(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3833264号
(P3833264)
(45)発行日　平成18年10月11日(2006.10.11)　(24)登録日　平成18年7月28日(2006.7.28)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 305/04	(2006.01)	C07C	305/04
B01F 17/02	(2006.01)	B01F	17/02
B01F 17/42	(2006.01)	B01F	17/42
C07C 305/10	(2006.01)	C07C	305/10
C11D 1/29	(2006.01)	C11D	1/29

請求項の数 14　(全 81 頁)

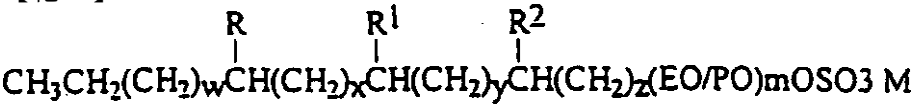
(21)出願番号	特願平9-537380
(86)(22)出願日	平成9年4月16日(1997.4.16)
(65)公表番号	特表平11-507955
(43)公表日	平成11年7月13日(1999.7.13)
(86)国際出願番号	PCT/US1997/006471
(87)国際公開番号	WO1997/039087
(87)国際公開日	平成9年10月23日(1997.10.23)
審査請求日	平成10年10月16日(1998.10.16)
審判番号	不服2002-1815(P2002-1815/J1)
審判請求日	平成14年2月6日(2002.2.6)
(31)優先権主張番号	60/015,521
(32)優先日	平成8年4月16日(1996.4.16)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	60/015,523
(32)優先日	平成8年4月16日(1996.4.16)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　590005058
ザ　プロクター　アンド　ギャンブル　カンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州，シンシナティー，ワン　プロクター　アンド　ギャンブル　プラザ　(番地なし)
(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人　100107342
弁理士　横田　修孝

最終頁に続く

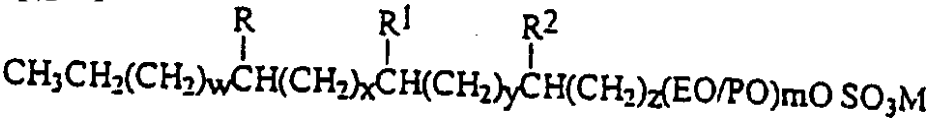
(54)【発明の名称】中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式
【化１】

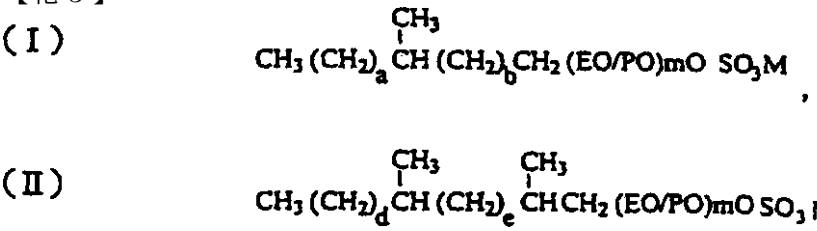


〔式中、Ｒ、Ｒ[1]、およびＲ[2]分枝を含めるがＥＯ／ＰＯ部分中の炭素原子を含めないこの式の分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の合計数は１４～２０であり、且つ更にこの界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく１７．５までの範囲内であり；Ｒ、Ｒ[1]、およびＲ[2]は各々独立に水素およびＣ[1]～Ｃ[3]アルキルから選ばれ、但しＲ、Ｒ[1]、およびＲ[2]はすべては水素ではなく、ｚが１である時には、少なくともＲまたはＲ[1]は水素ではなく；Ｍは１個以上の陽イオンであり；ｗは０～１３の整数であり；ｘは０～１３の整数であり；ｙは０～１３の整数であり；ｚは少なくとも１の整数であり；ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚは８～１４であり；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも０．０１である〕
を有する１種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート
０．００１％～１００％を含んでなることを特徴とする、界面活性剤組成物。
【請求項２】

式
【化２】

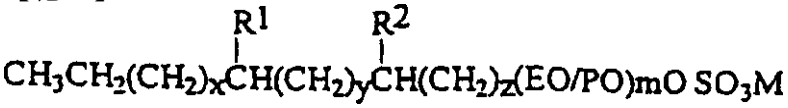


（式中、分枝を含めて分子当たりの炭素原子の合計数は１４～２０であり、且つ更にこの界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく１７．５までの範囲内であり；
Ｒ、R^1、およびR^2は各々独立に水素およびC_1～C_3アルキルから選ばれ、但しＲ、R^1、およびR^2はすべては水素ではなく；Ｍは水溶性陽イオンであり、；ｗは０～１３の整数であり；ｘは０～１３の整数であり；ｙは０～１３の整数であり；ｚは少なくとも１の整数であり；ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚは８～１４であり；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも０．０１であり；但しR^2がC_1～C_3アルキルである時には、２以上に等しいｚを有する界面活性剤対１のｚを有する界面活性剤の比率は少なくとも１：１である〕
を有する分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートの混合物を含む、界面活性剤組成物。
【請求項３】
（ａ）式
【化３】

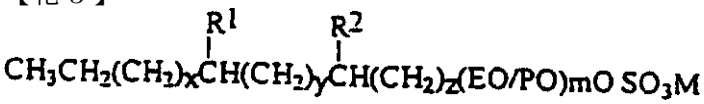


を有する１種以上の中鎖分枝アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤またはそれらの混合物０．００１％～９９％〔式中、Ｍは１種以上の陽イオンを表わし；ａ、ｂ、ｄおよびｅは整数であり、ａ＋ｂは１０～１６であり、ｄ＋ｅは８～１４であり、更に
ａ＋ｂ＝１０である時には、ａは２～９の整数であり、ｂは１～８の整数であり；
ａ＋ｂ＝１１である時には、ａは２～１０の整数であり、ｂは１～９の整数であり；
ａ＋ｂ＝１２である時には、ａは２～１１の整数であり、ｂは１～１０の整数であり；
ａ＋ｂ＝１３である時には、ａは２～１２の整数であり、ｂは１～１１の整数であり；
ａ＋ｂ＝１４である時には、ａは２～１３の整数であり、ｂは１～１２の整数であり；
ａ＋ｂ＝１５である時には、ａは２～１４の整数であり、ｂは１～１３の整数であり；
ａ＋ｂ＝１６である時には、ａは２～１５の整数であり、ｂは１～１４の整数であり；
ｄ＋ｅ＝８である時には、ｄは２～７の整数であり、ｅは１～６の整数であり；
ｄ＋ｅ＝９である時には、ｄは２～８の整数であり、ｅは１～７の整数であり；
ｄ＋ｅ＝１０である時には、ｄは２～９の整数であり、ｅは１～８の整数であり；
ｄ＋ｅ＝１１である時には、ｄは２～１０の整数であり、ｅは１～９の整数であり；
ｄ＋ｅ＝１２である時には、ｄは２～１１の整数であり、ｅは１～１０の整数であり；
ｄ＋ｅ＝１３である時には、ｄは２～１２の整数であり、ｅは１～１１の整数であり；
ｄ＋ｅ＝１４である時には、ｄは２～１３の整数であり、ｅは１～１２の整数であり；
更にこの界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく１７．５までの範囲内であり；
ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも０．０１である〕および
（ｂ）１種以上の洗剤補助成分１～９９．９９９重量％
を含んでなる、洗剤組成物。
【請求項４】

