폴리에틸렌글리콜로서는 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜 1000 내지 20000(평균 분자량 500 내지 25000)이고, 보다 바람직하게는 평균 분자량 2600 내지 9300, 특히 바람직하게는 평균 분자량 7300 내지 9300의 것이 양호하다. 또한, 탄소수 12 내지 20의 포화 지방산으로서, 바람직하게는 탄소수 14 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 14 내지 18의 포화 지방산이고, 탄소수 12 내지 20의 폴리옥시알킬렌알킬에테르로서는, 바람직하게는 에틸렌옥사이드 부가 몰수가 10 내지 50이다. 또한, 본 발명에서의 폴리에틸렌글리콜의 평균 분자량은, 화장품 원료 기준(제 2판 주해) 기재의 평균 분자량을 나타낸다. 또한, 폴리아크릴산이나 그 염의 중량평균 분자량은, 폴리에틸렌글리콜을 표준물질로 하는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 측정치이다.
- [0128] 또한, 그 조립물에는 세탁욕중에서의 용해성을 개선하는 등 때문에, 올레핀술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬황

산 에스테르염 또는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 에스테르염 또는 이들의 혼합물 등의 계면활성제와 병용하여도 좋고, 조립물중에서의 함유량으로서는, 0 내지 50질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 40질량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30질량%이다.

- [0129] 폴리옥시알킬렌알킬에테르로서는, 알킬기의 탄소수는 10 내지 20이 바람직하고, 보다 바람직하게는 에틸렌옥사이드(이하, EO라고 약칭한다) 및/또는 프로필렌옥사이드(이하, PO라고 약칭한다)의 부가체이다. 평균 부가 몰수는, EO, PO, 또는 EO와 PO의 혼합의 어느 경우든, 합계로 바람직하게는 4 내지 20, 보다 바람직하게는 5 내지 15이고, EO/PO의 몰비는, 바람직하게는 5/0 내지 1/5, 보다 바람직하게는 5/0 내지 1/2이다.
- [0130] 올레핀술폰산염으로서, 알킬기의 탄소수가 14 내지 18인 α -올레핀술폰산의 나트륨 또는 칼륨염이 바람직하다.
- [0131] 알킬벤젠술폰산염으로서, 알킬기의 탄소수가 10 내지 14인 직쇄 알킬벤젠술폰산의 나트륨 또는 칼륨염이 바람직하다.
- [0132] 또한, 알킬황산 에스테르염으로서, 알킬기의 탄소수가 10 내지 18이고, 게다가 나트륨염 등의 알칼리 금속염이 바람직하고, 특히 라우릴황산 에스테르나트륨 또는 미리스틸황산 에스테르나트륨이 바람직하다.
- [0133] 또한, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 에스테르염으로서, 탄소수 10 내지 18의 알킬기를 갖는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 에스테르염이 바람직하고, 또한 나트륨염이 양호하다. 여기서 옥시에틸렌기의 평균 중합도(이하, 평균 중합도를 POE로 나타낸다)는 1 내지 10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 5이고, 특히 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르황산 에스테르나트륨(POE=2 내지 5), 폴리옥시에틸렌 미리스틸 에테르황산 에스테르나트륨(POE=2 내지 5)이 바람직하다.
- [0134] 본 발명에서는, 상기 구리 및/또는 망간 화합물의 조립물을 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 또한, (c)성분은, 미리 용해하여 첨가함으로써 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 이 때 (c)성분을 용해시키는 온도는 40 내지 100℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 50 내지 90℃이다. 이들은 균일하게 될 때까지 교반 혼합한 후, 통상의 조립기에 의해 제제화(製劑化)한다.
- [0135] 바람직한 조립법으로서, 압출 조립을 들 수 있고, 평균 입경이 100 내지 1200 μm 의 조립물로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300 내지 1000 μm 이다. 또한, 그 밖의 조립법으로서, 브리켓기에 의한 정제 형상으로 하는 것도 바람직한 조립법으로서 들 수 있다.
- [0136] 여기서, 평균 입경은, 후술하는 체를 이용하여 입도 분포를 구하고, 그 입도 분포로부터 산출하는 등의 방법에 의해 확인할 수 있다.
- [0137] 또한, 구리 및/또는 망간 화합물의 조립물에는, (c)성분이나 계면활성제에 더하여, 필름 형성성 중합체, 제오라이트 등과 혼합하여 조립물로서 배합할 수도 있다. 조립물에 계면활성제 등을 함유하는 경우는, (c)성분의 함유량으로부터 계면활성제의 함유량을 빼어서 조정하면 좋다.
- [0138] 본 발명에서의 (c)성분의 함유량은, 특히 제한되는 것이 아니지만, 표백제 조성물이라면, 조성물중에 0.1 내지 5질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3 내지 5질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 과산화 수소계 화합물의 안정성이나 의류에 대한 데미지 억제 효과가 높아지지 않는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 조립 또는 성형한 효과를 얻을 수가 없는 경우나, 조립 또는 성형이 곤란한 경우가 있다. 표백 세제 조성물이라면, 조성물중에 0.01 내지 3질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 과산화 수소계 화합물의 안정성이나 의류에 대한 데미지 억제 효과가 높아지지 않는 경우가 있는 동시에, 충분한 계면활성제의 함유량을 확보할 수가 없어서 충분한 세정 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 조립 또는 성형한 효과를 얻을 수가 없는 경우나, 조립 또는 성형이 곤란한 경우가 있다.
- [0139] 본 발명에 있어서, (a)성분을 포함하지 않고, (b)성분 및 (c)성분을 함께 조립물중 또는 성형물로 하는 경우는, (b)성분/(c)성분의 조립물 또는 성형물중의 함유량은, 과산화 수소계 화합물의 안정성이나 의류에 대한 데미지의 점에서, 0.05 내지 3질량%/1 내지 99.95질량%가 바람직하고, 0.1 내지 1질량%/1 내지 99.9질량%가 보다 바람직하다.
- [0140] 본 발명에 있어서, (a)성분을 포함하지 않고, (b)성분 및 (c)성분을 함께 조립물 또는 성형물로 하는 경우, 표백성 조성물중에서의 조립물 또는 성형물의 배합량은, 특히 제한되는 것이 아니다.
- [0141] 표백제 조성물이라면, 조성물중에 1 내지 5질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 5질량%이다. 상기 범

위를 초과하여도 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과가 높아지지 않는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다.

[0142] 표백 세제 조성물이라면, 조성물중에 0.5 내지 3질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 3질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과가 높아지지 않는 경우가 있는 동시에, 의류에 대한 데미지가 생기는 경우나, 충분한 계면활성제의 함유량을 확보할 수가 없어서 충분한 세정 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다.

[0143] 또한, (b)성분에 의한 의류의 손상이나 퇴색의 억제, 보존 안정성에 있어서 과산화 수소계 화합물의 분해 억제를 보다 향상시키는데는, (a)성분과 (b)성분을 될 수 있는 한 가깝게 존재하면 보다 효과적이다. 그 방법으로서, (a)성분, (b)성분 및 (c)성분을 포함하는 조립물, 또는 (a)성분과 (b)성분을 착체화시킨 후 (c)성분으로 조립시키는 방법, 또는 (b)성분과 (d)성분을 포함하는 조립물 또는 성형물을 미리 조제한 후, (a)성분 또는 (a)성분에 적절히 가한 성분으로 피복하는 등의 방법을 들 수 있다. 이 중에서 조제가 간편함과 제조 비용을 함께 생각하면, (a)성분, (b)성분 및 (c)성분을 포함하는 조립물 또는 성형물로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0144] 또한, (b)성분의 용해성을 향상시키고, 효율적으로 높은 살균·제균 효과를 발휘시키기 위해, (b)성분 및 (c)성분을 물이나 용제에 용해, 분산시킨 후, 분무하여 조립하여도 좋다.

[0145] 조립물 또는 성형물을 조제하는 경우, 조제의 간편함과 제조 비용에 더하여, 의류의 손상이나 퇴색의 억제, 저장시에 있어서의 과산화 수소계 화합물의 분해 억제, 및 촉매 자신의 착색을 고려하면, (c)성분으로서 폴리에틸렌글리콜 6000과(a)성분 및 (b)성분의 조합이 바람직하다.

[0146] 또한, 제조성을 향상시키기 위해, 조립물 또는 성형물중에 황산 나트륨이나 탄산 나트륨의 무기물이나, 구연산 나트륨 등의 유기산염을 첨가하여도 좋다.

[0147] 조립물의 제조 방법은, 특히 제한되지 않지만, 조립 방법의 예로서는, (c)성분과 함께 (a)성분이나 (b)성분, 또는 구리 착체, 필요에 응하여 계면활성제나 무기염 등을 혼련기, 압출기를 이용하여, 직경 1mm 정도의 누들형상으로 압출하거나, 드럼 플레이커로 성형한 후, 분쇄기로 분쇄하는 방법이나 용융한 (c)성분에 (a)성분이나 (b)성분, 필요에 응하여 후술하는 (f)성분이나 무기염 등을 용해, 분산시키고, 믹서중에서 냉각, 고화시켜서, 괴상물을 조제 후, 분쇄 조립하여 조립물을 제작하는 방법을 들 수 있다. 또한, 교반 조립기, 용기회전형 조립기 또는 유동상 조립기 등을 이용하여, (a)성분, (b)성분, (f)성분이나 무기염 등을 혼합한 후, (c)성분을 첨가하여 조립하는 방법도 들 수 있다.

[0148] 조립물의 입경은, 특히 제한되지 않지만, 용해성, 안정성 등을 고려하면, 평균 입경이 100 내지 1200 μ m, 특히 300 내지 1000 μ m이 바람직하다. 이 범위 미만에서는 저장시의 과산화 수소계 화합물의 안정성에 악영향이 나오는 경우가 있고, 또한 이 범위를 초과하면 용해성이 나쁘고, 충분한 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다. 여기서 평균 입경은, 후술하는 체를 이용하여 입도 분포를 구하고, 그 입도 분포로부터 산출하는 등의 방법에 의해 확인할 수 있다.

[0149] 성형물의 제조 방법은, 예를 들면, (a)성분, (b)성분, (c)성분, 또는 구리 또는 망간 착체와 (c)성분, 필요에 응하여 (f)성분이나 무기염 등을 혼합기나 혼련기 등으로 혼합, 혼련한 후, 압출 성형기를 이용하여, 다공 다이어나 스크린을 통하여 압출하고, 절단하여, 펠릿형상의 성형물이라고 하는 방법을 들 수 있다.

[0150] 또한, (a)성분, (b)성분, (c)성분, 필요에 응하여 계면활성제, 무기화합물 등을 혼합 후, 타정기나 브리케팅기로 압축 성형하고, 필요에 응하여, 또한 분쇄기로 분쇄하여 크기를 조정하는 방법도 사용할 수 있다. 이 밖에, 표백제 조성물 또는 표백 세제 조성물이 태블릿형인 경우에는, (a)성분, (b)성분, (c)성분이나 필요에 응하여 다른 성분의 혼합물을 미리 조제하고, 해당 혼합물과 표백제 조성물 또는 표백 세제 조성물중의 나머지 성분을 타정기(절구)에 공급하여, 압축 성형하고, 표백제 조성물 또는 표백 세제 조성물을 조제하여도 좋다.

[0151] 본 발명에 있어서, (a)성분, (b)성분, (c)성분을 함께 조립물 또는 성형물로 하는 경우는, (a)성분/(b)성분/(c)성분의 조립물 또는 성형물중의 각각의 함유량은, 1 내지 50질량%/0.5 내지 10질량%/20 내지 98.5질량%가 바람직하고, 25 내지 45질량%/1 내지 5질량%/30 내지 74질량%가 보다 바람직하다. (a)성분은, 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과나 보존 안정성, 의류에 대한 손상이나 퇴색, 촉매 자신의 착색의 점에서 상기 범위가 바람직하고, (b)성분은 보존 안정성, 의류에 대한 손상이나 퇴색의 점에서 상기 범위가 바람직하고, (c)성분은 보존 안정성, 제조성이나 형상 유지, 용해성의 점에서 상기 범위가 바람직하다.

- [0152] 본 발명에 있어서, (a)성분, (b)성분을 구리 또는 망간 착체로 하여 (c)성분과 함께 조립 또는 성형물로 하는 경우의 착체/(c)성분의 조립물중의 함유량은 2 내지 60질량%/30 내지 98질량%가 바람직하고, 20 내지 40질량%/30 내지 80질량%가 더욱 바람직하다.
- [0153] 본 발명에 있어서, (a)성분, (b)성분 및 (c)성분을 함께 조립물 또는 성형물로 하는 경우, 또는 (a)성분과 (b)성분을 구리 또는 망간 착체로 하고 나서 (c)성분과 함께 조립물 또는 성형물로 하는 경우의 표백성 조성물중의 배합량은, 특히 제한되는 것이 아니다.
- [0154] 표백제 조성물이라면, 조성물중에 0.5 내지 5질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 5질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 살균·제균 효과가 높아지지 않는 경우가 있음과 함께 과산화 수소계 화합물의 안정성이나 의류에의 데미지의 점에서 바람직하지 않는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 살균·제균 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다.
- [0155] 표백 세제 조성물이라면, 조성물중에 0.1질량% 내지 3질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3 내지 2질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과가 높아지지 않는 경우가 있는 동시에, 의류에 대한 데미지가 생기거나, 그램 양성균에 대한 효과가 저하되거나 하는 경우나, 충분한 계면활성제의 함유량을 확보할 수가 없어서 충분한 세정 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다.
- [0156] 또한, 의류의 손상이나 퇴색 방지 효과를 높이는 목적을 위해, 4-메톡시페놀 등의 래디칼 트랩제를 함유하는 경우는, 조립물 또는 성형물중 1질량% 이상 10질량% 미만 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 5질량%이다. 또한, 압출 조립법으로 조립물이나 성형물을 조제하는 경우에는, 점도 조절을 행하고, 제조성을 향상하기 위해, 구연산 나트륨, 황산 나트륨, 탄산 나트륨 등의 유기 또는 무기염을 함유하는 경우나, 분쇄 조제로서 A형 제오라이트 등의 알루미늄규산염을 함유하는 경우는, 조립물 또는 성형물중 3 내지 50질량% 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 40질량%이다. 래디칼 트랩제나 유기 또는 무기염을 함유하는 경우는, 다른 성분을 함유하는 경우와 마찬가지로, (c)성분의 함유량으로부터 래디칼 트랩제나 유기 또는 무기염의 함유량을 빼어서 조정하면 좋다.
- [0157] 그 밖에 미관을 부여하는 목적을 위해, 안료나 염료를 함유하는 경우도 마찬가지로, (c)성분의 함유량으로부터 안료나 염료의 함유량을 빼어서 조정하면 좋다.
- [0158] 이들 (b)성분 및 (c)성분을 함유하는 조립물 또는 성형물중에서도, 과산화 수소계 화합물의 안정성이나 의류에 대한 데미지, 조제의 간편함, 제조 비용 등의 점에서, 착체화하지 않고 (a)성분과 (b)성분, (c)성분을 포함하는 조립물 또는 성형물로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0159] 이상 설명한 (a)성분, (b)성분, (c)성분을 조합함에 의해, 미량으로 높은 표백 효과, 세정 효과, 제균·살균 효과를 발휘하고, 또한 적어도 (b)성분을 (c)성분과 함께 조립 또는 성형하고, 조립물 또는 성형물로서 배합함에 의해 과산화 수소계 화합물의 분해 억제 효과에 우수하다. 또한, 이 표백성 조성물은, 특히 비교적 저온 조건하에서도 높은 효과를 발휘하기 때문에, 사용 조건을 선택하지 않고서 사용할 수 있다.
- [0160] 「(d)성분 : 물에 용해하여 과산화 수소를 발생하는 과산화 수소계 화합물」
- [0161] 본 발명의 (d)성분은, 물에 용해하여 과산화 수소를 발생하는 과산화 수소계 화합물이다. (d)성분의 구체예로서는, 과탄산 나트륨, 과붕산 나트륨, 과붕산 나트륨·3수화물 등을 들 수 있고, 사용시의 용해성이나 저장시의 안정성의 점에서, 과탄산 나트륨을 사용하는 것이 바람직하다. 과탄산 나트륨은, 또한 저장시의 안정성을 개선하기 위해, 피복 과탄산 나트륨이 보다 바람직하다. 특히, 규산 및/또는 규산염과 붕산 및/또는 붕산염으로 피복된 것이나, LAS 등의 계면활성제와 무기화합물을 조합시켜서 피복된 것이 바람직하다.
- [0162] 구체적으로는, 일본 특허 제 2918991호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같이, 규산 및/또는 규산 알칼리 금속염 수용액과 붕산 및/또는 붕산 알칼리 금속염 수용액 등을 분무하여 피복한 것이나, 일본 특허 제 2871298호 공보 등의 방향족 탄화 수소 술폰산, 및/또는 평균 입경이 10 내지 500 μ m인 규산 알칼리염, 탄산염, 중탄산염 및 황산염으로 피복한 것, 파라핀이나 왁스 등의 수불용성 유기 화합물로 피복한 것 등을 사용하는 것이나, 비위험물화를 위해 탄산 나트륨이나 탄산 수소나트륨 등 여러가지의 무기물 등과 분체 블렌드하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0163] 또한 계면활성제의 배합 등에 의해 조성물중의 수분이 많은 조성물, 특히 표백 세제 조성물의 경우에는, 과탄산 나트륨에 규산 및 붕산 나트륨으로 코팅한 피복 과산화 수소계 화합물, 방향족 탄화 수소 술폰산 및 규산 알칼