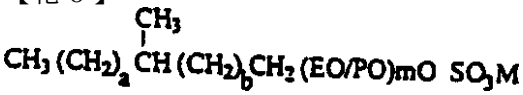
Ｒ、Ｒ[1]、およびＲ[2]が各々独立に水素およびメチルから選ばれる、請求項１～３のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項５】
この混合物の少なくとも５％は、ｚが少なくとも２である１種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートからなる、請求項１～４のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項６】
混合物の少なくとも５％はｍが０．１～３０の範囲内である中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートからなる、請求項１～５のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項７】
この混合物の少なくとも５％は、ｍが１～５の範囲内である中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートからなる、請求項１～６のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項８】
この混合物の少なくとも０．００１％が、式
【化４】



〔式中、Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素またはC_1～C_3アルキルであり；
Ｍは水溶性陽イオンであり；ｘは０～１２であり；ｙは０～１２であり；ｚは少なくとも２であり；ｘ＋ｙ＋ｚは１１～１４であり；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも０．０１であり；但しＲ[1]およびＲ[2]は両方は水素ではない〕
を有する１種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートからなる、請求項１～７のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項９】
Ｒ[2]がC_1～C_3アルキルである時にｚが１に等しい前記式を有する分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート５０％未満を含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項１０】
式
【化５】

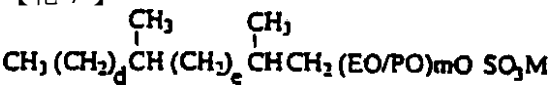


〔式中、Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素またはC_1～C_3アルキルであり；
Ｍは水溶性陽イオンであり；ｘは０～１２であり；ｙは０～１２であり；ｚは少なくとも２であり；ｘ＋ｙ＋ｚは１１～１４であり；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも０．０１であり；但しＲ[1]およびＲ[2]は両方は水素ではない〕
を有する、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤。
【請求項１１】
式
【化６】



（式中、ａは２～１１の整数であり、ｂは１～１０の整数であり、ａ＋ｂは１２または１３であり；Ｍはナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムおよび置換アンモニウムから選ばれ、ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは１～５の整数である）

を有する、中鎖分枝アルキルアルコキシ化サルフェート化合物。
【請求項１２】
式
【化７】



（式中、ｄおよびｅは整数であり、ｄ＋ｅは１０または１１であり、更にｄ＋ｅ＝１０である時には、ｄは２～９の整数であり、ｅは１～８の整数であり；
ｄ＋ｅ＝１１である時には、ｄは２～１０の整数であり、ｅは１～９の整数であり；Ｍはナトリウム、カリウム、アンモニウムおよび置換アンモニウムから選ばれ；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは１～５の整数である）
を有する、中鎖分枝アルキルアルコキシ化サルフェート化合物。
【請求項１３】
３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、４－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、５－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、６－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、７－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、８－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、９－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１０－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１１－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１２－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、３－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、４－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、５－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、６－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、７－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、８－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、９－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１０－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１１－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１２－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１３－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１４－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、２，３－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，４－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，５－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，６－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，７－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，８－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，９－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，１０－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，１１－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，１２－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，４－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，５－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，６－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，７－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，８－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，９－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１０－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１１－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１２－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート（化合物はエトキシ化度１～１０でエトキシ化される）からなる群から選ばれる、メチル分枝第一級アルキルエトキシ化サルフェート。
【請求項１４】
陽イオン界面活性剤を更に含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、洗濯およびクリーニング組成物、特に粒状および液体洗剤組成物で有用な中鎖

分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤に関する。これらの界面活性剤は、特に低い水温での洗浄状態を包含する洗濯法で使用されるであろう洗剤組成物で使用するための改良界面活性剤系を与える目的で他の界面活性剤との処方にも好適である。また、本発明は、界面活性剤混合物で使用するのに好適な新規の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤に関する。

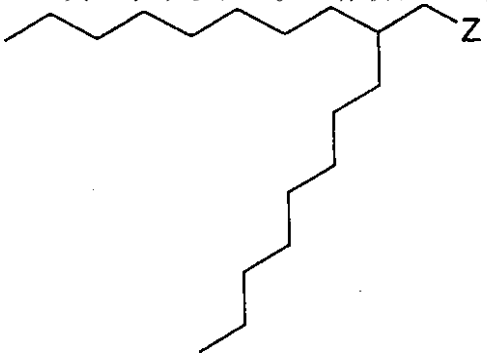
背景技術

通常の洗剤界面活性剤は、水溶化性置換基（親水基）および親油性置換基（疎水基）を有する分子を含む。このような界面活性剤は、典型的には、通常約１０～約２０個の炭素原子を有するアルキル、アルケニルまたはアルカリール疎水基に結合されたカルボキシレート、サルフェート、スルホネート、アミンオキシド、ポリオキシエチレンなどの親水基を含む。従って、このような界面活性剤の製造業者は、所望の親水基が化学的手段によって結合できる疎水基源へのアクセスを有していなければならない。最も初期の疎水基源は天然油および脂からなり、天然油および脂は塩基でのケン化によって石鹸（即ち、カルボキシレート親水基）に転化させた。ココヤシ油およびパーム油は、石鹸を製造し並びにアルキルサルフェート（「ＡＳ」）クラスの界面活性剤を製造するために依然として使用されている。アルキルベンゼンスルホネート界面活性剤（「ＬＡＳ」）を製造するために使用されるアルキル化ベンゼンを含めて他の疎水基は、石油化学によって入手できる。

文献には、特定の分枝疎水基がアルキルサルフェート洗剤界面活性剤の製造を助長するために使用できると主張されている。例えば、デ・ウィット等に１９６９年１１月２５日発行の米国特許第３，４８０，５５６号明細書参照。しかしながら、米国特許第３，４８０，５５６号明細書に記載のβ－分枝界面活性剤は、クラフト温度によって立証されるように特定の溶解パラメーターに関して劣っていることが確認された。更に、疎水基の炭素鎖の中心に向けて分枝を有する界面活性剤は、はるかに低いクラフト温度を有することが確認された。「界面活性剤の水相挙動」、Ｒ．Ｇ．ローリン、アカデミック・プレス、ニューヨーク（１９９４）第３４７頁参照。

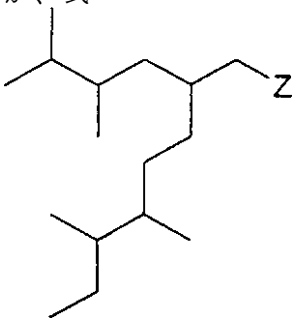
一般に、アルキルサルフェートは、洗剤界面活性剤の当業者に周知である。アルキルサルフェートは、伝統的な石鹸界面活性剤以上の機能改良として開発され且つ改善された溶解度および界面活性剤特性を有することが見出された。線状アルキルサルフェートは、アルキルサルフェート界面活性剤のうち最も常用されているものであり且つ得ることが最も容易である。例えば、タローアルキルサルフェートなどの長鎖線状アルキルサルフェートは、洗濯洗剤で使用されてきた。しかしながら、これらは、特に洗浄温度を下げるトレンドで、有意のクリーニング性能限定を有する。