리염, 탄산염, 중탄산염 및 황산염으로 피복한 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이들 과산화 수소계 화합물은 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

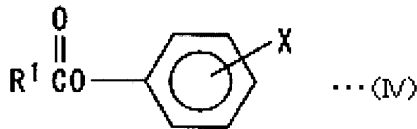
[0164] 피복 과탄산 나트륨의 제법은, 일본 특개소59-196399호 공보, USP4526698호(어느 것이나 과탄산 나트륨을 봉산염으로 피복) 외에, 일본 특개평4-31498호 공보, 일본 특개평6-40709호 공보, 일본 특개평7-118003호 공보, 일본 특허 제2871298호 공보에 게재되어 있는 방법도 들 수 있다. 무기 과산화 수소계 화합물의 평균 입경은 200 내지 1000 μm 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 내지 1000 μm 이다. 용해성 및 안정성의 양쪽을 충족시키기 위해, 입경 125 μm 미만의 입자 및 1400 μm 을 초과하는 입자는, (d)성분 중에 10질량% 이하인 것이 바람직하다. 여기서 평균 입경은, 후술하는 체를 이용하여 입도 분포를 구하고, 그 입도 분포로부터 산출하는 등의 방법에 의해 확인할 수 있다. 또한, 표백 세제 조성물에서는 과산화 수소계 화합물의 안정성을 고려하면, 수분이 2질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0165] 본 발명에서의 (d)성분의 함유량은, 특히 제한되는 것이 아니지만, 표백제 조성물이라면, 조성물중에 20 내지 90질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 내지 90질량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 90질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 살균·제균 효과나 의류에 묻은 얼룩오염, 장기간 착용 후에 생긴 의류의 누래짐 오염에 대해 표백 효과가 높아지지 않는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 살균·제균 효과나 완고한 얼룩오염에 대해 충분한 표백 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다. 표백 세제 조성물이라면, 조성물 중에 1 내지 20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 20질량%이다. 상기 범위 이상에서는 살균·제균 효과나, 경도의 얼룩오염에 대한 표백 효과나 의류의 누래짐 방지 효과가 이 이상 높아지지 않는 경우가 있는 동시에, 충분한 계면활성제의 함유량을 확보할 수가 없어서 충분한 세정 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다. 또한, 상기 범위 미만에서는, 표백 세제 조성물로서는 살균·제균 효과나 표백 효과가 충분하지 않은 경우가 있다.

[0166] 「(e)성분 : 표백 활성화제」

[0167] 본 발명에서의 표백 활성화제는 하기 일반식(IV)으로 표시되는 표백 활성화제이다.

화학식 16



[0168]

[0169] (R1 : 탄소수 7 내지 18의 포화 또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 좋은 직쇄 알킬기 X : -H, -COOM 또는 -SO₃M(M은 양이온))

[0170] 본 발명에 있어서, (a)성분, (b)성분, (d)성분에 더하여 또한 (e)성분, 즉 상기 일반식(IV)으로 표시되는 표백 활성화제를 병용함으로써, 그램 음성균, 그램 양성균에 대한 살균·제균 효과를 발현하는 것이 가능해지고, 폭 넓은 세균에 대한 높은 효과를 기대할 수 있다. 종래로부터 표백 활성화제에 의한 황색 포도구균 등의 그램 양성균에 대한 살균·제균 효과는 알려져 있지만, (d)성분의 존재하에 있어서 (b)성분과 같은 천연금속염과 병용하면 그 효과가 저하된다는 문제가 있지만, 본 발명의 특정한 (a)성분과 조합함으로써, 그램 음성균, 그램 양성균의 양 균에 효과가 발현하는 것을 발견하였다.

[0171] 본 발명에 사용되는 (e)성분은 유기 과산 전구체이고, 과산화 수소계 화합물에 의해 유기 과산을 발생하는 화합물이다. (e)성분의 구체예로서는, 옥타노일옥시벤젠술포산 나트륨, 노나노일옥시벤젠술포산 나트륨, 데카노일옥시벤젠술포산 나트륨, 운데카노일옥시벤젠술포산 나트륨, 도데카노일옥시벤젠술포산 나트륨, 옥타노일옥시안식향산, 노나노일옥시안식향산, 데카노일옥시안식향산, 운데카노일옥시안식향산, 도데카노일옥시안식향산, 옥타노일옥시벤젠, 노나노일옥시벤젠, 데카노일옥시벤젠, 운데카노일옥시벤젠, 도데카노일옥시벤젠 등을 들 수 있다.

[0172] 이들의 표백 활성화제중에서도, 살균 제균 효과의 점에서는, C9 내지 C12의 유기 과산을 생성하는 데카노일옥시안식향산, 도데카노일옥시벤젠술포산 나트륨, 노나노일옥시벤젠술포산 나트륨 등이 바람직하고, 의류의 퇴색에 주는 영향의 점에서는, 4-데카노일옥시안식향산, 4-도데카노일옥시벤젠술포산 나트륨이 바람직하다.

[0173] 본 발명에 있어서, (e)성분은, 저장시의 보존 안정성의 점에서, 조립물 또는 성형물로서 배합되는 것이 바람직하다. 조립물 또는 성형물중에서의 표백 활성화제의 함유량은, 바람직하게는 30 내지 95질량%, 보다 바람직하게

는 50 내지 90질량%이다. 함유량이 이 범위 외에서는 조립한 효과가 충분히 얻어지기 어렵게 되는 경우가 있다.

[0174] 이들은 폴리에틸렌글리콜이나, 탄소수 12 내지 20의 포화 지방산이나, 중량평균 분자량 1000 내지 1000000의 폴리아크릴산이나, 그 염으로부터 선택되는 바인더 화합물을 사용하여 조립물 또는 성형물로 하는 것이 바람직하다.

[0175] 폴리에틸렌글리콜로서는, 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜 1000 내지 20000(평균 분자량 500 내지 25000)이고, 보다 바람직하게는 평균 분자량 2600 내지 9300, 더욱 바람직하게는 평균 분자량 7300 내지 9300의 것이다.

[0176] 또한, 탄소수 12 내지 20의 포화 지방산으로서, 바람직하게는 탄소수 14 내지 20이고, 보다 바람직하게는 탄소수 14 내지 18의 포화 지방산이다.

[0177] 또한, 본 발명에서의 폴리에틸렌글리콜의 평균 분자량은, 화장품 원료 기준(제 2판 주해) 기재의 평균 분자량을 나타낸다. 또한, 폴리아크릴산이나 그 염의 중량평균 분자량은, 폴리에틸렌글리콜을 표준물질로 하는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 측정치이다. 이와 같은 바인더 물질은 조립물중에 0.5 내지 30질량%, 바람직하게는 1 내지 20질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20질량% 사용한다.

[0178] 또한, 그 조립물에는 표백 활성화제의 세탁욕중에서의 용해성을 개선하기 위해, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 올레핀술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬황산 에스테르염, 또는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 에스테르염, 또는 이들의 혼합물 등의 계면활성제와 병용하는 것이 바람직하고, 조립물중의 함유량은, 바람직하게는 0 내지 50질량%, 보다 바람직하게는 3 내지 40질량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30질량%이다.

[0179] 폴리옥시알킬렌알킬에테르로서는, 알킬기의 탄소수는 10 내지 15가 바람직하고, 바람직하게는 에틸렌옥사이드(이하, E0라고 약칭한다) 및/또는 프로필렌옥사이드(이하, P0라고 약칭한다)의 부가체이다. 평균 부가 물수는, E0, P0, 또는 E0와 P0의 혼합의 어느 경우도, 합계로 바람직하게는 4 내지 30, 보다 바람직하게는 5 내지 15이고, E0/P0의 물비는, 바람직하게는 5/0 내지 1/5, 보다 바람직하게는 5/0 내지 1/2이다.

[0180] 올레핀술폰산염으로서, 알킬기의 탄소수가 14 내지 18인 α -올레핀술폰산의 나트륨염 또는 칼륨염이 바람직하다. 알킬벤젠술폰산염으로서, 알킬기의 탄소수가 10 내지 14인 직쇄 알킬벤젠술폰산의 나트륨염 또는 칼륨염이 바람직하다. 또한, 알킬황산 에스테르염으로서, 알킬기의 탄소수가 10 내지 18인 것이 바람직하고, 나트륨염 등의 알칼리 금속염이 보다 바람직하고, 라우릴황산 에스테르나트륨 또는 미리스틸황산 에스테르나트륨이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 에스테르염으로서, 탄소수 10 내지 18의 알킬기를 갖는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 에스테르염이 바람직하고, 보다 바람직하게는 나트륨염이다. 여기서 옥시에틸렌기의 평균 중합도(이하, 평균 중합도를 POE로 나타낸다)는 1 내지 10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 5가 양호하고, 더욱 바람직하게는 폴리옥시에틸렌라우릴에테르황산 에스테르나트륨(POE=2 내지 5), 폴리옥시에틸렌미리스틸에테르황산 에스테르나트륨(POE=2 내지 5)이다.

[0181] 본 발명에서는, 상기 표백 활성화제의 조립물을 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 또한, (c)성분은 미리 용해하여 첨가함으로써, 보다 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 이 때, (c)성분을 용해시키는 온도는 40 내지 100℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 50 내지 90℃이다. 이들은 균일하게 될 때까지 교반 혼합한 후, 통상의 조립기에 의해 제제화된다. 바람직한 조립법으로서, 압출 조립을 들 수 있고, 평균 입경이 500 내지 5000 μ m, 바람직하게는 500 내지 3000 μ m의 조립물로 하는 것이 바람직하다. 또한, 그 밖의 조립법으로서 브리켓기에 의한 정제 형상으로 하는 것도 바람직한 조립법으로서 들 수 있다.

[0182] 여기서, 상기 표백 활성화제는, 저장중에 표백제 또는 표백 세제중의 알칼리 성분과 수분의 존재에 의해 가수분해가 생기고, 표백 및 살균 효과를 잃어버리는 것이 알려져 있다. 그래서, 본 발명에 있어서, 상기 표백 활성화제는, 이와 같은 분해를 막기 위해, 상기 (c)성분이나 후술하는 (f)성분이나 무기염 등에 더하여, 필름 형성성 중합체, 제오라이트 등과 혼합하여 조립물로서 배합하는 것이 보다 바람직하다.

[0183] 본 발명의 (e)성분은, 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물에 있어서 (a)성분, (b)성분, 또는 그들의 착체와 조립물 또는 성형물로서 사용할 수도 있다.

[0184] (e)성분의 표백성 조성물중의 배합량은, 특히 제한되는 것이 아니지만, 표백제 조성물이라면, 조성물중에 1 내지 5질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 5질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 살균·제균 효과가 높아지지 않는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 충분한 살균·제균 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다. 표백 세제 조성물이라면, 조성물중에 0.1 내지 3질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2질량%이다. 상기 범위를 초과하여도 살균·제균 효과가 높아지지 않는 경우가 있는 동시에, 의류에 대한 데미지가 생기거나,

충분한 계면활성제의 함유량을 확보할 수가 없어서 충분한 세정 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있고, 상기 범위 미만에서는 살균·제균 효과를 얻을 수가 없는 경우가 있다.

- [0185] 「(f)성분 : 계면활성제」
- [0186] 본 발명의 (f)성분은 계면활성제이다. 표백 세제 조성물의 경우는 (f)성분이 필수이고, 표백제 조성물의 경우는 (f)성분을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 아니온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 카티온 계면활성제, 양성 계면활성제 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0187] 아니온 계면활성제로서는, 예를 들면, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0188] (1) 탄소수 8 내지 18의 알킬기를 갖는 직쇄 또는 분기쇄의 알킬벤젠술포산염(LAS 또는 ABS).
- [0189] (2) 탄소수 10 내지 20의 알칸술포산염.
- [0190] (3) 탄소수 10 내지 20의 α -올레핀술포산염(AOS).
- [0191] (4) 탄소수 10 내지 20의 알킬황산염 또는 알켄일황산염(AS).
- [0192] (5) 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥사이드의 어느 하나, 또는 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드(몰비 EO/PO=0.1/9.9 내지 9.9/0.1)를, 평균 0.5 내지 10몰 부가한 탄소수 10 내지 20의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬(또는 알켄일)기를 갖는 알킬(또는 알켄일)에테르황산염(AES).
- [0193] (6) 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥사이드의 어느 하나, 또는 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드(몰비 EO/PO=0.1/9.9 내지 9.9/0.1)를, 평균 3 내지 30몰 부가한 탄소수 10 내지 20의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬(또는 알켄일)기를 갖는 알킬(또는 알켄일)페닐에테르황산염.
- [0194] (7) 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥사이드의 어느 하나, 또는 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드(몰비 EO/PO=0.1/9.9 내지 9.9/0.1)를, 평균 0.5 내지 10몰 부가한 탄소수 10 내지 20의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬(또는 알켄일)기를 갖는 알킬(또는 알켄일)에테르 카르본산염.
- [0195] (8) 탄소수 10 내지 20의 알킬글리세릴에테르술포산과 같은 알킬 다가 알코올 에테르황산염.
- [0196] (9) 탄소수 8 내지 20의 포화 또는 불포화 α -술포지방산염 또는 그 메틸, 에틸 또는 프로필에스테르(α -SF 또는 MES).
- [0197] (10) 장쇄 모노알킬, 디알킬 또는 세스퀴알킬 인산염.
- [0198] (11) 폴리옥시에틸렌모노알킬, 디알킬 또는 세스퀴알킬 인산염.
- [0199] (12) 탄소수 10 내지 20의 고급 지방산염(비누).
- [0200] 이들의 아니온 계면활성제는, 나트륨, 칼륨이라는 알칼리 금속염이나, 아민염, 암모늄염 등으로서 사용할 수 있다. 또한, 이들의 아니온 계면활성제는 혼합물로서 사용하여도 좋다.
- [0201] 아니온 계면활성제로서는, 직쇄 알킬벤젠술포산(LAS)의 알칼리 금속염(예를 들면, 나트륨 또는 칼륨염 등)이나, AOS, MES, AS, AES의 알칼리 금속염(예를 들면, 나트륨 또는 칼륨염 등), 고급 지방산의 알칼리 금속염(예를 들면, 나트륨 또는 칼륨염 등) 등을 알맞는 것으로서 들 수 있고, 특히 탄소쇄 길이 14 내지 18의 MES를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0202] 비이온 계면활성제로서는, 종래로부터 세제에 사용되고 있는 것이면, 특히 한정되는 일 없이, 각종의 비이온 계면활성제를 사용할 수 있다. 비이온 계면활성제로서는, 예를 들면, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0203] (1) 탄소수 6 내지 22, 바람직하게는 8 내지 18의 지방족 알코올에 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥사이드를 평균 3 내지 30몰, 바람직하게는 4 내지 20몰, 더욱 바람직하게는 5 내지 17몰 부가한 폴리옥시알킬렌알킬(또는 알켄일)에테르. 이 중에서도, 폴리옥시에틸렌알킬(또는 알켄일)에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬(또는 알켄일)에테르가 알맞다. 여기서 사용되는 지방족 알코올로서는, 제 1급 알코올이나, 제 3급 알코올을 들 수 있다. 또한, 그 알킬기는, 분기쇄를 갖고 있어도 좋다. 지방족 알코올로서는, 제 1급 알코올이 바람직하다.
- [0204] (2) 폴리옥시에틸렌알킬(또는 알켄일)페닐에테르.
- [0205] (3) 장쇄 지방산 알킬에스테르의 에스테르 결합 사이에 알킬렌옥사이드가 부가한, 예를 들면 하기 일반식(V)으로 표시되는 지방산 알킬에스테르알콕실레이트.

화학식 17



[0206]

[0207]

(식중, R^9CO 는, 탄소수 6 내지 22, 바람직하게는 8 내지 18의 지방산 잔기를 나타내고, OA는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 탄소수 2 내지 4, 바람직하게는 2 내지 3의 알킬렌옥사이드의 부가 단위를 나타내고, n 은 알킬렌옥사이드의 평균 부가 몰수를 나타내고, 일반적으로 3 내지 30, 바람직하게는 5 내지 20의 수이다. R^{10} 은 탄소수 1 내지 3의 치환기를 갖어도 좋은 저급 알킬기이다)

[0208]

(4) 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산 에스테르.

[0209]

(5) 폴리옥시에틸렌소르비트지방산 에스테르.

[0210]

(6) 폴리옥시에틸렌지방산 에스테르.

[0211]

(7) 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유.

[0212]

(8) 글리세린지방산 에스테르.

[0213]

(9) 지방산 알칸올아미드.

[0214]

(10) 폴리옥시에틸렌알킬아민.

[0215]

(11) 알킬글리코시드.

[0216]

(12) 알킬아민옥사이드.

[0217]

상기한 비이온 계면활성제중에서도, 융점이 40℃ 이하이고 HLB가 9 내지 16의 폴리옥시에틸렌알킬(또는 알켄일)에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬(또는 알켄일)에테르, 지방산 메틸에스테르에 에틸렌옥사이드가 부가된 지방산 메틸에스테르에톡실레이트, 지방산 메틸에스테르에 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드가 부가한 지방산 메틸에스테르에톡시프로폭실레이트 등이 알맞게 사용된다. 또한, 이들의 비이온 계면활성제는 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0218]

또한, 본 발명에서의 비이온 계면활성제의 HLB란, Griffin의 방법에 의해 구하여지는 값이다(요시다, 신도우, 오오가키, 야마나카 공동편찬, 「신판 계면활성제 핸드북」, 공업 도서 주식회사, 1991년, 제 234면 참조).

[0219]

또한, 본 발명에서의 융점이란, JIS K8001 「시약 시험법 통칙」에 기재되어 있는 응고점 측정법에 의해 측정된 값이다.

[0220]

카티온 계면활성제로서는, 종래로부터 세제에서 사용되는 것이면, 특히 한정되는 일 없이, 각종의 카티온 계면활성제를 사용할 수 있다. 카티온 계면활성제로서는, 예를 들면, 이하의 것을 들 수 있다.

[0221]

(1) 디장쇄알킬디단쇄알킬형 4급 암모늄염

[0222]

(2) 모노장쇄알킬트리단쇄알킬형 4급 암모늄염

[0223]

(3) 트리장쇄알킬 모노단쇄알킬형 4급 암모늄염

[0224]

(상기 장쇄알킬은 탄소수 12 내지 26, 바람직하게는 14 내지 18의 알킬기, 단쇄알킬은 탄소수 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 2의 알킬기, 벤질기 탄소수 2 내지 4, 바람직하게는 2 내지 3의 히드록시알킬기, 또는 폴리옥시알킬렌기를 나타낸다)

[0225]

양성 계면활성제로서는, 종래로부터 세제에서 사용되는 것이면, 특히 한정되는 일 없이, 각종의 양성 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0226]

또한, 본 발명은 상기 계면활성제로 한정되는 것이 아니라, 이들을 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0227]

본 발명의 표백성 조성물에서는, 안정성의 면에서, (f)성분은, 계면활성제 함유 입자로서, (b) 및 (c)성분과 별

개 입자로서 조제되는 것이 바람직하고, 특히, (c)성분의 조립용 기제로서 사용되는 계면활성제를 제외하고, (a), (b) 및 (c)성분과 별개 입자로서 조제되는 것이 보다 바람직하다.

- [0228] 본 발명의 표백성 조성물인 표백제 조성물에 사용하는데 알맞는 계면활성제 함유 입자의 제조 방법은, 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자와, 비이온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자의 2종으로 크게 나눌 수 있다.
- [0229] 본 발명의 표백성 조성물인 표백 세제 조성물에 사용되는 계면활성제 함유 입자의 제조 방법은, 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자와, 비이온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자의 2종으로 크게 나눌 수 있다.
- [0230] (아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자)
- [0231] 본 발명에서의 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자란, 아니온 계면활성제를 필수 성분으로 하고, 입자중에 배합되어 있는 계면활성제 성분중에서 아니온 계면활성제의 함유량이 가장 많게 되어 있는 입자를 의미한다. 따라서, 아니온 계면활성제 이외의 비이온 계면활성제, 카티온 계면활성제, 양성 계면활성제 등 다른 계면활성제도 함유량은 제한되는 것이지만, 알맞게 배합 가능하다.
- [0232] 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자에서 사용되는 아니온 계면활성제로서는, 전술한 (f)성분으로서 든 바와 같이, 종래로부터 세제에서 사용되는 것이면, 특히 한정되는 일 없이, 각종의 아니온 계면활성제를 사용할 수 있다.
- [0233] 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자에 있어서, 계면활성제는, 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하여, 통상, 아니온 계면활성제의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0234] 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자중의 전 계면활성제 화합물의 함유량으로서는, 충분한 세정 성능을 부여하는 점에서, 계면활성제 함유 입자중에 바람직하게는 10 내지 90중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 70질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 50질량%이다. 또한, 아니온 계면활성제/그 밖에 계면활성제의 질량비율로서는, 100/0 내지 50/50이고, 바람직하게는 100/0 내지 55/45, 더욱 바람직하게는 95/5 내지 70/30이다.
- [0235] 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자에는, 상기 각종 첨가제 및 보조 성분을 특히 한정되는 일 없이, 사용할 수 있다.
- [0236] 이 중, 무기 빌더로서는, 용해성 향상의 효과를 겸비한 것으로서, 탄산 칼륨, 황산 칼륨 등의 칼륨염이나, 염화 칼륨, 염화 나트륨 등의 알칼리 금속 염화물을 들 수 있다. 이 중, 탄산 칼륨이나, 염화 칼륨, 염화 나트륨 등의 알칼리 금속 염화물이 용해성 향상 효과와 비용의 밸런스로부터 바람직한 것이다.
- [0237] 탄산 칼륨을 배합하는 경우, 그 함유량은 용해성 향상 효과의 점에서, 계면활성제 함유 입자중에 바람직하게는 1 내지 15질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 12질량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10질량%이다.
- [0238] 알칼리 금속 염화물을 배합하는 경우, 그 함유량은 용해성 향상 효과의 점에서, 계면활성제 함유 입자중에 바람직하게는 1 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 8질량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 7질량%이다.
- [0239] 아니온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자의 물성치는, 특히 제한되는 것이 아니지만, 부피밀도는, 통상 0.3g/ml 이상, 바람직하게는 0.5 내지 1.2g/ml, 보다 바람직하게는 0.6 내지 1.1g/ml이다.
- [0240] 또한, 평균 입경은, 바람직하게는 200 내지 1500 μ m, 보다 바람직하게는 300 내지 1000 μ m이다. 평균 입경이 200 μ m 미만이면 분진이 발생하기 쉽게 되는 경우가 있고, 한편, 1500 μ m을 초과하면, 용해성이 불충분하게 되는 경우가 있다.
- [0241] 또한, 계면활성제 함유 입자의 유동성은, 안식각으로서 60° 이하, 특히 50° 이하가 알맞다. 안식각이 60° 를 초과하면 입자의 취급성이 악화되는 경우가 있다. 또한, 안식각은, 용기에 채운 입자가 유출할 때에 형성되는 미끄럼면의 수평면과 이루는 각을 측정하는, 이른바 배출법에 의한 안식각 측정법에 의해 측정할 수 있다.
- [0242] 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자는, 크게 이하의 2종의 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0243] (1) 중화염형의 아니온 계면활성제를 조립하는 방법.

- [0244] (2) 아니온 계면활성제의 산 전구체를 드라이 중화하여 조립하는 방법.
- [0245] (1) 중화염형의 아니온 계면활성제를 조립하는 방법에서는, 이하의 조립 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0246] (1-1) 세제 성분의 원료 분말 및 바인더 화합물(계면활성제, 물, 액체 고분자 성분 등)을 날화·혼련한 후, 압출하여 조립하는 압출 조립법,
- [0247] (1-2) 날화·혼련한 후, 얻어진 고형 세제를 파쇄하여 조립하는 날화·파쇄 조립법,
- [0248] (1-3) 원료 분말에 바인더 화합물을 첨가하여 교반 날개로 교반하여 조립하는 교반 조립법,
- [0249] (1-4) 원료 분말을 전동시키면서 바인더 화합물을 분무하여 조립하는 전동 조립법,
- [0250] (1-5) 원료 분말을 유동화시키면서, 액체 바인더를 분무하여 조립하는 유동층 조립법 등을 들 수 있다.
- [0251] (2) 아니온 계면활성제의 산 전구체를 드라이 중화하여 조립하는 방법에서는, 아니온 계면활성제의 산 전구체와 알칼리성 무기 분체를 접촉·혼합시키면서 중화하고, 조립할 필요가 있지만, 기본적으로는 (1) 중화염형의 아니온 계면활성제를 조립하는 방법에서 이용되는 조립 방법이 마찬가지로 알맞게 이용된다. 구체적 방법, 장치, 조건 등은 전술한 바와 같다.
- [0252] 알맞은 아니온 계면활성제의 산 전구체는, 전술한 알맞게 사용할 수 있는 아니온 계면활성제의 산 전구체라면, 어느 산 전구체도 알맞게 사용 가능하다. 또한, 중화제로서의 알칼리성 분체로서는 특히 한정되는 것이 아니지만, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 규산염, 알칼리 금속 인산염 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 탄산염으로서, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 수소나트륨, 탄산 수소칼륨, 탄산 나트륨·칼륨 등을 들 수 있고, 알칼리 금속 규산염으로서, 규산 나트륨, 중상 규산 나트륨 등을 들 수 있고, 알칼리 금속 인산염으로서, 트리폴리인산 나트륨, 피로인산 나트륨 등을 들 수 있다. 이들중에서, 알칼리 금속 탄산염이 바람직하고, 그 중에서도 특히 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 나트륨·칼륨이 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0253] 상술한 방법에 의해 조립된 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자는, 필요에 응하여 분급하여 소망하는 입도의 계면활성제 함유 입자만 제품에 이용할 수도 있다.
- [0254] (비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자)
- [0255] 본 발명에서의 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자란, 비이온 계면활성제를 필수 성분으로서 함유하고, 입자중에 배합되어 있는 계면활성제 성분중에서 비이온 계면활성제의 함유량이 가장 많게 되어 있는 입자를 의미한다. 따라서, 비이온 계면활성제 이외의 아니온 계면활성제, 카티온 계면활성제, 양성 계면활성제 등 다른 계면활성제도 함유량은 제한되는 것이지만, 배합할 수 있다.
- [0256] 비이온 계면활성제로서는, 종래로부터 세제에 사용되고 있는 것이면, 특히 한정되는 일 없이, 각종의 비이온 계면활성제를 사용할 수 있다. 비이온 계면활성제로서는, 전술한 (f)성분으로 든 것과 같은 것이 이용 가능하다. 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자중의 비이온 계면활성제로서는, 융점이 40℃ 이하이고 HLB가 9 내지 16의 폴리옥시에틸렌알킬(또는 알켄일)에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬(또는 알켄일)에테르, 지방산 메틸에스테르에 에틸렌옥사이드가 부가한 지방산 메틸에스테르에톡실레이트, 지방산 메틸에스테르에 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드가 부가한 지방산 메틸에스테르에톡시프로폭실레이트가 바람직하다. 그 밖에, 아니온 계면활성제, 카티온 계면활성제, 양성 계면활성제 등 다른 계면활성제도, 전술한 (d)성분으로 든 것과 같은 것이 알맞게 사용 가능하다. 상기 계면활성제는 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있고, 비이온 계면활성제를 주계면활성제로 하여, 통상, 비이온 계면활성제는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용한다.
- [0257] 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자중의, 전 활성제 화합물의 함유량은, 충분한 세정 성능을 부여하는 점에서, 계면활성제 함유 입자중에 바람직하게는 5 내지 85질량%, 보다 바람직하게는 10 내지 60 질량%이다. 또한, 비이온 계면활성제/그 밖에 계면활성제의 질량비율로서는, 100/0 내지 50/50이고, 바람직하게는 100/0 내지 60/40, 더욱 바람직하게는 95/5 내지 70/30이다.
- [0258] 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자중에 포함되는 (f)성분으로서, 무기 및 유기 세정 빌더를 들 수 있다. 세정 빌더로서는 전술한 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자에 배합 가능한 세정 빌더가 마찬가지로 이용 가능하다. 알맞은 세정 빌더, 세정 빌더의 함유량에 대해서도 마찬가지로 지이다.

- [0259] 또한, 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자 중에는, 비이온 계면활성제를 담지하기 위한 흡유성 담체나, 조립 조제로서의 점토광물 등을 배합하는 것이 바람직하다.
- [0260] 흡유성 담체로서는, JIS-K5101 시험 방법에서 표시되는 흡유량이, 바람직하게는 80ml/100g 이상, 보다 바람직하게는 150 내지 600ml/100g의 흡유성인 물질이 알맞게 사용된다. 이와 같은 흡유성 담체로서는, 예를 들면 일본 특개평5-125400호 공보나 일본 특개평5-209200호 공보 기재의 성분을 들 수 있다.
- [0261] 이들의 흡유성 담체는, 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 흡유성 담체는, 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자중, 바람직하게는 0.1 내지 25질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 15질량% 함유된다.
- [0262] 점토광물로서는, 특히, 스멕타이트군에 속하고, 그 결정 구조가 디옥타헤드랄형 3층구조 또는 트리옥타헤드랄형 3층구조를 취하는 것이 바람직하다. 본 발명의 세제 성분으로서 사용할 수 있는 점토광물은, 바람직하게는 흡유량이 80ml/100g 미만, 더욱 바람직하게는 30 내지 70ml/100g로, 부피밀도가 바람직하게는 0.1g/ml 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.5g/ml의 것이다.
- [0263] 이와 같은 점토광물의 구체예로서는, 일본 특개평9-87691호 공보 기재의 성분을 들 수 있다.
- [0264] 점토광물은, 비이온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자중 바람직하게는 0.1 내지 30질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10질량% 함유된다.
- [0265] 본 발명에 사용되는 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자에는, 상기 각종 첨가제 및 보조 성분으로서 아니온 계면활성제를 주계면활성제로 하는 계면활성제 함유 입자에 알맞게 배합 가능한 것을, 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0266] 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자의 물성치는, 특히 제한되는 것이 아니지만, 부피밀도는, 통상 0.3g/ml 이상, 바람직하게는 0.5 내지 1.2g/ml, 보다 바람직하게는 0.6 내지 1.1g/ml이다. 또한, 평균 입경은, 바람직하게는 200 내지 1500 μ m, 보다 바람직하게는 300 내지 1000 μ m이다. 평균 입경이 200 μ m 미만이면 분진이 발생하기 쉽게 되는 경우가 있고, 한편, 1500 μ m을 초과하면 용해성이 불충분하게 되는 경우가 있다. 또한, 계면활성제 함유 입자의 유동성은, 안식각으로서 60° 이하, 특히 50° 이하가 알맞다. 60° 를 초과하면 입자의 취급성이 악화되는 경우가 있다.
- [0267] 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자도, 아니온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자와 마찬가지로, 상기한 조립 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0268] 이와 같이, 계면활성제 함유 입자를 사용하는 경우, 본 발명의 표백제 조성물인 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물은, 아니온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자 및/또는 비이온 계면활성제가 주계면활성제인 계면활성제 함유 입자와, 그 밖의 성분을 혼합하여 조제할 수 있다.
- [0269] 최종적으로 얻어진 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물의 물성치는, 특히 제한되는 것이 아니지만, 부피밀도는, 통상 0.3g/ml 이상, 바람직하게는 0.4 내지 1.2g/ml, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.0g/ml이다. 또한, 평균 입경은, 바람직하게는 200 내지 1500 μ m, 보다 바람직하게는 300 내지 1000 μ m이다. 200 μ m 미만이 되면 분진이 발생하기 쉽게 되는 경우가 있고, 한편, 1500 μ m을 초과하면 용해성이 불충분하게 되는 경우가 있다. 또한, 계면활성제 함유 입자의 유동성은, 안식각으로서 60° 이하, 특히 50° 이하가 알맞다. 60° 를 초과하면 입자의 취급성이 악화되는 경우가 있다.
- [0270] 표백 세제 조성물중에 포함되는 (f)성분의 계면활성제의 함유량은, 충분한 세정 성능을 부여하는 점에서, 표백 세제 조성물중에 바람직하게는 10 내지 50질량%, 보다 바람직하게는 15 내지 40질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 35질량%이다. 또한, 아니온 계면활성제와 비이온 계면활성제의 합계량은, 계면활성제 전량의 50질량% 이상이 바람직하고, 80질량% 이상이 보다 바람직하고, 95질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0271] (f)성분은, 표백제 조성물의 경우, 조립물 또는 성형물중뿐만 아니라, 표백제 조성물중에 소수성 성분(향료 등)의 용해성 향상이나 의류에의 침투성 향상의 목적을 위해 또한 표백 세제 조성물에 사용하는 계면활성제를 배합할 수 있다. 그 함유량으로서는, 0.1 내지 15질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 10질량%이다.
- [0272] (입의 성분)
- [0273] 본 발명의 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물중에는, 상기 (a), (b), (c), (d), (e), (f)성분에 더하여, 필요

에 의하여 본 발명의 효과에 악영향을 주지 않는 범위에서 각종 첨가제 등을 배합할 수 있다. 구체적으로는, 하기에 나타낸다.