また、前記のように、２－アルキルまたは「β」分枝アルキルサルフェートは、既知である。前記米国特許第３，４８０，５５６号明細書に加えて、より最近１９９１年7月３１日公開のＥＰ第４３９，３１６号明細書および１９９５年１１月２９日公開のＥＰ第６８４，３００号明細書は、これらのβ－分枝アルキルサルフェートを記載している。分枝アルキルサルフェートの領域での他の最近の科学論文としては、アルキルサルフェートを含めて各種の「線状ゲルベ」および「分枝ゲルベ」クラスの界面活性剤の表面張力を記載しているＲ．バラダラジ等、Ｊ．Phys．Chem.,第９５巻（１９９１）第１６７１頁～第１６７６頁が挙げられる。「線状ゲルベ」型は、本質上「Ｙ字状」であり、式



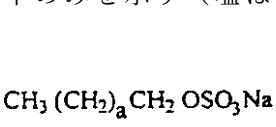
（式中、Ｚは例えばOSO_3Naである）

におけるように長い長鎖である２位分枝を有する。「分枝ゲルベ」型も、２位分枝であるが、式

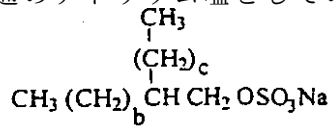


（式中、Ｚは例えばＯＳＯ３Ｎａである）
におけるように追加の分枝置換も有する。それぞれ３メチル分枝および４メチル分枝を含有するＣ12およびＣ13アルキルサルフェートを包含する界面活性剤の起泡性データに関するバラダラジ等、J. Colloid and Interface Sci.,第１４０巻（１９９０）第３１頁～第３４頁も参照（特に第３２頁参照）。
既知のアルキルサルフェートとしては、下記のものも挙げられる：
（１）例えば、モービル・コーポレーションに譲渡の米国特許第５，２４５，０７２号明細書に記載のようなプロピレンまたはｎ－ブチレンオリゴマー上でのオキソ反応によって生成されるアルコールから誘導される第一級アルキルサルフェート。
（２）オレイン酸含有脂質から誘導される第一級アルキルサルフェート、例えば、いわゆる「イソステアリル」型；或るイソステアリルアルコールおよびエトキシ化イソステアリルアルコールおよびイソステアリル硫酸ナトリウムなどの対応アルキルサルフェートを製造するための硫酸化を記載しているヘンケルに譲渡され１９９０年１２月１２日公開のＥＰ第４０１，４６２Ａ号明細書参照。
（３）プロピレンを酸触媒でオリゴマー化した後、オキソ反応を施すことから誘導される第一級アルキルサルフェート、例えば、いわゆる「トリデシル」型；
（４）「ネオドール（Neodol）」または「ドバノール（Dobanol）」プロセスアルコールから誘導される第一級アルキルサルフェート。これらは線状内部オレフィンのオキソ生成物であるか、線状α－オレフィンのオキソ生成物である。オレフィンは、α－オレフィンを生成するためにエチレンオリゴマー化によって誘導され、α－オレフィンは直接使用されるか内部オレフィンに異性化し且つ転換して異なる鎖長の内部オレフィンを与える；
（５）「ネオドール」または「ドバノール」アルコールを生成するために常用されているものと異なる供給原料から誘導される内部オレフィン上で「ネオドール」または「ドバノール」型触媒の使用から誘導される第一級アルキルサルフェート（内部オレフィンは石油からのパラフィンの脱水素から誘導する）；
（６）内部オレフィン上での通常の（例えば、高圧コバルト触媒作用）オキソ反応から誘導される第一級アルキルサルフェート（内部オレフィンは石油からのパラフィンの脱水素から誘導する）；
（７）α－オレフィン上での通常の（例えば、高圧コバルト触媒作用）オキソ反応から誘導される第一級アルキルサルフェート；
（８）プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーから市販されているものなどの天然線状脂肪アルコールから誘導される第一級アルキルサルフェート；
（９）アルバーマーレから市販されているものなどのチーグラーアルコールから誘導される第一級アルキルサルフェート；
（１０）ノルマルアルコールとゲルベ触媒との反応から誘導される第一級アルキルサルフェート〔この周知の触媒の機能はノルマルアルコール２モルを対応アルデヒドに脱水素し、それらをアルドール縮合で縮合し、α，β－不飽和アルデヒドである生成物を脱水し、次いで、α，β－不飽和アルデヒドを２－アルキル分枝第一級アルコールに水素添加することである（すべては１反応「ポット」中である）〕；
（１１）２，４，４′－トリメチル－１－ペンテンを生成するためのイソブチレンの二量

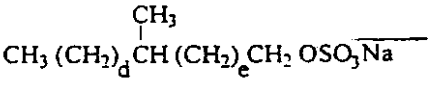
化から誘導される第一級アルキルサルフェート（２，４，４′－トリメチル－１－ペンテンはアルデヒドへのオキソ反応、アルドール二量化、脱水および還元でアルコールを与える）；
（１２）α－または内部オレフィンへの硫酸付加から誘導される第二級アルキルサルフェート；
（１３）（ａ）パラフィンを酸化して脂肪カルボン酸を生成し、（ｂ）カルボン酸を対応第一級アルコールに還元する工程によってパラフィンの酸化から誘導される第一級アルキルサルフェート；
（１４）第二級アルコールを生成するためのパラフィンの直接酸化から誘導される第二級アルキルサルフェート；
（１５）典型的にはオレフィン上でのオキソ反応、アルドール縮合、脱水および水素添加によって各種の可塑剤アルコールから誘導される第一級または第二級アルキルサルフェート（好適なオキソ触媒の例は通常のＣｏまたはより最近Ｒｈ触媒である）；および
（１６）線状第一級型以外のもの、例えば、天然物源から単離されるフィトール、ファルネソルの第一級または第二級アルキルサルフェート。
しかしながら、このような既知のアルキルサルフェート以外に、物理的性質が洗濯洗剤界面活性剤として有用にされてもよく、または有用にさせなくてもよい多数の他の可能なアルキルサルフェート化合物および混合物がある。（Ｉ）～（ＸＩ）は、可能な変形物の若干のみを示す（塩は普通のナトリウム塩としてのみ示す）。