[0274] 「세정성 빌더」

[0275] 또한, 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물중에 포함되는 임의성분으로서, 무기 및 유기 세정성 빌더를 들 수 있다.

[0276] (무기 빌더)

[0277] 무기 빌더로서는, 예를 들면, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 중탄산 나트륨, 세스퀴탄산 나트륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 아황산 나트륨, 아황산 칼륨 등의 알칼리 금속 아황산염, 결정성 층상 규산 나트륨(예를 들면 클라리엔드 재팬사제의 상품명[Na-SKS-6](δ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)) 등의 결정성 알칼리 금속 규산염, 비정질 알칼리 금속 규산염, 황산 나트륨, 황산 칼륨 등의 황산염, 염화 나트륨, 염화 칼륨 등의 알칼리 금속 염화물, 결정성 알루미늄규산염, 무정형 알루미늄규산염 등을 들 수 있다.

[0278] 무기 빌더중에서는, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 규산 나트륨, 알루미늄규산염이 바람직하다.

[0279] 알루미늄규산염으로서, 결정질, 비정질(무정형)의 어느 쪽의 것도 이용할 수 있지만, 카티온 교환능의 점에서 결정성 알루미늄규산염이 바람직하다. 결정성 알루미늄규산염으로서 A형, X형, Y형, P형 제오라이트 등이 알맞게 배합할 수 있고, 평균 1차 입경은 0.1 내지 10 μm 이 바람직하다. 결정성 알루미늄규산염의 함유량은, 표백 세제 조성물의 1 내지 40질량%가 바람직하고, 2 내지 30질량%가 세정력 및 유동성 등의 분체 물성의 점에서 특히 바람직하다.

[0280] 결정성 알칼리 금속 규산염을 표백 세제 조성물중에 배합하는 경우는, 0.5 내지 40질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 25질량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 20질량%, 특히 바람직하게는 5 내지 15중량% 함유하는 것이 세정력의 점에서 바람직하다.

[0281] (유기 빌더)

[0282] 유기 빌더로서는, 예를 들면, 폴리아크릴산염, 폴리아크릴산, 아크릴산-알릴알코올 공중합체, 아크릴산-말레인산 공중합체, 히드록시아크릴산 중합체, 전분, 셀룰로오스, 아밀로오스, 펙틴 등의 다당류 산화물이나 카르복시 메틸셀룰로오스 등의 다당류 유도체 등을 들 수 있다.

[0283] 이들의 유기 빌더중에서는, 폴리아크릴산염, 아크릴산-말레인산 공중합체가 바람직하고, 특히, 분자량이 1000 내지 80000의 아크릴산-말레인산 공중합체의 염, 폴리아크릴산염이 알맞다. 유기 빌더의 함유량은, 표백 세제 조성물중 0.5 내지 20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10질량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 5질량%이다.

[0284] 세정성 빌더는, 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 세정력, 세탁 액중에서의 오럼 분산성을 개선하는 목적으로부터, 폴리아크릴산염, 아크릴산-말레인산 공중합체염 등의 유기 빌더와 제오라이트 등의 무기 빌더를 병용하는 것이 바람직하다. 세정성 빌더의 함유량은, 충분한 세정성을 부여하기 위해, 표백 세제 조성물중 10 내지 80질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 75질량%이다.

[0285] 「향료」

[0286] 향료로서는, 일본 특개2002-146399호 공보나 일본 특개2003-89800호 공보 기재의 성분을 사용할 수 있다.

[0287] 또한, 향료 조성물이란, 향료 성분, 용제, 향료 안정화제 등으로 이루어지는 혼합물이다. 본 발명의 표백성 조성물에 상기 향료 조성물을 배합하는 경우, 그 함유량은 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물중 바람직하게는 0.001 내지 20질량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10질량%이다.

[0288] 본 발명의 표백성 조성물에 상기 향료 성분을 배합하는 경우, 상기한 계면활성제 함유 입자의 조제시에 계면활성제 함유 입자 또는 최종적으로 얻어진 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물에 대해, 혼합기 내에서 향료 성분을 분무 또는 적하하여 사용되는 것이 좋고, 분무하여 사용되는 것이 보다 바람직하다.

[0289] 「색소」

[0290] 조성물의 외관을 양호하게 하기 위해, 각종 색소를 사용할 수 있다. 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물에 사용되는 색소로서는, 염료나 안료를 들 수 있지만, 그 중에서도 보존 안정성의 점에서 안료가 바람직하고 산화물

등 내산화성을 갖는 것이 특히 바람직하다. 바람직한 화합물로서는, 산화 티탄, 산화 철, 코발트프탈로시아닌, 군청, 감청 등을 들 수 있다. 또한, 이들 색소는, 착체와 함께 조립하는 것이 바람직하고, 이 경우, 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 등의 바인더 화합물에 색소를 용해 또는 분산한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0291]

「형광 증백제」

[0292]

본 발명의 표백성 조성물에는, 형광 염료로서, 4,4'-비스-(2-술포스티릴)-비페닐염, 4,4'-비스-(4-클로로-3-술포스티릴)-비페닐염, 2-(스티릴페닐)나프토티아졸 유도체, 4,4'-비스(트리아졸-2-일)스틸벤 유도체, 비스-(트리아지닐아미노스틸벤)디술포산 유도체 등을 들 수 있다.

[0293]

상품명으로서의 파이텍스SA, 파이텍스SKC(스미토모화학 주식회사제), 치노펠AMS-GX, 치노펠DBS-X, 치노펠CBS-X(치바·스페셜티·케미칼주사제), Lemonite CBUS-3B(Khyati Chemicals) 등을 함유할 수 있다. 이들중에서는 치노펠CBS-X, 치노펠AMS-GX가 보다 바람직하고, 함유량으로서는, 0.001 내지 1질량%가 바람직하다. 이들은 1종으로 사용하여도, 2종 이상 병용하여 사용하여도 좋다.

[0294]

「효소」

[0295]

효소(본래적으로 효소 작용을 세정 공정중에 하는 효소이다)로서는, 효소의 반응성으로부터 분류하면, 하이도로라제류, 옥시드레딕타아제류, 리아제류, 트랜스페라제류 및 이소메라제류를 들 수 있지만, 본 발명에는 모두 적용할 수 있다. 특히 바람직하게는, 프로테아제, 에스테라제, 리파아제, 뉴클레아제, 셀룰라아제, 아밀라아제 및 펙티나아제 등이다. 프로테아제의 구체예로서는, 펩신, 트립신, 키모트립신, 콜라게나제, 케라티나제, 에라스타제, 스부틸리신, BPN, 파파인, 프로메린, 카르복시펩티타제A 및 B, 아미노펩티타제, 아스파길로펩티타제 및 B 등이고, 시판품으로서, 사비나제, 알카라제, 에바라제, 칸나제(노보자임주사제), API21(쇼와전공 주식회사제), 마쿠사칼, 마쿠사벤(제넨코아사제), 일본 특개평5-25492호 공보 기재의 프로테아제 K-14 또는 K-16 등을 들 수 있다. 에스테라제의 구체예로서는, 가스트릭리파아제, 뱅크레어터리파아제, 식물 리파아제류, 포스포리파아제류, 콜린에스테라제류 및 포스포타제류 등을 들 수 있다. 리파아제의 구체예로서는, 리포라제, 라이팩스(노보자임주사제), 리포삼(쇼와전공 주식회사제) 등의 시판의 리파아제를 들 수 있다. 또한, 셀룰라아제로서는 시판품의 셀자임(노보자임주사제), 일본 특개소63-264699호 공보의 청구항 4 기재의 셀룰라아제 등을 들 수 있고, 아밀라아제로서는 시판의 타마밀, 듀라밀(노보자임주사제) 등을 들 수 있다. 효소는 이들을 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 효소는 별도 안정한 입자로서 조립한 것을, 세제 생지(生地)(입자)에 드라이블렌드한 상태에서 사용하면 알맞다.

[0296]

「효소 안정제」

[0297]

본 발명의 표백성 조성물은, 효소 안정제로서, 칼슘염, 마그네슘염, 폴리올, 포름산, 붕소 화합물 등을 배합할 수 있다. 이들중에서는, 4붕산 나트륨, 염화 칼슘 등이 보다 바람직하고, 함유량으로서는 조성물중에 0.05 내지 2질량%가 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0298]

「그 밖의 폴리머류」

[0299]

고밀도화하는 경우에 있어서의 바인더나 분말 물성체로서, 나아가서는 소수성 미립자에 대한 재오염 방지 효과를 부여하기 위해, 평균 분자량이 200 내지 200,000의 폴리에틸렌글리콜이나 중량평균 분자량 1000 내지 100000의 아크릴산 및/또는 말레인산의 폴리머, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체 등을 배합할 수 있다. 또한, 오염 방출체로서 테레프탈산과 에틸렌글리콜 및/또는 프로필렌글리콜 단위와의 코폴리머 또는 터폴리머 등을 배합하는 것이나, 색 변화 방지 효과를 부여하기 위해, 폴리비닐피롤리돈 등을 배합할 수 있다. 이들중에서는, 평균 분자량 1500 내지 7000의 폴리에틸렌글리콜이 바람직하고, 함유량으로서는 0.05 내지 5질량%가 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0300]

「케이킹 방지제」

[0301]

케이킹 방지제로서, 파라톨루엔술포산염, 크실렌술포산염, 아세트산염, 술포호박산염, 활석, 미분말 실리카, 점토, 산화 마그네슘 등을 배합할 수 있다.

[0302]

「소포제」

[0303]

소포제로서는, 종래로부터 알려져 있는 예를 들면 실리콘/실리카계의 것을 들 수 있고, 이 소포제는, 다음에 설명하는 일본 특개평3-186307호 공보 4페이지 좌하단에 기재된 방법을 이용하여 제조한 소포제 조립물로 하여도 좋다. 우선, 일전화학 주식회사제 말토크스트린(효소 변성 텍스트린) 100g에 소포 성분으로서 다우코닝사제 실

리콘(콤포운드형, PS 안티폼)을 20g 첨가하여 혼합하고, 균질 혼합물을 얻는다. 다음에, 얻어진 균질 혼합물 50 질량%, 폴리에틸렌글리콜(PEG-6000, 융점 58℃) 25질량% 및 중성 무수망초 25질량%를 70 내지 80℃에서 혼합 후, 후지파우더 주식회사제 압출 조립기(형식 EXKS-1)에 의해 조립하여, 조립물을 얻는다.

[0304] 본 발명의 표백성 조성물은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서, 또한, 일반적으로 의약품 세제, 살균·제균제에 배합된 성분이라면 필요에 의하여 배합할 수 있다.

[0305] 본 발명의 표백성 조성물의 사용 방법은, 특히 제한되지 않지만, 사용 방법으로는 조성물이 표백제 조성물이라면, 세탁기에 세제와 함께 0.02 내지 0.5질량%의 용액이 되도록 투입하고 피세물을 세탁하거나, 0.02 내지 2 질량% 용액에 피세물을 담가 두는 등의 방법이 알맞고, 특히 담가 두는 시간이 15분 내지 12시간 정도, 바람직 하계는 15 내지 60분 정도가 담가 둠으로 사용할 수 있다. 표백 세제 조성물이라면, 세탁기에 0.02 내지 0.2질량%의 용액이 되도록 투입하여 피세물을 세탁하거나, 0.02 내지 2질량% 용액에 피세물을 담가 두는 등의 방법이 알맞고, 특히 세탁기에 투입하여 5 내지 20분간 세탁을 행하는데 알맞게 사용할 수 있다.

[0306] 본 발명의 표백성 조성물의 형태는, 분말, 과립, 태블릿, 브리켓, 시트 또는 바 등의 고체이고, 보다 바람직하 계는 분말이다. 본 발명의 표백성 조성물의 조제법은, 특히 한정되지 않고, 예를 들면 상술한 바와 같이, 필요에 의하여 상기 성분을 적절히 조립하거나, 성형하는 이외는, 각 형태의 일상법에 준하여 조제할 수 있다. 또한, 제품화할 때는, 각각의 사용감이나 안정성 등을 고려한 용기가 사용되지만, 특히 습도나 광에 의한 과산화 수소를 화합물의 분해에의 영향이 적은 용기를 선택하는 것이 바람직하다.

[0307] 본 발명의 표백성 조성물은, 그 피세물, 사용 방법이 특히 제한되는 것이 아니라, 예를 들면 의류, 행주, 시트, 커튼 등의 섬유제품, 목재 펄프 등의 종이제품, 식기나 유리, 세탁조 등의 굵은 표면 등에 통상의 표백제 조성물 및 표백 세제 조성물과 마찬가지로 사용함에 의해, 이들에 붙은 세균 등의 미생물이나 얼룩, 유기물 오염, 누래지는 물질, 스테인, 곰팡이 등을 표백, 세정, 살균·제균할 수 있다.

[0308] 실시예

[0309] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 의해 한정되는 것이 아니다.

[0310] <착체 제조예>

[0311] 「구리 착체(L1)의 제조」

[0312] 이온교환수 300ml중에, 황산 구리(II) 5수화물(관동화학주식회사제) 1.0g과, 3-히드록시-2,2'-이미노디호박산 4 나트륨염(닛폰촉매사제) 19g을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 그 후, 150℃로 유지된 유욕(油浴)상에서 물을 감압 제거하고, 건조한 고체를 회수함에 의해, 3-히드록시-2,2'-이미노디호박산 구리 착체와 3-히드록시-2,2'-이미노디호박산과의 혼합물(구리 착체(L1))을 얻었다.

[0313] 「구리 착체(L2)의 제조」

[0314] 이온교환수 300ml중에, 황산 구리(II) 5수화물(관동화학주식회사제) 1.0g과, 메틸글리신디아세트산 3나트륨염(BASF제) 19g을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 그 후, 150℃로 유지된 유욕상에서 물을 감압 제거하고, 건조한 고체를 회수함에 의해, 메틸글리신디아세트산 구리 착체와 메틸글리신디아세트산과의 혼합물(구리 착체(L2))을 얻었다.

[0315] 「구리 착체(L3)의 제조」

[0316] 이온교환수 300ml중에, 황산 구리(II) 5수화물(관동화학주식회사제) 1.0g과, 2,6-피리딘디카르본산(MERCK사제) 19g을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 그 후, 150℃로 유지된 유욕상에서 물을 감압 제거하고, 건조한 고체를 회수함에 의해, 2,6-피리딘디카르본산 구리 착체와 2,6-피리딘디카르본산과의 혼합물(피리딘디카르본산-Cu 착체(구리 착체(L3)))를 얻었다.

[0317] 「구리 착체 L4의 제조」

[0318] 이온교환수 300ml중에, 황산 구리(II) 5수화물(관동화학주식회사제) 1.0g과, 2,2'-이미노디호박산 4나트륨염(란쿠세스제) 19g을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 그 후, 150℃로 유지된 유욕상에서 물을 감압 제거하고, 건조한 고체를 회수함에 의해, 2,2'-이미노디호박산 구리 착체와 2,2'-이미노디호박산과의 혼합물(구리 착체 L4)을 얻었다.

- [0319] 「망간 착체(M1)의 제조」
- [0320] 이온교환수 300ml중에, 황산 망간(II) 5수화물(관동화학주식회사제) 1.0g과, 2,2'-이미노디호박산 4나트륨염(란쿠세스제) 19g을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 그 후, 150℃로 유지된 유욕상에서 물을 감압 제거하고, 건조한 고체를 회수함에 의해, 2,2'-이미노디호박산 망간 착체와 2,2'-이미노디호박산과의 혼합물(망간 착체(M1))을 얻었다.
- [0321] 「망간 착체(M2)의 제조」
- [0322] 황산 구리(II) 5수화물 0.84g 대신에, 황산 망간(II) 5수화물 0.82g을 사용한 이외는, 합성례 1과 마찬가지로 하여 2,2'-이미노디호박산 망간 착체를 얻었다. 이온교환수 300ml중에, 황산 망간(II) 5수화물(관동화학주식회사제) 1.0g과, 메틸글리신디아세트산 3나트륨염(BASF제) 19g을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 그 후, 150℃로 유지된 유욕상에서 물을 감압 제거하고, 건조한 고체를 회수함에 의해, 메틸글리신디아세트산 망간 착체와 메틸글리신디아세트산과의 혼합물(망간 착체(M2))을 얻었다.
- [0323] <표백 세제 조성물(1)의 조성>
- [0324] (a)성분 (b)성분 (c)성분, 및 필요에 의하여 그 (f)성분을 사용하여, 이하에 나타내는 방법으로, 표 3에서는 킬레이트/금속(Cu, Mn 또는 Co)/바인더 조립물(1 내지 11)을, 표 4에서는 킬레이트/금속(Cu 또는 Mn)/바인더 조립물(1 내지 20)을 제조하였다. 각 성분의 조성을 표 3과 표 4에 표시한다. 또한, 표 3의 킬레이트/금속(Cu)/바인더 조립물(7, 8, 9)에 관해, 표 4의 킬레이트/금속(Cu)/바인더 조립물(14)에 관해서는, (a)성분, (b)성분 대신에 하기 착체 제조예로 제조한 착체(킬레이트제 포함한다)를 사용하였다.
- [0325] <Cu/바인더 조립물(I, II)의 제조예>
- [0326] (b) 구리 화합물, (c) 바인더 화합물의 각 성분을 사용하여, 이하에 나타내는 방법으로 Cu/바인더 조립물(I, II)을 제조하였다. 각 성분의 조성을 표 1에 표시한다.

표 1

	금속		바인더	
	종류	비율	종류	비율
조립물 I	CuSO ₄	2.5	PEG6000	97.5
조립물 II	CuSO ₄	10	PEG6000	90

- [0327]
- [0328] (b)성분, (c)성분, 합계 500g을 표 1의 비율이 되도록 미리 분체 혼합한 것을 연속 니더(KRS-S1형, 주식회사 쿠리모토철공소제)에 투입하고, 65℃에서 혼련 후, 직경 1mm의 다공성 스크린을 통하여 압출함에 의해, 누들형상의 고형물을 얻었다.
- [0329] 이 고형물을 분쇄기(NEW SPEED MILL, 오카다정공 주식회사제)를 이용하여 파쇄함에 의해, Cu/바인더 조립물(I, II)을 얻었다.
- [0330] 얻어진 Cu/바인더 조립물(I, II)는, 모두 체 분류를 행하여, 입자경 300 내지 700 μ m의 것을 통하여 이하에 나타내는 평가를 실시하였다.
- [0331] <Cu/바인더 조립물(III)의 제조예>
- [0332] (b)성분, (c)성분, (f)성분 등의 각 성분을 사용하여, 이하에 나타내는 방법으로 Cu/바인더 조립물(III)을 제조하였다. 각 성분의 조성을 표 2에 표시한다.

표 2

성분	종류	비율
금속	CuSO ₄	0.1
바인더	폴리머 A	1.5
기타	MES	11
	LAS-Na	0.7
	LAS-K	0.3
	비누	4
	비이온 계면활성제	4
	A형 제오라이트	15
	탄산나트륨	밸런스
	탄산칼륨	5
	형광 증백제	0.1
	황산나트륨	13
	향료	0.2
	수분	7.0

[0333]

[0334]

우선, 교반 장치를 장비한 재킷 부착 혼합조에 물을 넣고, 온도를 60℃로 조정하였다. 이것에 MES와 비이온 계면활성제를 제외한, 나머지 계면활성제 및 황산 구리를 첨가하고, 10분간 교반하였다. 계속해서 아크릴산/말레인산 공중합체의 나트륨(폴리머(A))을 첨가하고, 다시 10분간 교반한 후, 분말 A형 제오라이트의 일부(7.0% 상당량(대 각 입자군, 이하 같음)의 날화시 첨가용의 A형 제오라이트, 3.2% 상당량의 분쇄 조제용 A형 제오라이트, 및 1.5% 상당량의 표면 피복용의 A형 제오라이트를 제외한다), 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 염화 나트륨, 황산 나트륨을 첨가하였다. 그리고, 다시 20분간 교반하여 수분 38%의 분무 건조용 슬러리를 조제한 후, 향류식 분무 건조탑을 이용하여 열풍 온도 280℃의 조건으로 분무 건조하고, 평균 입자경 290 μ m, 부피밀도 0.32g/ml, 수분 5%의 분무 건조 입자를 얻었다.

[0335]

「평균 입자경의 측정 방법」

[0336]

평균 입자경의 측정 방법으로서, 우선, 측정 대상물(샘플)에 대해, 눈크기 1,680 μ m, 1,410 μ m, 1,190 μ m, 1,000 μ m, 710 μ m, 500 μ m, 350 μ m, 250 μ m, 149 μ m의 9단의 체와 받이접시를 이용하여 분급 조작을 행하였다.

[0337]

분급 조작은, 우선 받이접시의 상방에 해당 9단의 체를, 위를 향하여 눈크기가 점차로 커지도록 적층하고, 최상부의 눈크기 1,680 μ m의 체의 위로부터 100g/회의 샘플을 넣었다. 뒤이어, 덮개를 덮고 로타형 체 진탕기(이이다 제작소사제, 태핑 : 156회/분, 롤링 : 290회/분)에 부착하고, 10분간 진동시킨 후, 각각의 체 및 받이접시상에 잔류한 샘플을 체 눈마다 회수하여, 샘플의 질량을 측정하였다.

[0338]

받이접시와 각 체의 질량 빈도를 적산하여 가면, 적산의 질량 빈도가, 50% 이상이 되는 최초의 체의 눈크기를 a μ m으로 하고, a μ m보다 1단 큰 체의 눈크기를 b μ m으로 하고, 받이접시로부터 a μ m의 체까지의 질량 빈도의 적산을 c%, 또한 a μ m의 체 위의 질량 빈도를 d%로 하여, 하기 수식(1)에 의해 평균 입자경(질량 50%)을 구하였다.

수학식 1

평균 입자경(50질량% 입경)

$$= 10^{[50 - \{c - d / (\log b - \log a) \times \log b\}] / \{d / (\log b - \log a)\}} \dots (1)$$

[0339]

[0340]

한편, MES의 수성 슬러리(수분 농도 25%)에, 비이온 계면활성제의 일부(MES에 대해 25%)를 첨가하고, 수분을

11%가 될 때까지 박막식 건조기로 감압 농축하여, MES와 비이온 계면활성제의 혼합 농축물을 얻었다.

- [0341] 전술한 건조 입자, 이 혼합 농축물, 7.0% 상당량의 A형 제오라이트, 0.5% 상당량의 분무 첨가용을 제외한 나머지의 비이온 계면활성제, 형광 증백제 및 물을 연속 니더(주식회사 구리모토철공소제, KRC-S4형)에 투입하고, 날화 능력 120kg/h, 온도 60℃의 조건으로 날화하고, 계면활성제 함유 혼련물을 얻었다. 이 계면활성제 함유 혼련물을 구멍지름 10mm의 다이스를 장비한 펠레터 더블(후지 파우더 주식회사제, EXDFJS-100형)을 이용하여 압출하면서, 커터로 절단하여(커터 주속은 5m/s) 길이 5 내지 30mm 정도의 펠렛형상 계면활성제 함유 성형물을 얻었다.
- [0342] 뒤이어, 얻어진 펠렛형상 계면활성제 함유 성형물에 분쇄 조제로서의 A형 제오라이트를 3.2% 상당량 첨가하고, 냉풍(10℃, 15m/s) 공존하에서 직렬 3단으로 배치한 피츠밀(호소카와 미크론 주식회사제, DKA-3)을 이용하여 분쇄하였다(스크린구멍 지름 : 1단계/2단계/3단계=12mm/6mm/3mm, 회전수 : 1단계/2단계/3단계 어느 것이나 4700rpm). 최후에 수평 원통형 전동 혼합기(원통 직경 585mm, 원통 길이 490mm, 용기 131.7L의 드럼 내부 벽면에 내부 벽면과의 클리어런스 20mm, 높이 45mm의 방해판을 2장 갖는 것)로, 충전율 30용적%, 회전수 22rpm, 25℃의 조건으로 1.5% 상당량의 A형 제오라이트를 가하고, 0.5% 상당량의 비이온 계면활성제와 향료를 분무하면서, 1분간 전동하여 표면 개질하여, Cu/바인더 조립물(III)(평균 입경 550 μ m, 부피밀도 0.86g/ml)을 얻었다.
- [0343] <산화 촉매 입자(1 내지 11(표 3), 2, 4, 9, 11, 12, 14(표 4))의 제조예>
- [0344] (a) 내지 (c)성분, 필요에 응하여 (f)성분 500g을 표 3, 및 표 4의 비율이 되도록 주식회사 구리모토철공소제 연속 니더 KRS-S1형에 투입하고, 65℃에서 혼련 후, 직경 1mm의 다공성 스크린을 통하여 압출함에 의해, 누들형상의 고품물을 얻었다. 이 고품물을, 오카다정공 주식회사제 NEW SPEED MILL을 이용하여 파쇄함에 의해, 산화 촉매 입자를 얻었다.
- [0345] 얻어진 산화 촉매 조립물을 체로 나누어, 입경 300 내지 700 μ m의 것을 사용하여 이하에 나타내는 평가를 실시하였다.
- [0346] <산화 촉매 입자(1, 3, 5 내지 8, 10, 13, 15 내지 20(표 4))의 제조예>
- [0347] 합계 100g을 표 4의 비율이 되도록 100ml 비커에 (c)성분을 넣고, 50도의 탕속중에서 용해시킨 후, (a), (b)성분, 필요에 응하여 화이트 카본을 제외한 그 밖의 성분을 용해한 (c)성분에 첨가하였다. 유리봉으로 충분히 균일하게 교반하고, 20×25cm의 스테인리스 배트상에 가능한 한 균일하게 되도록 흘려 넣고, 랍을 싸우고 12시간 실온에서 방치함에 의해, 판형상의 고품물을 얻었다.
- [0348] 이 고품물을 크기 0.5 내지 3cm 정도로 손으로 분할하고, 분쇄기(Tri Blender, TRIO SCIENCE제)를 이용하여 파쇄함에 의해, 킬레이트/금속/바인더 조립물(1, 3, 5 내지 8, 10, 13, 15 내지 20)을 얻었다. 또한, 화이트 카본은 필요에 응하여, 고품물과 함께 분쇄기에 투입하여 분쇄를 행하였다.
- [0349] 얻어진 킬레이트/금속/바인더 조립물(1, 3, 5 내지 8, 10, 13, 15 내지 18)은, 모두 체 분류를 행하고, 입자경 300 내지 700 μ m의 것을 사용하여 이하에 나타내는 평가를 실시하였다.

표 3

	금속(b)		칼레이트제(a)		비인터(c)		기타	
	종류	비율	종류	비율	종류	비율	종류	비율
조립물 1	CuSO ₄	2.5	HIDS	35	PEG8000	62.5		
조립물 2	CuSO ₄	2.5	IDS	35	PEG8000	62.5		
조립물 3	CuSO ₄	2.5	MGDA	35	PEG8000	62.5		
조립물 4	CuSO ₄	10	HIDS	20	PEG8000	70		
조립물 5	CuSO ₄	0.5	HIDS	30	PEG8000	69.5		
조립물 6	CuSO ₄	5	HIDS	35	PEG8000	40	망초	20
조립물 7		구리 착체 L1		20	PEG8000	80		
조립물 8		구리 착체 L2		40	PEG8000	60		
조립물 9		구리 착체 L3		50	PEG8000	50		
조립물 10	MnCl ₂	2.5	HIDS	35	PEG8000	62.5		
조립물 11	CoCl ₂	2.5	HIDS	35	PEG8000	62.5		

[0350]

표 4

변색	기타		비인더(c)		일레이트제(a)		금속(b)		비인더(c)		비율	변색
	종류	비율	종류	비율	종류	비율	종류	비율	종류	비율		
조림물 1			PEG4000	57.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 2			PEG8000	57.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 3			EO/PO	57.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 4			C16/18-50	57.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 5			C18-40	57.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 6			C18-30	52.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5			5	○
조림물 7			C16/18-80	52.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 8			경화피마자유-80	52.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5			5	○
조림물 9			경화피마자유-100	57.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 10			PEG8000	57.5	IDS	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 11			PEG4000	57.5	HDS	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 12			PEG8000	57.5	HDS	40	CuSO ₄	2.5				○
조림물 13			PEG8000	55	MGDA	40	MnCl ₂	5				○
조림물 14			PEG4000	57.5	구리 착체 L2	42.5						○
조림물 15 (비교품)			PEG8000	57.5	-	-	CuSO ₄	2.5			40	×
조림물 16 (비교품)				-	MGDA	40	CuSO ₄	2.5			57.5	△
조림물 17 (비교품)			파르미탄산	57.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5				×
조림물 18 (비교품)			C18-20	52.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5			5	×
조림물 19 (비교품)			C22-30	52.5	MGDA	40	CuSO ₄	2.5			5	×
조림물 20 (비교품)			PEG8000	52.5	EDTA	40	CuSO ₄	2.5				○

[0351]

[0352]

표중의 약칭 성분은 이하의 것을 사용하였다.

[0353]

<(a)성분>

[0354]

· HDS : 3-히드록시-2,2'-이미노디호박산 4나트륨염(주식회사 닛폰촉매제)

[0355]

· IDS : 2,2'-이미노디호박산 4나트륨염(관쿠세스 주식회사제)

[0356]

· MGDA : 메틸글리신3나트륨염(BASF 주식회사제)

[0357]

또한, 비교예로서 하기한 일레이트제를 사용하였다.

[0358]

· EDTA : 에틸렌디아민4아세트산 나트륨(관동화학주식회사제)

[0359]

<(b)성분>

[0360]

· CuSO₄ : 황산 구리(II) 5수화물(관동화학주식회사제)

[0361]

· MnCl₂ : 염화 망간(II) 4수화물(관동화학주식회사제)

- [0362] 또한, 비교예로서 하기한 코발트 화합물을 사용하였다.
- [0363] · CoCl₂ : 염화 코발트(Ⅱ)(고메야마 약품 공업 주식회사제)
- [0364] <(c)성분>
- [0365] · PEG6000 : 폴리에틸렌글리콜#6000M(라이온 주식회사제)
- [0366] · PEG4000 : 폴리에틸렌글리콜#4000(라이온 주식회사제)
- [0367] · EO/PO : GENAPOL PF 80 POWDER(클라리앤드재팬 주식회사제)
- [0368] · C16/18-50 : Lutensol AT50POWDER(BASF재팬 주식회사제)
- [0369] · C16/18-80 : Lutensol AT80POWDER(BASF재팬 주식회사제)
- [0370] · C18-40 : EMALX640(일본 에멀선 주식회사제)
- [0371] · C18-30 : EMALX630(일본 에멀선 주식회사제)
- [0372] · 경화피마자유-80 : EMALX HC-80(일본 에멀선 주식회사제)
- [0373] · 경화피마자유-100 : EMALX HC-100(일본 에멀선 주식회사제)
- [0374] 또한, 비교예로서 하기한 바인더 화합물을 사용하였다.
- [0375] · PEG1540 : 폴리에틸렌글리콜#1540(라이온 주식회사제)
- [0376] · C18-20 : EMALX620(일본 에멀선 주식회사제)
- [0377] · C22-30 : EMALX BHA-30(일본 에멀선 주식회사제)
- [0378] <그 밖의 성분>
- [0379] · 화이트 카본 : 토쿠실N (주식회사 토쿠야마제)
- [0380] · 파르미틴산 : 파르미틴산 특급 시약(관동화학주식회사제), 용점 60 내지 63도)
- [0381] · 망초 : 중성 무수망초(시코쿠 화성공업 주식회사제)
- [0382] 계속해서, 계면활성제 함유 입자, 표면 처리 무기 입자, 및 표백 활성화제 입자를 조정하였다. 이들에 과탄산 나트륨, 킬레이트/금속/바인더 조립물, 탄산 나트륨, 효소를 분체로 균일하게 혼합하고, 표 5, 및 표 6에 표시하는 표백 세제 조성물을 제작하였다. 또한, 표 5는 표 3의 조립물을 사용한 결과이고, 표 6은 표 4의 조립물을 사용한 결과이다.