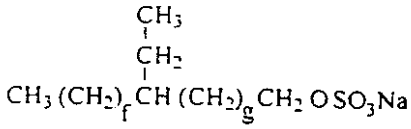
I



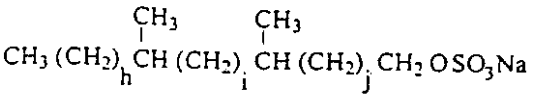
II



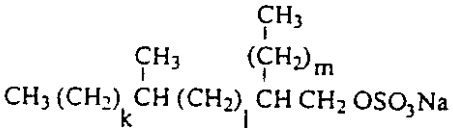
III



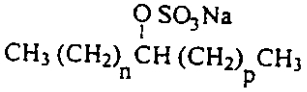
IV



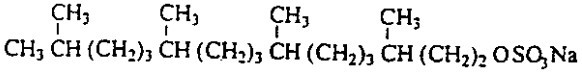
V



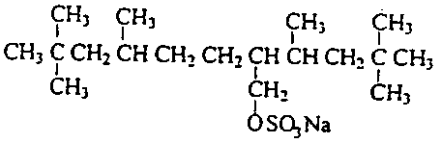
VI



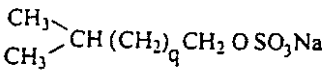
VII



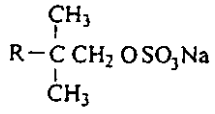
VIII



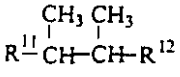
IX



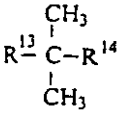
X



XI



XII



XIII

これらの構造は、この分野で用語を例示するためにも有用である。このように、（Ｉ）は「線状」アルキルサルフェートである。（Ｉ）は、「第二級」アルキルサルフェートである（VII）と対照的に「第一級」アルキルサルフェートでもある。（II）も、「第一級」アルキルサルフェートであるが、「分枝」である。分枝は、排他的にいわゆる「線状ゲル

べ」アルキルサルフェートにおけるように「２位」である。協定による炭素計数はサルフェート部分に共有結合された炭素原子であるＣ１から出発する。（III）は、ｅが１以上の数値を有する整数である時に「非２位分枝」のみを有する一連の分枝アルキルサルフェートのいずれか１つを表わすために使用できる。通常の知恵によれば、少なくとも線状界面活性剤化合物の場合には、炭化水素部分は、良好な洗浄力を獲得するために少なくとも１２個の炭素原子、好ましくはそれ以上を有することが必要である。添え字ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｌ、ｍ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは、一般原則として、この必要に適応するように調整できる。化合物（VIII）は、天然産分枝アルコール、フィトールから誘導されるアルキルサルフェートである。化合物（IX）は、高度に分枝したアルキルサルフェートであり、高度に分枝したアルキルサルフェートは例えばイソブチレンを二量化することから誘導されるアルコールを硫酸化し、生成物上でオキソ反応を遂行することによって生成できる。化合物（Ｘ）は、ｑが１４である時には、イソステアリルアルキルサルフェートである。別のいわゆる「イソステアリル」アルキルサルフェートは、一般構造（III）を有する。このような化合物は、炭素数１８のオレイン酸〔即ち、（III）中のｄ＋ｅ＝１４〕の二量化の単量体副生物から誘導されるアルコールを硫酸化することによって生成できる。化合物（ＸＩ）は、「ネオ」アルキルサルフェートである。（ＸII）および（ＸIII）は、それぞれ「ビシナル」（ＸII）および「ジェミナル」または「gem」（ＸIII）ジメチル分枝を示す副構造である。このような副構造は、一般原則として、アルキルサルフェートおよび他の界面活性剤で生じることができる。通常のアルキルサルフェートは、更に、飽和または不飽和のいずれかであることができる。オレイル硫酸ナトリウムは、例えば、不飽和アルキルサルフェートである。オレイルサルフェートなどの不飽和アルキルサルフェートは、比較的高価であり且つ／または洗剤処方物、特に漂白剤を含有するものと比較的不相容性であることがある。

前記構造変形物に加えて、疎水基中に第四級炭素原子を有する複雑な高分枝第一級アルキルサルフェート混合物は、例えば、酸触媒ポリガス反応によって生成されるオキソアルコールの硫酸化によって製造できる。更に、多くの分枝アルキルサルフェートで可能な立体異性は、種の数を更に増大し且つ市販のアルキルサルフェートは、対応アルコール、硫酸ナトリウムなどの無機塩、炭化水素、およびそれらの合成の環式副生物を含めて不純物を含有することがある。

１つの既知の物質は、さもなければ線状アルキル主鎖に沿って分布されたメチル分枝および／またはエチル分枝の混合物であるイソステアリル硫酸ナトリウム（全分子中の炭素の合計数は約１８である）である。このイソステアリル「混合物」は、制御されない方法で生ずる分枝を生じ且つ供給原料源に応じて変化できる方法によって天然源供給原料（即ち、トール油、大豆など）から低収率で製造される。ヘンケルに譲渡された１９９０年１２月１２日公開のＥＰ第４０１，４６２号明細書は、或るイソステアリルアルコールおよびエトキシ化イソステアリルアルコールおよび「イソステアリル硫酸ナトリウム」などの対応アルキルサルフェートを製造するための硫酸化を記載している（ＣＡＳ３４４８１－８２－８；時々「イソオクタデシル硫酸ナトリウム」と称する）。

再度、Ｒ．Ｇ．ローリン、「界面活性剤の水相挙動」、アカデミック・プレス、ニューヨーク（１９９４）第３４７頁は、分枝がアルキル疎水基の中心に向けて２－アルキル位から離れて移動すると、クラフト温度（１５％溶液の場合）の低下があるという観察を記載しており、このような溶解度観察はこれらの化合物の界面活性または洗剤組成物への配合の実用性について何も教示していない。事実、商業的なプラクティスと刊行文献との両方とも中鎖領域内の分枝の望ましさについて曖昧である。このことは、所望の分枝としてβ－分枝アルキルサルフェートを記載している前記特許刊行物、並びにフィンガー等の「洗剤アルコール－界面活性剤に対するアルコール構造と分子量との効果」、J. Amer. Oil Chemists' Society、第４４巻第５２５頁（１９６７）またはTechnical Bulletin、シェル・ケミカル・カンパニー、ＳＣ：３６４－８０を包含する。これらの文献は、アルコールサルフェートで可能な有害な構造変化に関して「ＣＨ３を移動することは小さい効果を有する」と主張している。表に提示のデータは、Ｃ13鎖長で非分枝第一級アルコールサルフ

ェートと比較して綿洗浄力の減少２９％および起泡性の減少７７％を示す。更に、ＪＰ第７２１２３２号は、Ｃ11線状第一級アルキルサルフェートを明記していない分枝の分枝第一級アルキルサルフェートに取り替える場合の洗浄力否定的事項を記載している。
加えて、Ｋ．Ｒ．ワームスおよびＳ．ズシュマ、Langmuir、第７巻（１９９１）第２０４８頁～第２０５３頁は、エキソン製の高分枝「エキサル（Exxal）」アルコールから誘導される多数の分枝アルキルサルフェート、特に「分枝ゲルベ」型についての技術研究を記載している。相研究は、親油ランキング、即ち、疎水ランキングを次の通り確立している：