표 6

	실시액																				비교액					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6		
과관신영 1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	45	6	6	6	6	6		
과관신영 2																										
과관신영 3																										
1	1																									
2	1																									
3		1																								
4			1																							
5				1																						
6					1																					
7						1																				
8							1																			
9								1																		
10									1																	
11										1																
12											1															
13												1														
14													1													
15 (비교용)																										
16 (비교용)																										
17 (비교용)																										
18 (비교용)																										
19 (비교용)																										
20 (비교용)																										
출생회계	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5							
OBC																										
계면활성제 함유 입자	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	78	81.5	10	82	82	82	82	82		
탄산나트륨																										
표면활성제 피복입자	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
홍소	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
표백용제(투트쿠민)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
조판용제(본색)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
용해용제	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

[0384]

[0385] 「계면활성제 함유 입자의 조정」

[0386] 표 7에 표시하는 조성에 따라, 이하의 순서로 계면활성제를 함유하는 입자(계면활성제 함유 입자)를 조정하였다.

표 7

계면활성제 함유 입자의 성분	함유량
MES	11
LAS-Na	0.7
LAS-K	0.3
비누	4
비이온 계면활성제	4
A형 제오라이트	15
탄산나트륨	밸런스
탄산칼륨	5
형광 증백제	0.1
폴리머 A	2
황산나트륨	13
향료	0.2
수분	7.0

[0387]

[0388]

우선, 교반 장치를 장비한 재킷 부착 혼합조에 물을 넣고, 온도를 60℃로 조정하였다. 이것에 MES와 비이온 계면활성제를 제외한, 나머지 계면활성제를 첨가하고, 10분간 교반하였다. 계속해서 아크릴산/말레인산 공중합체의 나트륨(폴리머(A))을 첨가하고, 다시 10분간 교반한 후, 분말 A형 제오라이트의 일부(7.0% 상당량(대 각 입자균, 이하 같음)의 날화시 첨가용의 A형 제오라이트, 3.2% 상당량의 분쇄 조제용 A형 제오라이트, 및 2.0% 상당량의 표면 피복용의 A형 제오라이트를 제외한다), 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 염화 나트륨, 황산 나트륨을 첨가하였다. 그리고, 다시 20분간 교반하여 수분 38%의 분무 건조용 슬러리를 조제한 후, 향료식 분무 건조탑을 이용하여 열풍 온도 280℃의 조건으로 분무 건조하여, 평균 입자경 290 μ m, 부피밀도 0.32g/ml, 수분 5%의 분무 건조 입자를 얻었다.

[0389]

「평균 입자경의 측정 방법」

[0390]

우선, 측정 대상물(샘플)에 관해, 눈크기 1,680 μ m, 1,410 μ m, 1,190 μ m, 1,000 μ m, 710 μ m, 500 μ m, 350 μ m, 250 μ m, 149 μ m의 9단의 체와 받이접시를 이용하여 분급 조작을 행하였다. 분급 조작은, 우선 받이접시의 상부에 해당 9단의 체를, 위를 향하여 눈크기가 점차로 커지도록 적층하고, 최상부의 눈크기 1,680 μ m의 체의 위로부터 100g/회의 샘플을 넣었다. 뒤이어, 덮개를 덮고 로타형 체 진탕기(이이다 제작소사제, 태핑 : 156회/분, 롤링 : 290회/분)에 부착하고, 10분간 진동시킨 후, 각각의 체 및 받이접시상에 잔류한 샘플을 체 눈마다 회수하여, 샘플의 질량을 측정하였다.

[0391]

받이접시와 각 체의 질량 빈도를 적산하여 가면, 적산의 질량 빈도가, 50% 이상이 되는 최초의 체의 눈크기를 a_{μ} m으로 하고, a_{μ} m보다 1단 큰 체의 눈크기를 b_{μ} m으로 하고, 받이접시로부터 a_{μ} m의 체까지의 질량 빈도의 적산을 c%, 또한 a_{μ} m의 체 위의 질량 빈도를 d%로 하여, 상기 수식(1)로부터 평균 입자경(질량 50%)을 구하였다.

[0392]

한편, MES의 수성 슬러리(수분 농도 25%)에, 비이온 계면활성제의 일부(MES에 대해 25%)를 첨가하고, 수분을 11%가 될 때까지 박막식 건조기로 감압 농축하여, MES와 비이온 계면활성제의 혼합 농축물을 얻었다.

[0393]

상술한 건조 입자와, 이 혼합 농축물, 7.0% 상당량의 A형 제오라이트, 0.5% 상당량의 분무 첨가용을 제외한 나머지의 비이온 계면활성제, 형광 증백제 및 물을 연속 니더(주식회사 구리모토철공소제, KRC-S4형)에 투입하고, 날화 능력 120kg/h, 온도 60℃의 조건으로 날화하고, 계면활성제 함유 혼련물을 얻었다. 이 계면활성제 함유 혼련물을 구멍지름 10mm의 디스크를 장비한 펠레터 더블(후지 파우더 주식회사제, EXDFJS-100형)을 이용하여 압출하면서, 커터로 절단하여(커터 주속은 5m/s) 길이 5 내지 30mm 정도의 펠릿형상 계면활성제 함유 성형물을 얻었다.

[0394]

뒤이어, 얻어진 펠릿형상 계면활성제 함유 성형물에 분쇄 조제로서의 A형 제오라이트를 3.2% 상당량 첨가하고, 냉풍(10℃, 15m/s) 공존하에서 직렬 3단으로 배치한 피츠밀(호소카와 미크론 주식회사제, DKA-3)을 이용하여 분

쇄하였다(스크린 구멍지름 : 1단째/2단째/3단째=12mm/6mm/3mm, 회전수 : 1단째/2단째/3단째 어느 것이나 4700rpm). 최후에 수평 원통형 전동 혼합기(원통 직경 585mm, 원통 길이 490mm, 용기 131.7L의 드럼 내부 벽면에 내부 벽면과의 클리어런스 20mm, 높이 45mm의 방해판을 2장 갖는 것)로, 충전율 30용적%, 회전수 22rpm, 25℃의 조건으로 2.0% 상당량의 A형 제오라이트를 가하고, 1.0% 상당량의 비이온 계면활성제와 향료를 분무하면서, 1분간 전동하여 표면 개질하고, 계면활성제 함유 입자(평균 입경 550 μ m, 부피밀도 0.86g/ml)를 얻었다.

- [0395] 표중의 약칭 성분은, 이하의 것을 사용하였다.
- [0396] (계면활성제)
- [0397] · MES : 탄소수 16 : 탄소수 18=80 : 20의 지방산 메틸에스테르술포네이트의 나트륨염(라이온 주식회사제, AI=70%, 잔부는 미반응 지방산 메틸에스테르, 황산 나트륨, 메틸술포이트, 과산화 수소, 물 등)
- [0398] · LAS-K : 직쇄 알킬(탄소수 10 내지 14)벤젠술포산(라이온 주식회사제 라이폰LH-200(LAS-H 순분 96%)을 계면활성제 조성물 조제시에 48% 수산화 칼륨 수용액으로 중화한다). 표 7중의 배합량은, LAS-K로서의 질량%를 나타낸다.
- [0399] · LAS-Na : 직쇄 알킬(탄소수 10 내지 14)벤젠술포산(라이온 주식회사제 라이폰LH-200(LAS-H 순분 96%)을 계면활성제 조성물 조제시에 48% 수산화 나트륨 수용액으로 중화한다). 표 7중의 배합량은, LAS-Na로서의 질량%를 나타낸다.
- [0400] · 비누 : 탄소수 12 내지 18의 지방산 나트륨(라이온 주식회사제, 순분 : 67%, 타이터 : 40 내지 45℃, 지방산 조성 : C12 : 11.7%, C14 : 0.4%, C16 : 29.2%, C18F0(스테아린산) : 0.7%, C18F1(올레인산) : 56.8%, C18F2(리놀산) : 1.2%, 분자량 : 289)
- [0401] · 비이온 계면활성제 : ECOROL26(ECOGREEN사제 탄소수 12 내지 16의 알킬기를 갖는 알코올)의 산화 에틸렌 평균 15 몰 부가제
- [0402] · PEG6000 : 라이온 주식회사제 폴리에틸렌글리콜, 상품명 PEG#6000M(평균 분자량 7300 내지 9300)
- [0403] (형광 증백제)
- [0404] · 형광 증백제 : 치노필CBS-X(치바·스페셜티·케미칼주제)
- [0405] (빌더)
- [0406] · 황산 나트륨 : 중성 무수망초(시코쿠 화성공업 주식회사제)
- [0407] · 탄산 칼륨 : 탄산 칼륨(아사히 유리 주식회사제)
- [0408] · A형 제오라이트 : A형 제오라이트(미즈사와 화학 주식회사제)
- [0409] · 폴리머(A) : 아크릴산/말레인산 공중합체의 나트륨염, BASF사제, 상품명 소카란CP7
- [0410] (향료)
- [0411] · 향료 : 특개2002-146399호 공보[표 11] 내지 [표 18]에 표시하는 향료 조성물(B)
- [0412] (과탄산염)
- [0413] · 과탄산염(1) : 규산과 붕산 나트륨으로 코팅한 피복 과탄산 나트륨(미쓰비시가스화학 주식회사제 상품명 : SPC-D, 유효 산소량 13.2%, 평균 입경 760 μ m)
- [0414] · 과탄산염(2) : Zhejiang JINKE CHEMICALS사제 상품명 : SPCC, 유효 산소량 13.8%, 평균 입경 870 μ m
- [0415] · 과탄산염(3) : 미쓰비시가스화학 주식회사제 상품명 : SPC-Z, 유효 산소량 : 10.9%, (비위험물화를 위해, 과탄산 나트륨/탄산 나트륨/탄산 수소나트륨=77/3/20로 블렌드된 것)
- [0416] (효소)
- [0417] · 효소 : 에바라제8T(노보자임주제)/LIPEX50T(노보자임주제)/타마밀60T(노보자임주제)/셀자임0.7T(노보자임주제)=5/2/1/2(질량비)의 혼합물

- [0418] 표면 처리 무기 입자의 조제
- [0419] 탄산 나트륨 85질량%, MA/AA제 3질량%, 라우린산 7질량%, 및 잔부가 물로 이루어지는 표면 처리 무기 알칼리제 입자를 이하의 공정으로 조제하였다.
- [0420] MA/AA제는, 아크릴산/무수 말레인산 공중합체 나트륨염(제품명 : 아쿠아릭TL-400, 닛폰축매 주식회사제, 순분 40질량%수용액)을 사용하고, 라우린산은 일본유지 주식회사제, 제품명 : NAA-122(용점 43℃)를 사용하였다.
- [0421] (제 1 공정)
- [0422] 탄산 나트륨을, 호미날형상 셔블을 구비하고, 셔블-벽면 사이 클리어런스가 5mm의 프로세어믹서(태평양기공 주식회사제)에 투입하고(충전율 30용적%), 주축 150rpm로 교반을 개시하였다(초퍼 회전수 : 1015rpm, 블레이드 선단 속도(주축) : 6.9m/s). 교반 시작 후 10초 후에 MA/AA제를 분무각 115도의 가압 노즐(플랫 노즐)로 180초 분무 첨가하고, 조립·피복 조작을 행하여 입자를 제조하였다. 또한, 이 제 1 공정에서 조제된 입자 전량에 있어서의 수분량이 10질량%를 초과하고 있는 경우에는, 상기 장치에 열풍을 도입하여 건조하고, 입자 전체의 수분량을 10질량% 이하로 조정하였다.
- [0423] (제 2 공정)
- [0424] 계속해서 상기 프로세어믹서의 교반을 계속하면서, 라우린산을 분무각 60도의 가압 노즐(폴 콘 노즐)로 180초 분무 첨가하고, 피복 조작을 행하였다. 30초간 교반을 계속하여 입자를 얻었다.
- [0425] (제 3 공정)
- [0426] 뒤이어, 제 2 공정에서 얻어진 입자를, 유동층(Glatt-POWREX, 형번 FDWRT-20, 주식회사 파우렉스제)에 충전하고, 충전 후 15℃의 바람(공기)을 유동층 내에 보내어, 입자의 냉각 조작을 행하고, 20℃까지 냉각된 입자를 얻었다. 유동층 내 풍속은 유동화 상태를 확인하면서 0.2 내지 10.0m/s의 범위에서 조정하였다. 얻어진 입자를 눈크기 2000 μ m의 체를 이용하여 분급하고, 눈크기 2000 μ m의 체를 통과한 입자군을 표면 처리 무기 입자로서 얻었다.
- [0427] 「표백 활성화제 입자(OBS)의 조제」
- [0428] 우선, 표백 활성화제로서 4-도데카노일옥시벤젠술포산 나트륨을 합성하였다. 원료로서 p-페놀술포산 나트륨(관동화학주식회사제 시약), N,N-디메틸포름아미드(관동화학주식회사제 시약), 라우린산 클로라이드(도쿄 화학공업 주식회사제 시약), 아세톤(관동화학주식회사제 시약)을 통하여, 이하의 방법으로 합성을 행하였다. 미리 탈수 처리한 p-페놀술포산 나트륨 100g(0.51mol)을 디메틸포름아미드 300g중에 분산시키고, 마그네틱 스티어러로 교반하면서 라우린산 클로라이드 111g(0.51mol)을 50℃에서 30분 걸러서 적하하였다. 적하 종료 후 3시간 반응을 행하고, 디메틸포름아미드를 감압하(0.5 내지 1mmHg), 100℃에서 제거하고, 아세톤 세정 후, 물/아세톤 (=1/1mol) 용매중에서 재결정시켰다. 수율은 90%이었다.
- [0429] 이렇게 하여 얻어진 4-도데카노일옥시벤젠술포산 나트륨 70질량부, PEG[폴리에틸렌글리콜#6000M(라이온 주식회사제)]20질량부, 탄소수 14의 α -올레핀술포산 나트륨 분말품(리포란PJ-400(라이온 주식회사제)) 5질량부의 비율이 되도록 호소카와 미크론사제, 엑스틀드·오믹스EM-6형에 공급하고, 혼련 압출(혼련 온도 60℃)함에 의해 지름이 0.8mm ϕ 의 누들형상의 압출품을 얻었다. 이 압출품(냉풍에 의해 20℃로 냉각)을, 호소카와 미크론사제 피츠밀DKA-3형에 도입하고, 또한 조제로서 A형 제오라이트 분말 5질량부를 마찬가지로 공급하고, 분쇄하여 평균 입자경 약 700 μ m의 표백 활성화제 입자(OBS)를 얻었다.
- [0430] 「표백 활성화제 입자(OBC)의 조제」
- [0431] 표백 활성화제로서 4-데카노일옥시안식향산(미쓰이화학 주식회사제) 70질량부, PEG[폴리에틸렌글리콜#6000M(라이온 주식회사제)] 20질량부, 탄소수 14의 α -올레핀술포산 나트륨 분말품(리포란PJ-400(라이온 주식회사제)) 5질량부의 비율이 되도록 호소카와 미크론사제 엑스틀드·오믹스EM-6형에 공급하고, 혼련 압출(혼련 온도 60℃)함에 의해 지름이 0.8mm ϕ 의 누들형상의 압출품을 얻었다. 이 압출품(냉풍에 의해 20℃로 냉각)을, 호소카와 미크론사제 피츠밀DKA-3형에 도입하고, 또한 조제로서 A형 제오라이트 분말 5질량부를 마찬가지로 공급하고, 분쇄하여 평균 입경 약 700 μ m의 표백 활성화제 입자(OBC)를 얻었다.
- [0432] 「제균력 평가」
- [0433] 제균제 조성물이 0.07질량% 농도의 액상의 시험액 9.9m ℓ 을 조제하였다. 시험액에 균수가 108개/m ℓ 가 되도록 조

정된 대장균 모액(IF03972) 0.1ml을 첨가하고, 균일하게 교반하였다. 10분 후에 1ml 채취하고, 9ml의 SCDLP 배양기(Soybean-Casein Digest Broth with Lectin & Polysorbate 80 : 와코준야쿠 공업 주식회사제)에 가하여, 10배 희석액으로 하였다. 얻어진 희석액을 다시 10배로 희석하는 조작을 4회 반복하여, 10배로부터 100000배의 희석을 얻었다. 이들 각 희석액으로부터 1.0ml을 살레에 채취하고, SCDLP 한천 배지(Soybean-Casein Digest Ager with Lectin & Polysorbate 80 : 와코준야쿠 공업 주식회사제) 15ml을 가하여 균일화하고, 37℃에서 2일간 배양한 후, 콜로니 수 70 내지 300의 범위에 있는 것을 선택하여 콜로니를 카운트하고 생존 균수를 구하고, 초균수(初菌數)의 대수치(對數値)와 시험 후의 생존 균수의 대수치와의 차를 제균수로 하였다.

[0434] (제균력 평가 기준)

[0435] 제균제 조성물(K) 미배합의 경우와 비교하여, 이하의 4단계로 제균력을 평가하였다.

[0436] × : 제균수 1자릿수 미만

[0437] △ : 제균수 1자릿수 이상 2자릿수 미만

[0438] ○ : 제균수 2자릿수 이상 3자릿수 미만

[0439] ◎ : 제균수 3자릿수 이상

[0440] 결과를 표 5, 8, 9, 10에 표시한다.

[0441] 「과산화 수소 안정성 평가(1)」

[0442] 상기 제균제 조성물에 관해 이하의 방법으로 과산화 수소 안정성 시험을 행하였다. 용기(외측에서 코트 마분지(평량 : 350g/m²), 왁스 샌드지(평량 30g/m²), 크라프트 펄프지(평량 : 70g/m²)의 3층으로 이루어지는 종이 용기(투습도 25g/m² · 24 시간(40℃, 90%RH))이고 3변이 155mm, 95mm, 145mm의 상자형 용기)에, 제균제 조성물 100g을 넣고, 45℃, 25℃ 리사이클 조건(45℃ · 습도 85%16h, 25℃ · 습도 65%8h)으로 2W 보존 후, 요드메트리법으로 과산화 수소(과탄산 나트륨)의 안정성 평가를 행하였다.

[0443] (과산화 수소 안정성 평가 기준)

[0444] 과탄산 나트륨의 잔존률의 수치로부터, 이하의 5단계로 과산화 수소 안정성을 평가하였다.

[0445] 5점 : 90% 초과

[0446] 4점 : 80% 초과 내지 90% 이하

[0447] 3점 : 70% 초과 내지 80% 이하

[0448] 2점 : 60% 초과 내지 70% 이하

[0449] 1점 : 40% 초과 내지 60% 이하

[0450] 0점 : 0% 내지 40% 이하

[0451] 결과를 표 8 내지 10, 12 내지 14에 표시한다.

[0452] <표 3, 및 표 5의 결과의 정리>

[0453] 이상의 결과로부터, 실시예 1 내지 23에서는, 제균 효과, 과산화물 안정성 함께 높은 평가가 얻어졌다. 또한, 실시예 1 내지 3은, 조립물에 함유되는 구리의 양이 다르기 때문에, 다른 성분 함유량은 같지만, 과산화물 안정성에 차이가 보여졌다. 이것은, 구리의 양이 많으면 과산화물의 안정성을 방해하기 때문이다.

[0454] 실시예 1, 4, 5에 비하여, 실시예 6, 7, 8은 킬레이트제와 구리가 동일 입자중에 존재하고 있기 때문에 과산화물의 안정성이 향상하였다.

[0455] 실시예 9는 조립물중의 구리의 함유량이 많고, 구리와 과산화물과의 접촉 빈도가 늘어나기 때문에, 과산화물의 안정성이 저하 경향에 있다.

[0456] 실시예 10은 킬레이트제/구리의 비율이 높고, 비율이 너무 높아도 효과가 저하되어 버리기 때문에, 제균 효과가 저하 경향에 있다. 또한, 조립물의 배합량이 많고, 구리와 과산화물과의 접촉 빈도가 늘어나기 때문에 과산화물의 안정성이 저하 경향에 있다.

- [0457] 실시예 11은 조립물에 무기물(망초)을 함유해도 같은 정도의 효과가 발현하였다.
- [0458] 실시예 12 내지 13은 착체화 하여도 같은 정도의 효과가 발현하였다.
- [0459] 실시예 14는, 킬레이트제로서 디피콜린산을 사용하면 효과는 저하 경향에 있다.
- [0460] 실시예 15 내지 17은 과산화물의 종류나 양, 조립물의 양을 바꾸어도 같은 정도의 효과가 발현하였다.
- [0461] 실시예 18 내지 23에서는, 활성화제를 함유하고 있기 때문에, 황색 포도구균에 대해서도 높은 제균 효과가 얻어졌다.
- [0462] 실시예 20은 킬레이트제/구리의 비율이 낮고, 구리와 과산화물과의 접촉 빈도가 늘어나기 때문에, 과산화물의 안정성이 저하되었다. 또한, 세탁액중에서 착체를 형성하지 않는 구리의 존재 확률이 증가하고, 활성 산소에 의해 활성화제를 무력화하여 버리기 때문에, 활성화제의 효과에도 악영향을 주었다.
- [0463] 실시예 22는 조립물의 배합량이 너무 많고, 구리와 과산화물과의 접촉 빈도가 늘어나기 때문에, 과산화 수소의 안정성이 저하 경향에 있다. 또한, 세탁액중에서 착체를 형성하지 않는 구리의 존재 확률이 증가하고, 활성 산소에 의해 활성화제를 무력화하여 버리기 때문에, 활성화제의 효과에도 악영향을 주었다.
- [0464] 이들에 대해, 비교예 1은 과산화물을 함유하지 않기 때문에, 제균 효과는 없었다. 비교예 2는 바인더 화합물을 함유하지 않기 때문에, 과산화물 안정성이 낮았다. 비교예 3은 구리를 포함하지 않기 때문에 과산화물의 안정성은 좋았다. 비교예 4는 조립하고 있지 않기 때문에, 과산화물 안정성이 낮았다. 비교예 5는 구리를 바인더로 조립하고 첨가하고 있기 때문에, 안정성은 비교적 양호하지만, 본 발명의 킬레이트제가 포함되어 있지 않기 때문에 제균 효과가 낮았다.
- [0465] 또한, 비교예 6, 7은, 구리 대신에 각각 망간, 코발트를 함유하는 조립물을 사용하였기 때문에, 제균 효과는 얻어지지 않았다. 또한, 비교예 8은 킬레이트제를 함유하지 않기 때문에, 제균 효과가 낮았다. 또한, 비교예 9는 배위좌가 6의 킬레이트제를 사용하였기 때문에, 제균 효과를 얻을 수가 없었다.
- [0466] 「쿠르쿠민 오염포 표백력 평가」
- [0467] (쿠르쿠민 오염포의 조제)
- [0468] 0.002% 쿠르쿠민(MERCK-Schuchardt사제)/탄산 나트륨 수용액에 25×30cm의 유화 헤파(세탁과학협회로부터 구입) 5장을 담그고, 20분간 침지시켰다. 포를 취출하고, 2분간 수도물로 유수 행균을 행하고, 탈수하고, 자연 건조한 후, 2×2cm의 시험편으로 하여, 실험에 제공하였다.
- [0469] (쿠르쿠민 오염포의 표백 시험)
- [0470] 상기 표백제 조성물 2g을 25℃ 수도물 198g에 첨가하고, 2분간 용해(200ml 비커, 길이 3cm의 교반자를 이용하여, 100rpm으로 교반)함으로써 시험액을 조제하고, 이것에 상기에서 얻어진 오염포 3장을 30분간 붙여 두었다. 그 후, 이온 교환수로 행균 3분, 탈수 1분을 행하고, 25℃에서 12시간 풍건하였다.
- [0471] 원포 및 세정 전후의 반사율은 일본전색공업 주식회사제 NDR-101DP로 460nm의 필터를 사용하여 측정하고, 하기 수식(2)에 의해 세정 표백력을 구하여, 표백 성능의 평가를 행하였다. 표백력은 5장의 오염포에 대한 표백력의 평균치를 구하여, 하기에 나타내는 3단계의 평가 기준에 의해 평가하였다.

수학식 2

$$\text{표백력 (\%)} = \frac{\text{표백처리후의 반사율} - \text{표백처리전의 반사율}}{\text{원포의 반사율} - \text{표백 처리전의 반사율}} \times 100 \quad \dots (2)$$

- [0472]
- [0473] (쿠르쿠민 표백력 평가 기준)
- [0474] △ : 비교예 1에 비하여 표백력이 낮는데 +5% 미만
- [0475] ○ : 비교예 1에 비하여 표백력이 높고, +5% 이상 10% 미만

- [0476] ◎ : 비교예 1에 비하여 표백력이 현저하게 높고, +10% 이상
- [0477] 결과를 표 6에 표시한다.
- [0478] 「조립물의 변색 시험」
- [0479] 표백성 조성물에 관해 이하의 방법으로 조립물의 변색(제품의 외관 유지) 시험을 행하였다.
- [0480] 유리 용기(SV-50A, 일진 리카 유리 주식회사제)에 표 6의 표백성 조성물 10g을 넣고, 캡을 반개(半開)로 하여 45℃, 25℃ 리사이클 조건(45℃·습도 85%16h, 25℃·습도 65%8h)으로 10일간 보존 후, 각 표백성 조성물의 외관을 육안으로 확인, 하기에 나타내는 3단계의 기준에 의해 평가하였다.
- [0481] (조립물의 변색 평가 기준)
- [0482] × : 표백성 조성물이 현저하게 변색하고 있고, 흑색이나 진한 차색으로 변색한 입자가 존재한다
- [0483] ○ : 표백성 조성물이 약간 변색하고 있고, 옅은 차색으로 변색한 입자가 존재한다
- [0484] ◎ : 표백성 조성물이 거의 변색 없고, 흑색이나 갈색으로 변색한 입자가 존재하지 않는다
- [0485] 결과를 표 6에 표시한다.
- [0486] 「용해성 시험」
- [0487] 표백성 조성물에 관해 이하의 방법으로 용해성 시험을 행하였다.
- [0488] 2L 비커에 20도의 수도물을 1L, 5×5cm의 폴리에스테르 저지(염색시제 주식회사제) 5장을 넣고, 4cm×2cm(두께 1mm)의 날개를 4장 구비(날개 각도 45도)한 패들 스티어러로 120rpm으로 교반(날개 바닥부의 높이는 비커의 바닥부터 1cm의 위치)을 행하고 있는 중에 표 6에 표시하는 표백성 조성물을 1g 첨가하고, 10분간 교반을 행하였다. 그 후, 흑색의 여과지를 이용하여 흡인 여과를 행하고, 여과지상의 용해 잔여물을 육안으로 관찰하고, 하기에 나타내는 2단계의 기준에 의해 평가하였다.
- [0489] (표백성 조성물의 용해성 평가 기준)
- [0490] × : 입상(粒狀)의 용해 잔여물이 존재한다(제오라이트나 화이트 카본의 분상의 잔류물은 제외한다)
- [0491] ○ : 입상의 용해 잔여물이 존재하지 않는(제오라이트나 화이트 카본의 분상의 잔류물은 제외한다)
- [0492] 결과를 표 6에 표시한다.
- [0493] <표 4, 및 표 6의 결과의 정리>
- [0494] 이상의 결과로부터, 실시예 1 내지 18에서는, 표백 효과, 조립물의 변색 방지 효과, 용해성 모두 높은 평가가 얻어졌다. 비교예 1은 킬레이트제를 함유하지 않기 때문 조립물의 변색 방지 효과가 낮았다. 비교예 3 내지 5는 본 발명의 바인더가 아니기 때문에 조립물의 변색 방지 효과가 낮았다. 비교예 6은 본 발명에서의 (b)성분에 해당하지 않는 킬레이트제를 사용하였기 때문에 표백 효과가 낮았다.
- [0495] <표백 세제 조성물(2)의 조정>
- [0496] (a)성분으로서, 앞에서 설명한 <(a) 성분>에 기재한 킬레이트제를 사용하였다.
- [0497] (b)성분으로서, 상기 황산 구리(II) 5수화물, 염화 코발트, 착체(L1, L2)에 더하여 하기한 화합물을 사용하였다.
- [0498] · CuCl₂ : 염화 구리(II) 2수화물(관동화학주식회사제)
- [0499] · 글루콘산 Cu : 글루콘산 구리(II)(도쿄 화학 주식회사제)
- [0500] (c)성분으로서, 폴리에틸렌글리콜#6000M(라이온 주식회사제), 및 아크릴산/무수 말레인산 공중합체 나트륨염(제품명 : 아쿠아릭TL-400, 닛폰축매(주)제, 순분 40질량% 수용액)(이후 MA제로 표기)을 사용하였다.
- [0501] (a) 내지 (c)성분과, 용해 촉진제, 표면 피복제를 사용하여, 이하에 나타내는 3가지의 방법으로 산화 촉매 입자를 제조하였다. 각 성분의 조성을 표 8 내지 10에 표시한다.

표 8

	실시에															비교예					
	교반조리			안출조리			파쇄조리			교반조리			안출조리			파쇄조리					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6					
구리 함유물(b)	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%		2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%					
구리 착체 L4										50%											
구리 착체 L2																					
칼레이트제(a)	25%			47.5%			47.5%														
디피콜린산																					
IDS																					
HDS																					
MGDA		25%					47.5%														
EDTA																					
비교 칼레이트제(배위좌 6)																					
PEG8000				50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	10%	50%	50%	50%	50%	50%					
MA계	10%																				
용해 촉진제	57.5%	57.5%								82.5%	57.5%	47.5%	47.5%								
표면 피복제	5%	5%								5%	5%										
a/b(물비)	7.4	9.2	14.1	17.5	28.4	14.1	13.5	17.5	14.1	17.5	-	6.6	-	12.5	-	12.5					
대상규제균력	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	△	×	△	×	△	×					
과산화수소 안정성	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	1	4	1	4	1	4					

[0502]

표 9

		실시에																		
		파쇄조립																		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20									
구리 화합물(b)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
칼레이트제(a)	IDS	0.5%		0.7%		1.4%														
	MGDA		0.4%		0.6%															
바인더 화합물(c)	PEG6000	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
용해 촉진제	당초	49%	49.1%							48.1%	48.4%	48.1%	46.8%							
ab(올비)		0.74	0.74	1	1.1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
대장균 제균력		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
과산화수소 안정성		3	3	3.5~4	3.5~4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[0503]

표 10

	실시에					비교예							
	파쇄조립					파쇄조립							
	21	22	23	7	8	9	10	11	12				
구리 화합물 (b)	CuSO ₄ · 5H ₂ O 2.5%					2.5%							
	CuCl ₂ · 2H ₂ O 1.7%												
	블루프린스Cu 4.5%												
금속 화합물 (구리 이외)					2.8%								
킬레이트제(a)	IDS 47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%
바인더 화합물 (c)	PEG6000 50%	50.8%	48%	50.1%	49.7%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
용해 촉진제													
a/b (물비)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
대장균 제균력	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
과산화수소 안정성	4	4	4	4	3	1	5	4	4	4	4	4	4

[0504]

[0505]

「산화 촉매 입자의 제조」

[0506]

(교반 조립법에 의한 입자 제조)

[0507]

(a)성분 750g, (b)성분 75g, 황산 나트륨(시코쿠 화학공업 주식회사제 중성 무수망초) 1725g을 주식회사 마츠보 사제레디게믹서 M20형에 투입하고, 교반시키면서 (c)성분 300g을 천천히 적하하고, 또한 교반시키면서 미분 실리카(주식회사 토쿠야마(주)제 토쿠실) 50g을 첨가함에 의해, 목적하는 산화 촉매 입자를 얻었다.

[0508]

(압출 조립법에 의한 입자 제조)

[0509]

(a) 내지 (c)성분, 합계 500g을 표 8의 비율이 되도록 주식회사 쿠리모토철공소제 연속 니더 KRS-S1형에 투입하고, 65℃에서 혼련 후, 직경 1mm의 다공성 스크린을 통하여 압출함에 의해, 누들형상의 고휘물을 얻었다. 이 고휘물을, 오카다정공 주식회사제 NEW SPEED MILL을 이용하여 파쇄함에 의해, 산화 촉매 입자를 얻었다.