高分枝≒二重尾＞メチル分枝＞線状。

分枝界面活性剤は、油および水を線状界面活性剤程有効には混合しないと主張されている。効率ランキングは、

線状＞二重尾＞＞メチル分枝≒高分枝

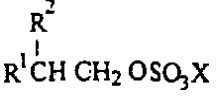
である。これらの結果から、どの方向が分枝アルキルサルフェートで更なる改良の開発を取るかは直ちには明らかではない。
したがって、別の界面活性剤化合物と比較して１つの純粋な界面活性剤化合物のクリーニング優秀性の達成の仕方の単純な技術理論を超えると、洗濯洗剤用界面活性剤の開発者および処方業者は、限定された（時々不整合）情報を有する各種の可能性を考慮しなければならず且つ次いで界面活性剤の複雑な存在下での性能、低い洗浄温度へのトレンド、ビルダー、酵素および漂白剤を含めての処方変化、消費者習慣およびプラクティスの各種の変化、および生分解性の必要を含めて多数の基準の１以上の全改良を与えようと努力しなければならない。これらの緒言によって与えられる文脈で、洗濯洗剤およびクリーニング製品で使用するための改良界面活性剤の開発は、明らかに複雑な課題である。本発明は、改良アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤に関する。
以下の開示からわかるように、予想外に、中鎖分枝を含有する或るアルキルアルコキシ化サルフェート組成物は、クリーニング製品、特にやや冷たいか冷たい水洗浄条件下で（例えば、２０℃～５℃）使用する洗濯組成物で使用するのに好ましいことが今や確認された。界面活性がより高く且つより良い低温水中溶解度を有する界面活性剤混合物を与えるこれらの中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の２種以上の組み合わせが、好ましい。調製したままのこれらの混合物は、本発明の界面活性剤で使用するのに望ましい中鎖分枝を含むか、ここに開示の界面活性剤混合物は所望量の個々の中鎖第一級分枝界面活性剤を混合することによって処方できる。このような優れた混合物は、他の中鎖分枝界面活性剤との組み合わせには限定されないが、（好ましくは）改良界面活性剤系を与えるために１種以上の他の伝統的な洗剤界面活性剤（例えば、第一級アルキルサルフェート、直鎖アルキルベンゼンスルホネート、線状アルキルエトキシ化サルフェート、非イオン界面活性剤など）と適宜組み合わせることができる。
これらの中鎖分枝界面活性剤は、比較的高純度で得ることができ、商業化コストを処方業者に有効にさせる。好適な製品混合物は、化石燃料源を利用する方法から得ることができる（ここで「化石燃料から誘導」または「化石燃料誘導」なる用語は石炭、天然ガス、石油および他の石油化学誘導「合成」界面活性剤を家畜類などの生きている天然資源またはココナツパームなどの植物から誘導されるものと区別するために使用される）。
１つのこのような方法は、主として（８５％以上）α－オレフィンであり且つ次いでオキソ反応順序で疎水基に転化する分枝反応生成物を提供するように設計される。このような分枝α－オレフィンは、約１１～約１８（平均）個の合計炭素原子を有し且つ１０～１８領域内の平均長さを有する線状鎖を含む。分枝は、主としてモノメチルであるが、若干のジメチルおよび若干のエチル分枝が生じてもよい。有利には、このような方法は、gem分枝をほとんど生じず（１％以下）、即ち、もしあっても「第四級」炭素置換をほとんど生じない。更に、vic分枝はほとんど生じない（約２０％以下）。勿論、爾後のオキソ法で使用する全供給原料の若干（約２０％）は、非分枝のままであることがある。典型的には

、そして好ましくはクリーニング性能および生分解性の見地から、この方法は、０．４～２．５の範囲内の分枝（最長鎖基準）の平均数を有するα－オレフィンを与える。分枝物質のうち、炭素１，２上または分枝物質の最長鎖の末端（オメガ）炭素上に本質上何の分枝もない。

分枝鎖α－オレフィンを生成し精製した後、供給原料は、オキソカルボニル化法に付す。このオキソ工程においては、二重結合を初期位置から移動しない触媒（例えば、通常のコバルトカルボニル）は、使用される。これは、ビニリデン中間体の生成（結局それ程好都合ではない界面活性剤を生成する）を回避し且つカルボニル化が＃１および＃２炭素原子で進行することを可能にする。

それゆえ、本発明の目的は、クリーニング組成物で有用な１４．５より多い炭素原子を有する中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤を提供することにある。また、本発明の目的は、低い使用温度でより大きい界面活性、増大された耐水硬度性、界面活性剤系におけるより大きい効能、布帛からのグリース汚れまたは体汚れの改善された除去、洗剤酵素との改善された相容性などを含めて１個以上の利点を有するクリーニング組成物を提供するために他の界面活性剤と処方できる中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の混合物を提供することにある。

デ・ウィット等に１９６９年1月２５日発行の米国特許第３，４８０，５５６号明細書、リーバによる１９９１年7月３１日公開のＥＰ第４３９，３１６号明細書、およびリーバによる１９９５年１１月２９日公開のＥＰ第６８４，３００号明細書は、β－分枝アルキルサルフェートを記載している。ＥＰ第４３９，３１６号明細書は、特定の商業的なＣ14／Ｃ15分枝第一級アルキルサルフェート、即ち、リアール（LIAL）１４５サルフェートを含有する或る洗濯洗剤を記載している。これは、２位に分枝６１％を有すると考えられる。これの３１％は炭素数４以上の炭化水素鎖を有する分枝を包含する。米国特許第３，４８０，５５６号明細書は、直鎖第一級アルキルサルフェート１０～９０部と式



（式中、炭素原子の合計数は１２～２０であり、R^1 は炭素数９～１７の直鎖アルキル基であり、R^2 は炭素数１～９の直鎖アルキル基である）

のβ分枝（２位分枝）第一級アルコールサルフェート（２－メチル分枝６７％および２－エチル分枝３３％が例証される）９０～１０部との混合物を記載している。

前記のように、Ｒ．Ｇ．ローリン、「界面活性剤の水相挙動」、アカデミック・プレス、ニューヨーク（１９９４）第３４７頁は、分枝がアルキル疎水基の中心に向けて２－アルキル位から離れて移動すると、クラフト温度の低下があるという観察を記載している。フィンガー等の「洗剤アルコール－界面活性剤性に対するアルコール構造と分子量との効果」、J. Amer. Oil Chemists' Society、第４４巻第５２５頁（１９６７）またはTechnical Bulletin、シェル・ケミカル・カンパニー、ＳＣ：３６４－８０も参照。

１９８９年１１月２３日公開のユニリーバのＥＰ第３４２，９１７Ａ明細書は、主要陰イオン界面活性剤が主張されている「広範囲」のアルキル鎖長を有するアルキルサルフェートである界面活性剤系を含有する洗濯洗剤を記載している（実験は、ココナツおよびタロー鎖長界面活性剤を混合することを包含するらしい）。

米国特許第４，１０２，８２３号明細書および英国特許第１，３９９，９６６号明細書は、通常のアルキルサルフェートを含有する他の洗濯組成物を記載している。

１９７５年7月2日公開のマターソン等の英国特許第１，２９９，９６６号明細書は、界面活性剤系がタローアルキル硫酸ナトリウムと非イオン界面活性剤との混合物からなる洗剤組成物を記載している。

メチル置換サルフェートとしては、既知の「イソステアリル」サルフェートが挙げられる。これらは、典型的には、合計１８個の炭素原子を有する異性体サルフェートの混合物である。例えば、ヘンケルに譲渡され１９９０年１２月１２日公開のＥＰ第４０１，４６２Ａ号明細書は、或るイソステアリルアルコールおよびエトキシ化イソステアリルアルコー

ルおよびイソステアリル硫酸ナトリウムなどの対応アルキルサルフェートを製造するための硫酸化を記載している。Ｋ．Ｒ．ワームスおよびＳ．ズシュマ、Langmuir、第７巻（１９９１）第２０４８頁～第２０５３頁（多数の分枝アルキルサルフェート、特に「分枝ゲルベ」型についての技術研究）；Ｒ．バラダラジ等、Ｊ．Phys．Chem.,第９５巻（１９９１）第１６７１頁～第１６７６頁（アルキルサルフェートを含めて各種の「線状ゲルベ」および「分枝ゲルベ」クラスの界面活性剤の表面張力を記載している）；バラダラジ等、Ｊ．Colloid and Interface Sci.,第１４０巻（１９９０）第３１頁～第３４頁（それぞれ３メチル分枝および４メチル分枝を含有するＣ12およびＣ13アルキルサルフェートを包含する界面活性剤の起泡性データに関する）；およびバラダラジ等、Langmuir、第６巻（１９９０）第１３７６頁～第１３７８頁（分枝アルキルサルフェートを含めて界面活性剤のミセル水溶液のミクロ極性を記載している）も参照。

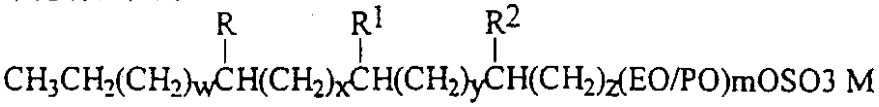
「線状ゲルベ」アルコール、例えば、エウタノール（EUTANOL）Ｇ－１６は、ヘンケルから入手できる。

プロピレンまたはｎ－ブチレンオリゴマー上でのオキソ反応によって生成されるアルコールから誘導される第一級アルキルサルフェートは、モービル・コーポレーションに譲渡の米国特許第５，２４５，０７２号明細書に記載されている。また、モービル・オイル・コーポレーションに譲渡の米国特許第５，２８４，９８９号明細書（低級オレフィンを高温において強制された中間細孔シリカ質酸性ゼオライトでオリゴマー化することによって実質上線状の炭化水素を製造するための方法）、およびモービル・オイル・コーポレーションの米国特許第５，０２６，９３３号明細書および第４，８７０，０３８号明細書（低級オレフィンを高温においてシリカ質酸性ＺＳＭ－２３ゼオライトでオリゴマー化することによって実質上線状の炭化水素を製造するための方法）も参照。

また、界面活性剤科学シリーズ、マルセル・デッカー、ニューヨーク〔各種の巻としては「陰イオン界面活性剤」および「界面活性剤生分解」なる名称のものが挙げられ（後者はＲ．Ｄ．スウィッシャー、第２版、第１８巻として１９８７年発行）；特に第２０頁～第２４頁「疎水基およびそれらの源」、第２８頁～第２９頁「アルコール」、第３４頁～第３５頁「第一級アルキルサルフェート」および第３５頁～第３６頁「第二級アルキルサルフェート」参照〕；および典型的にはアルキルサルフェートの原料である「高級」または「洗剤」アルコールについての文献、例えば、ＣＥＨマーッケティング・リサーチ・リポート「洗剤アルコール」、Ｒ．Ｆ．モルダー等、Chemical Economics Handbook、１９９３，６０９．５０００－６０９．５０００２；カーク・オスマーのEncyclopedia of Chemical Technology、第４版、ウィリー、ニューヨーク、１９９１、「アルコール、高級脂肪族化合物」、第１巻、第８６５頁～第９１３頁およびそこの文献参照。

発明の開示

本発明は、式



〔式中、この式の分枝第一級アルキル部分（Ｒ、Ｒ^{1}、およびＲ^{2}分枝を含めるがＥＯ／ＰＯアルコキシ部分中の炭素原子を含めない）中の炭素原子の合計数は１４～２０であり且つ更に界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく約１７．５までの範囲内（好ましくは約１５～約１７）であり；Ｒ、Ｒ^{1}、およびＲ^{2}は各々独立に水素およびC_1～C_3アルキル（好ましくはメチル）から選ばれ、但しＲ、Ｒ^{1}、およびＲ^{2}はすべては水素ではなく、ｚが１である時には、少なくともＲまたはＲ^{1}は水素ではなく；Ｍは１個以上の陽イオンであり；ｗは０～１３の整数であり；ｘは０～１３の整数であり；ｙは０～１３の整数であり；ｚは少なくとも１の整数であり；ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚは８～１４であり；ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分、例えば、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどであり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、最も好ましくはエトキシであり、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは

約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である〕を有する１種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート（好ましくは２種以上の混合物）約０．００１％～約１００％を含むことを特徴とする界面活性剤組成物に関する。（ＥＯ／ＰＯ）$_m$ 部分はｍに対応する平均アルコキシ化度を有する分布であってもよく、または正確にｍに対応する単位数のアルコキシ化（例えば、エトキシ化および／またはプロポキシ化）を有する単一の特定の鎖であってもよいことを認識すべきである。

本発明は、好ましくは、

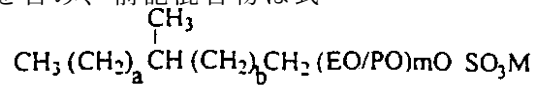
（ａ）本発明の式を有する１種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤約０．００１％～約９９％および

（ｂ）１種以上の洗剤補助成分約１～約９９．９９９重量％

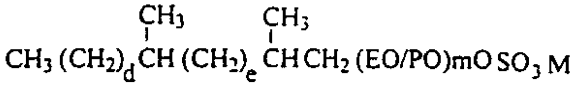
を含むことを特徴とする洗剤組成物、例えば、布帛を洗濯し、皿類を洗浄し、且つ硬質表面をクリーニングするのに有用なものを更に包含する。

好ましくは、前記洗剤組成物は中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の混合物を含み、前記混合物は式

(Ⅰ)

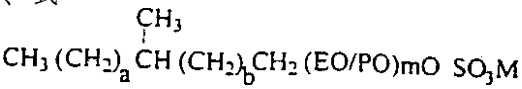


(Ⅱ)