[0510]

(파쇄 조립법에 의한 입자 제조)

[0511]

(a) 내지 (c)성분, 합계 500g을 표 8 내지 10의 비율이 되도록, 압출 조립법과 마찬가지로 65℃에서 혼련 후, 다공성 스크린을 통과하지 않고서 압출함에 의해, 괴상의 고휘물을 얻었다. 이 괴상 고휘물을 수센치각의 괴로

분쇄 후, 압출 조립법과 마찬가지로 과쇄함에 의해, 산화 촉매 입자를 얻었다. 얻어진 산화 촉매 입자는, 모두 체 분류를 행하여, 입경 300 내지 700 μ m의 것을 사용하여 이하에 나타내는 평가를 실시하였다.

[0512] 계속해서, 표 11에 표시하는 조성에 따라, 과탄산 나트륨(상기 과탄산염(1)), 상기 계면 활성 함유제 입자, 상기 효소, 탄산 나트륨(아사히 유리 주식회사제, 소다회), 및 상기 표백 활성화제 입자(OBS)를 수평 원통형 전동 혼합기(원통 직경 585mm, 원통 길이 490mm, 용기 131.7L의 드럼 내부 벽면에 내부 벽면과의 클리어런스 20mm, 높이 45mm의 방해판을 2장 갖는 것)로, 충전율 30용적%, 회전수 22rpm, 25℃의 조건으로 1분간 전동하여 혼합하고, 베이스 조성물을 얻었다.

[0513] 베이스 조성물 1000g에 상기 산화 촉매 입자 10g을 배합하고, 균일하게 혼합함에 의해, 표백 세제 조성물(2)을 얻었다.

표 11

베이스 조성물	배합률
과탄산나트륨	5.0
계면활성제 함유입자	77.5
탄산나트륨	15
효소	2
표백 활성화제 입자	0.5

[0514]

「제균력 평가」

[0515]

[0516] 앞에서 설명한 「제균력 평가」와 같은 방법으로 대장균에 대한 제균력을 평가하였다. 결과를 표 8 내지 10에 표시한다.

[0517]

「과산화 수소 안정성 평가」

[0518]

앞에서 설명한 「과산화 수소 안정성 평가」와 같은 방법으로 과산화 수소 안정성 시험을 행하였다. 결과를 표 8 내지 10에 표시한다.

[0519]

<표 8 내지 10의 결과의 정리>

[0520]

이상의 결과, 실시예 1 내지 23에서는, 모두 제균력, 과산화 수소 안정성 함께 충분한 값을 나타내었다. 또한, 표 9에 표시하는 바와 같이, (a)성분과 (b)성분의 몰비(a/b)를 0.74 내지 91.2의 범위에서 변화시킨 실시예 11 내지 20을 비교하면, a/b의 값이 클수록 제균력, 과산화 수소 안정성 함께 높아지는 것을 알았다.

[0521]

또한, 비교예 1, 3, 5, 9에서는 (a)성분을 포함하지 않기 때문에, 제균력, 과산화 수소 안정성 함께 낮고, 비교예 2, 4, 6에서는 킬레이트제로서 배위좌가 6의 EDTA를 사용하였기 때문에, 과산화 수소 안정성은 높은 것이지만 제균력이 낮았다. 비교예 8에서는 (b)성분 대신에 Co 화합물을 사용하였기 때문에, 과산화 수소 안정성은 충분한 것이지만 제균력이 낮았다. 비교예 11에서는 (a)성분, 및 (b)성분 모두 포함하지 않기 때문에, 과산화 수소 안정성은 높은 것이지만 제균력이 낮았다. 또한, 비교예 12는, (a) 내지 (c)성분을 모두 포함하지 않는 베이스 조성물이어서, 과산화 수소 안정성은 충분하지만, 제균력은 없다.

[0522]

<표백제 조성물의 조성>

[0523]

(a)성분으로서, 앞에서 설명한 <(a) 성분>에 기재한 킬레이트제에 더하여 이하의 화합물을 사용하였다.

[0524]

· 디포콜린산 : 2,6-피리딘디카르본산(마크 주식회사제)

[0525]

· NTA3Na : 니트릴로트리아세트산 3나트륨염(관동화학주식회사)

[0526]

· STPP : 트리폴리인산 나트륨(관동화학주식회사)

[0527]

(b)성분으로서 상기 황산 구리 5수화물, 착체(L1, L2)에 더하여,

[0528]

· MnSO₄ : 황산 망간(II) 5수화물(관동화학주식회사제)

[0529]

및 이하에 나타내는 착체를 사용하였다.

[0530] (c)성분으로서, 상기 PEG6000, PEG4000, 및 MA제를 사용하였다.

[0531] 「산화 촉매 입자의 제조」

[0532] 앞에서 설명한 「산화 촉매 입자의 제조」에 나타난 3가지의 방법으로 산화 촉매 입자를 제조하였다. 각 성분의 조성을 표 12 내지 14에 표시한다.

표 12

성분	실시예															비교예											
	교반조일					양출조일					산화조일					비교조일											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	1	2	3	4	5
전이금속 화합물 (b)	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.25	1.25						2.5	2.5	2.5		
구리 화합물 L4																			50								
망간 화합물 M1																				50							
구리 화합물 L2																											
양간 화합물 M2																											
디피리리산																											
IBS	25		25		47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5													47.5
PEG																											
비교 폴리머트렌트(비유좌 6) PEGTA																											
바인더 화합물 (c)	10	10	10	10	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
용매 촉진제	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5
표면 피복제	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
PEG(올핀)	7.4	9.2	7.2	8.9	14.1	17.5	13.6	18.9	28.4	11.1	13.5	17.5	27.4	13.6	13.0	16.9	13.9	17.2	14.1	13.6	17.5	16.9	12.5	12.0	-	-	-
카피 표백제	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
표상용수소양정	4	4	5	5	4	4	5	5	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	4	4	4	5	4	4	5	4	5

[0533]

표 13

	실시예											
	피해조립											
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32		
천이금속 화합물(b)	MnSO ₄ · 5H ₂ O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
클레이트(a)	IDS	1.1		1.4		2.8					7.0	55.8
	MCHA		0.9		1.2		2.2					45
비인더 화합물(c)	PEG6000	50	50	50	50	50	50	50	50	50	43.2	50
용해 촉진제	망초	47.9	48.1			46.2	46.8	42	43.4			4
ab(물田)		0.8	0.8	1.0	1.1	2	2	5	5	40	40	40
카레 표백력		○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
과산화수소 안정성		3	3	4	4	5	5	5	5	5	5	5

[0534]

표 14

	실시에												비교예					
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
천이금속 화합물(b)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MSO ₄ · 5H ₂ O																		
UIS	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
디피콜린산																		
MCA																		
MTA3Na				47.5														
GLDAl ₃																		
구연산 3Na					47.5													
STPP															47.5			
EDTA																		
비교 클레이트제(배우표 6)																		
바인더 화합물(c)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
PEC4000																		
용해 촉진제																		
a/b(물비)	13.6	27.4	16.9	17.8	13.5	17.8	17.8	12.5	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
홍차 표백제	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
과산화수소 안정성	5	5	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[0535]

[0536]

(표백제 조성물(1)의 조정)

[0537]

표 15에 표시하는 조성물 500g에 상기 표백 조제 입자 12g을 배합하고, 균일하게 혼합함에 의해, 표백제 조성물 (1)(실시에 1 내지 32, 비교예 1 내지 6)을 얻었다.

표 15

조성물	배합비율
과탄산Na	50%
효소	1%
폴리옥시에틸렌 알킬에테르(8E.O.)	0.50%
소다회(경회)	2.50%
소다회(임회)	46%

[0538]

[0539] (표백제 조성물(2)의 조정)

[0540] 표 16에 표시하는 조성물 700g에 상기 표백 조제 입자 7g을 배합하고, 균일하게 혼합함에 의해, 표백제 조성물(2)(실시에 33 내지 39, 비교예 7 내지 10)을 얻었다.

표 16

조성물	배합비율
폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 알킬에테르	2%
실리콘 콤파운드	0.50%
탄산나트륨	20%
효소	1.50%
무수케이산	1.50%
과탄산Na	20%
테트라아세틸에틸렌디아민	1%
무수황산Na	53.50%

[0541]

[0542] 카레 오염포 표백 시험

[0543] (카레 오염포의 조정)

[0544] 5분간 온수로 미지근하게 한 레토르트 카레(본 카레 골드 중신(中辛)(오쓰카 식품 주식회사제, 내용량 200g/1팩)) 5팩분을, 카제를 사용하여 여과하고, 고형물을 제거하고, 그 액에 25×30cm의 평직 목면포(#100) 5장을 담그고, 30분간 미지근하게 하면서 균일하게 부착시켰다. 포를 취출하고, 세액에 색이 붙지 않게 될 때까지 수도물로 행구고, 탈수하고, 자연 건조한 후, 5×5cm의 시험편으로 하여, 실험에 제공하였다.

[0545] (카레 물듬 표백 시험)

[0546] 상기 표백제 조성물(1)이 0.5질량% 농도(25℃의 탈이온수 및 염화 칼슘을 사용하여 3° DH 경수로 조정)의 시험용액 200ml을 조정하고, 이것에 상기에서 얻어진 오염포 5장을 1시간 담구어 두었다. 그 후, 수도물 행굼 2분, 탈수 1분을 행하고, 25℃에서 12시간 풍건하였다. 원포 및 세정 전후의 반사율은 일본전색공업 주식회사제 NDR-101DP로 460nm의 필터를 사용하고 측정하고, 상기 수식(2)에 의해 세정 표백력을 구하여, 표백 성능의 평가를 행하였다. 표백력은 5장의 오염포에 대한 표백력의 평균치를 구하여, 하기에 나타내는 4단계의 평가 기준에 의해 평가하였다.

[0547] (카레 표백력 평가 기준)

[0548] 기준 조성(25℃, 3° DH, 30분간 담가 둌)

[0549] 과탄산 나트륨 50%, 탄산 나트륨 50%(표백률 45%)

[0550] × : 기준 조성에 비하여 표백력이 낮다

[0551] △ : 기준 조성에 비하여 표백력이 동등 이상 0% 이상 +10% 미만

[0552] ○ : 기준 조성에 비하여 표백력이 높고, +10% 이상 15% 미만

[0553] ◎ : 기준 조성에 비하여 표백력이 현저하게 높고, +15% 이상

[0554] 결과를 표 12 및 표 13에 표시한다.

[0555] 홍차 오염포 표백 시험

[0556] (홍차 오염포의 조정)

[0557] 홍차 오염포 일동 홍차(황색 패키지) 84g을 4L의 수도물에 15분간 끓인 후, 풀 빼기한 표백 목면에 거르고, 이 액에 35×35cm의 평직 목면포(#100) 120g을 담그고, 15분간 끓였다. 그대로 불로부터 내리고, 2시간 방치 후, 자연 건조시키고, 세액에 색이 묻지 않다 될 때까지 수도물로 세정하고, 탈수하고, 프레스 한 후, 5×5cm의 시험편으로 하여, 실험에 제공하였다.

- [0558] (홍차 물뜸 표백 시험)
- [0559] 상기한 홍차 오염포 5장을 자동 식기 세정 건조기 「마쓰시타전기기구산업 주식회사제, 기종 NP-40SX2」에 장전하고, 조제한 표백제 조성물(2)을 6g 사용하여 표준 코스 세정을 행하였다. 마무리 정도를 각각의 평가 기준에 의거하여 관능 평가하였다. 표백력은 카레 물뜸과 마찬가지로 평가하였다.
- [0560] (홍차 물뜸 표백 시험)
- [0561] 카레 오염포 표백 시험과 마찬가지로, 상기 표백제 조성물(2)이 0.5질량% 농도(25℃의 탈이온수 및 염화 칼슘을 통하여 3° DH 경수로 조제)의 시험 용액 200ml을 조제하고, 이것에 상기에서 얻어진 오염포 5장을 1시간 담가 두었다. 그 후, 수도물 행균 2분, 탈수 1분을 행하고, 25℃에서 12시간 풍건하였다. 원포 및 세정 전후의 반사율은, 일본전색공업 주식회사제 NDR-101DP로 460nm의 필터를 사용하여 측정하고, 상기 수식(1)에 의해 세정 표백력을 구하여, 표백 성능의 평가를 행하였다. 표백력은 5장의 오염포에 대한 표백력의 평균치를 구하여, 하기에 나타내는 4단계의 평가 기준에 의해 평가하였다.
- [0562] (홍차 표백력 평가 기준)
- [0563] 기준 조성(25℃, 3° DH, 30분간 담가 됨)
- [0564] 과탄산 나트륨 50%, 탄산 나트륨 50%(표백률 45%)
- [0565] × : 기준 조성에 비하여 표백력이 낮다
- [0566] △ : 기준 조성에 비하여 표백력이 동등 이상 0% 이상 +10% 미만
- [0567] ○ : 기준 조성에 비하여 표백력이 높고, +10% 이상 15% 미만
- [0568] ◎ : 기준 조성에 비하여 표백력이 현저하게 높고, +15% 이상
- [0569] 결과를 표 14에 표시한다.
- [0570] 과산화 수소 안정성 평가(2)
- [0571] 상기 표백제 조성물(1) 또는 표백제 조성물(2)에 관해, 이하의 방법으로 과산화 수소 안정성 시험을 행하였다.
- [0572] 용기(갈아 담은 파우치 3층구조 그 밖으로부터 폴리에틸렌/폴리프로필렌/나일론=130 μ m/25 μ m/15 μ m, 직경 0.3mm의 핀 홀 있음)에, 표백제 조성물 400g을 넣고, 45℃, 25℃ 리사이클 조건(45℃·습도 85%16h, 25℃·습도 65%8h)으로 2W 보존 후, 요드메트리법으로 과산화 수소(과탄산 나트륨)의 안정성 평가를 행하였다.
- [0573] (과산화 수소 안정성 평가 기준)
- [0574] 과탄산 나트륨의 잔존률의 수치로부터, 이하의 5단계로 과산화 수소 안정성을 평가하였다.
- [0575] 5점 : 90% 초과
- [0576] 4점 : 80% 초과 내지 90% 이하
- [0577] 3점 : 70% 초과 내지 80% 이하
- [0578] 2점 : 60% 초과 내지 70% 이하
- [0579] 1점 : 40% 초과 내지 60% 이하
- [0580] 0점 : 0% 내지 40% 이하
- [0581] 결과를 표 12 내지 14에 표시한다.
- [0582] <표 12 내지 14의 결과의 정리>
- [0583] 이상의 결과, 실시예 1 내지 39에서는, 어느 것이나 표백력, 과산화 수소 안정성 함께 충분한 값을 나타내었다. 또한, 표 13에 표시하는 바와 같이, (a)성분과 (b)성분의 몰비(a/b)를 0.8 내지 40의 범위에서 변화시킨 실시예 23 내지 32를 비교하면, a/b의 값이 클수록 표백력, 과산화 수소 안정성 함께 높아지는 것을 알았다.
- [0584] 비교예 1, 2, 7에서는 (a)성분 대신에, 배위좌가 6의 킬레이트제인 EDTA를 사용하였기 때문에, 과산화 수소 안정성은 높은 것이지만 표백력이 낮았다. 비교예 3, 4, 8에서는 (a)성분을 포함하지 않기 때문에, 표백력, 과산화 수소 안정성 함께 낮았다. 비교예 5, 9에서는 (a)성분을 포함하지 않고, 비교예 10에서는 (a)성분, (b)성분

을 함께 포함하지 않기 때문에, 과산화 수소 안정성은 높은 것이지만 표백력이 낮았다. 또한, 비교예 6은, (a) 내지 (c)성분을 모두 포함하지 않는 베이스 조성물이어서, 과산화 수소 안정성은 충분하지만, 표백력은 없다.

[0585]

본 발명에 의하면, 미량으로 과산화 수소계 화합물의 산화 효과를 촉진하고, 또한, 과산화 수소계 화합물의 분해 억제, 및 촉매 자신의 착색 억제 효과에 우수한 산화 촉매, 및 해당 산화 촉매를 함유하는 표백성 조성물로써 이용할 수 있다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5, 8번째 줄

【변경전】

표백용 산화 촉매

【변경후】

표백성 조성물