を有する２種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートまたはそれらの混合物少なくとも約５重量％を含む（式中、Ｍは１種以上の陽イオンを表わし；ａ、ｂ、ｄおよびｅは整数であり、ａ＋ｂは１０～１６であり、ｄ＋ｅは８～１４であり、更にａ＋ｂ＝１０である時には、ａは２～９の整数であり、ｂは１～８の整数であり；ａ＋ｂ＝１１である時には、ａは２～１０の整数であり、ｂは１～９の整数であり；ａ＋ｂ＝１２である時には、ａは２～１１の整数であり、ｂは１～１０の整数であり；ａ＋ｂ＝１３である時には、ａは２～１２の整数であり、ｂは１～１１の整数であり；ａ＋ｂ＝１４である時には、ａは２～１３の整数であり、ｂは１～１２の整数であり；ａ＋ｂ＝１５である時には、ａは２～１４の整数であり、ｂは１～１３の整数であり；ａ＋ｂ＝１６である時には、ａは２～１５の整数であり、ｂは１～１４の整数であり；ｄ＋ｅ＝８である時には、ｄは２～７の整数であり、ｅは１～６の整数であり；ｄ＋ｅ＝９である時には、ｄは２～８の整数であり、ｅは１～７の整数であり；ｄ＋ｅ＝１０である時には、ｄは２～９の整数であり、ｅは１～８の整数であり；ｄ＋ｅ＝１１である時には、ｄは２～１０の整数であり、ｅは１～９の整数であり；ｄ＋ｅ＝１２である時には、ｄは２～１１の整数であり、ｅは１～１０の整数であり；ｄ＋ｅ＝１３である時には、ｄは２～１２の整数であり、ｅは１～１１の整数であり；ｄ＋ｅ＝１４である時には、ｄは２～１３の整数であり、ｅは１～１２の整数であり；更にこの界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく約１７．５までの範囲内であり；ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分であり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である〕。

また、本発明の目的は、ここに記載の界面活性剤混合物で使用するための新規の中鎖分枝第一級アルコキシ化界面活性剤を提供することにある。それゆえ、本発明は、好ましくは、式

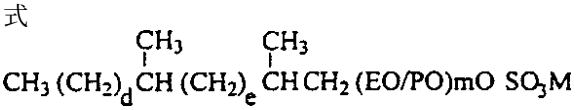


（式中、ａは２～１１の整数であり、ｂは１～１０の整数であり、ａ＋ｂは１２または１３であり；Ｍはナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムおよび置換アンモニ

ウムから選ばれ、ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分であり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である）

の新規のアルコキシ化サルフェート化合物にも関する。このような化合物のより好ましい態様としては、Ｍがナトリウム、カリウムおよびアンモニウムから選ばれる前記式のアルコキシ化サルフェート化合物が挙げられる。

式



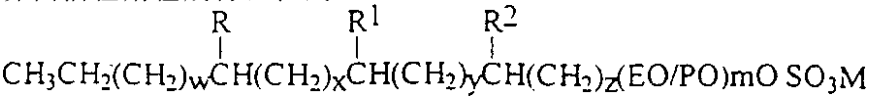
（式中、ｄおよびｅは整数であり、ｄ＋ｅは１０または１１であり、更にｄ＋ｅ＝１０である時には、ｄは２～９の整数であり、ｅは１～８の整数であり；ｄ＋ｅ＝１１である時には、ｄは２～１０の整数であり、ｅは１～９の整数であり；Ｍはナトリウム、カリウム、アンモニウムおよび置換アンモニウム、より好ましくはナトリウム、カリウムおよびアンモニウム、最も好ましくはナトリウムから選ばれ；ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分であり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である）

のアルコキシ化サルフェート化合物も、ここで好ましい。

ここですべての％、比率および割合は、特に断らない限り、重量基準である。すべての温度は、特に断らない限り、摂氏（℃）である。引用するすべての文書は、関連部分で、ここに参考文献として編入する。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤に関する。分枝界面活性剤組成物は、式



を有する１種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤を含む。

本発明の界面活性剤混合物は、線状第一級アルコキシ化サルフェート主鎖（即ち、アルコキシ硫酸化炭素原子を包含する最長線状炭素鎖）を有する分子からなる。これらのアルキル主鎖は１２～１９個の炭素原子を有し且つ更に分子は少なくとも合計１４、しかし２０個以下の炭素原子を有する分枝第一級アルキル部分を含む。加えて、界面活性剤混合物は、１４．５より大きく約１７．５までの範囲内の分枝第一級アルキル部分の炭素原子の平均合計数を有する。このように、本発明の混合物は、１２個以上の炭素原子または１９個より多い炭素原子の最長線状炭素鎖を有する少なくとも１種のアルコキシ化サルフェート化合物を含み、且つ分枝を含めて炭素原子の合計数は少なくとも１４でなければならず、且つ更に分枝第一級アルキル鎖の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく約１７．５までの範囲内である。

例えば、主鎖中に１５個の炭素原子を有するＣ16合計炭素（アルキル鎖中）第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤は、メチル分枝単位（Ｒ、R^1 または R^2 のいずれかはメチルである）を有していなければならず、それによって分子の第一級アルキル部分中の炭素原子の合計数は１６である。

Ｒ、R^1、および R^2 は、各々独立に水素および C_1～C_3 アルキル（好ましくは水素または C_1～C_2 アルキル、より好ましくは水素またはメチル、最も好ましくはメチル）から選ばれ、但しＲ、R^1、および R^2 はすべては水素ではない。更に、ｚが１である時には、少なくともＲまたは R^1 は、水素ではない。

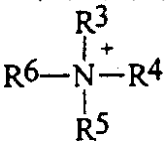
本発明の界面活性剤組成物の目的で、前記式は、単位Ｒ、R^1、および R^2 がすべて水素である分子（即ち、線状非分枝第一級アルコキシ化サルフェート）を包含しないが、本発

明の組成物は、若干量の線状非分枝第一級アルコキシ化サルフェートをなお更に含んでもよいことを認識すべきである。更に、この線状非分枝第一級アルコキシ化サルフェート界面活性剤は、本発明に係る必要な中鎖分枝第一級アルコキシ化サルフェートを有する界面活性剤混合物を調製するために使用する方法の結果として存在することがあり、または洗剤組成物を処方する目的で、若干量の線状非分枝第一級アルコキシ化サルフェートは、最終製品処方物に混合してもよい。

また、若干量の中鎖分枝アルキルサルフェートは、組成物に存在してもよいことを認識すべきである。これは、典型的には、ここで有用なアルコキシ化サルフェートを製造するために使用する中鎖分枝アルコールの不完全なアルコキシ化後に残る非アルコキシ化アルコールの硫酸化の結果である。しかしながら、このような中鎖分枝アルキルサルフェートの別個の添加も、本発明の組成物によって意図されることを認識すべきである。

更に、非硫酸化中鎖分枝アルコール（ポリオキシアルキレンアルコールを含めて）は、若干量の本発明のアルコキシ化サルフェート含有組成物を構成してもよいことを同様に認識すべきである。このような物質は、アルコキシ化サルフェート界面活性剤を製造するために使用するアルコール（アルコキシ化または非アルコキシ化）の不完全な硫酸化の結果として存在することがあり、またはこれらのアルコールは、本発明に係る中鎖分枝アルコキシ化サルフェート界面活性剤と一緒に本発明の洗剤組成物に別個に添加してもよい。

Mは、合成法に応じて水素または塩形成陽イオンである。塩形成陽イオンの例は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、式



（式中、R^3、R^4、R^5およびR^6は独立に水素、C_1～C_{22}アルキレン、C_4～C_{22}分枝アルキレン、C_1～C_6アルカノール、C_1～C_{22}アルケニレン、C_4～C_{22}分枝アルケニレン、およびそれらの混合物である）

を有する第四級アルキルアミンである。好ましい陽イオンは、アンモニウム（R^3、R^4、R^5およびR^6が水素に等しい）、ナトリウム、カリウム、モノアルカノールアンモニウム、ジアルカノールアンモニウム、トリアルカノールアンモニウム、およびそれらの混合物である。本発明のモノアルカノールアンモニウム化合物は、C_1～C_6アルカノールに等しいR^3、水素に等しいR^4、R^5およびR^6を有し；本発明のジアルカノールアンモニウム化合物は、C_1～C_6アルカノールに等しいR^3およびR^4、水素に等しいR^5およびR^6を有し；本発明のトリアルカノールアンモニウム化合物は、C_1～C_6アルカノールに等しいR^3、R^4およびR^5、水素に等しいR^6を有する。本発明の好ましいアルカノールアンモニウム塩は、式 $H_3N^+CH_2CH_2OH$、$H_2N^+(CH_2CH_2OH)_2$、$HN^+(CH_2CH_2OH)_3$

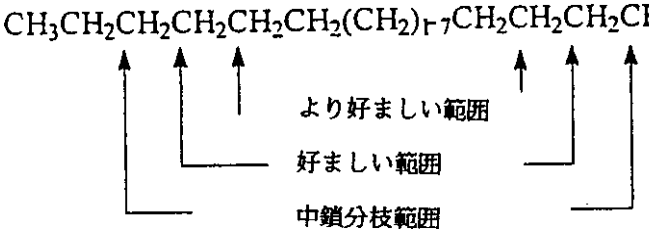
を有するモノ－、ジ－およびトリ－第四級アンモニウム化合物である。好ましいMは、ナトリウム、カリウムおよび前記C_2アルカノールアンモニウム塩である。ナトリウムが最も好ましい。

更に、前記式に関して、wは０～１３の整数であり；xは０～１３の整数であり；yは０～１３の整数であり；zは少なくとも１の整数であり；w＋x＋y＋zは８～１４の整数である。

ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分であり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、mは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である。$(EO/PO)_m$部分はmに対応する平均アルコキシ化（例えば、エトキシ化および／またはプロポキシ化）度を有する分布であってもよく、または正確にmに対応する単位数のアルコキシ化（例えば、エトキシ化および／またはプロポキシ化）を有する単一の特定の鎖であってもよい。

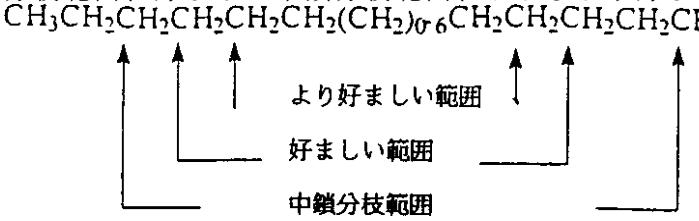
或る分枝点（即ち、前記式中のR、R^1、および／またはR^2部分の鎖に沿っての位置）

は、界面活性剤の主鎖に沿っての他の分枝点以上に好ましい。以下の式は、本発明のモノメチル置換線状アルキルアルコキシ化サルフェートの場合の中鎖分枝範囲（即ち、分枝点が生ずるところ）、好ましい中鎖分枝範囲、およびより好ましい中鎖分枝範囲を示す。



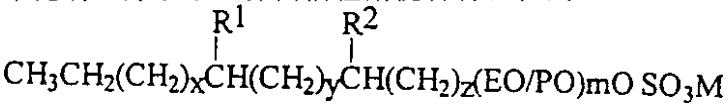
モノメチル置換界面活性剤の場合には、これらの範囲は、鎖の２つの末端炭素原子およびＥＯ／ＰＯ部分にすぐ隣接の２個の炭素原子を除外することに留意すべきである。水素以外であるＲ、R^1、またはR^2の２個以上を含む界面活性剤混合物の場合には、２－炭素原子におけるアルキル分枝は、本発明の界面活性剤の範囲内である。しかしながら、２－炭素原子上にエチルより長い鎖（即ち、C_3アルキル置換基）を有する界面活性剤は、それ程好ましくない。

以下の式は、本発明のジメチル置換線状アルキルアルコキシ化サルフェートの場合の中鎖分枝範囲、好ましい中鎖分枝範囲、およびより好ましい中鎖分枝範囲を示す。



ジアルキル置換第一級アルキルアルコキシ化サルフェートをモノ置換中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートと組み合わせる時には、２－炭素位上に１個のメチル置換を有し且つ前記のような好ましい範囲内の別のメチル置換を有するジアルキル置換第一級アルコキシ化サルフェートは、本発明の組成物界面活性剤の範囲内である。

本発明の好ましい界面活性剤混合物は、式



（式中、分枝を含めて炭素原子の合計数は１５～１８であり且つ更にこの界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく約１７．５までの範囲内であり；R^1およびR^2は各々独立に水素またはC_1～C_3アルキルであり；Ｍは水溶性陽イオンであり；ｘは０～１１であり；ｙは０～１１であり；ｚは少なくとも２であり；ｘ＋ｙ＋ｚは９～１３であり；但しR^1およびR^2は両方は水素ではなく；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である）を有する１種以上の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート（混合物の少なくとも０．００１重量％、より好ましくは少なくとも５重量％、最も好ましくは少なくとも２０重量％）を有する。ｚが少なくとも２である１種以上の中鎖分枝第一級アルコキシ化サルフェートを含む混合物少なくとも５％を有する組成物が、より好ましい。

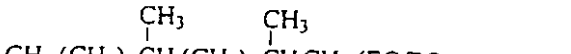
好ましくは、界面活性剤の混合物は、独立に水素、メチルであるR^1およびR^2を有し（但し、R^1およびR^2は両方は水素ではない）、ｘ＋ｙが８、９または１０に等しく且つｚが少なくとも２である中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート少なくとも５％、好ましくは少なくとも約２０％を含む。

本発明に係る好ましい洗剤組成物、例えば、布帛を洗濯するのに有用なものは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の混合物約０．００１％～約９９％〔前記混合物は式

（Ｉ）

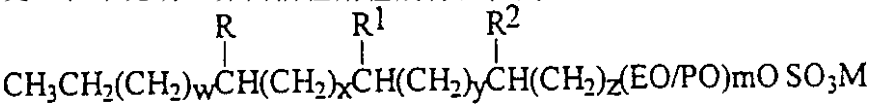
、

（ＩＩ）



を有する１種以上の中鎖分枝アルキルアルコキシ化サルフェートまたはそれらの混合物少なくとも約５重量％を含む（式中、Ｍは１種以上の陽イオンを表わし；ａ、ｂ、ｄおよびｅは整数であり、ａ＋ｂは１０～１６であり、ｄ＋ｅは８～１４であり、更にａ＋ｂ＝１０である時には、ａは２～９の整数であり、ｂは１～８の整数であり；ａ＋ｂ＝１１である時には、ａは２～１０の整数であり、ｂは１～９の整数であり；ａ＋ｂ＝１２である時には、ａは２～１１の整数であり、ｂは１～１０の整数であり；ａ＋ｂ＝１３である時には、ａは２～１２の整数であり、ｂは１～１１の整数であり；ａ＋ｂ＝１４である時には、ａは２～１３の整数であり、ｂは１～１２の整数であり；ａ＋ｂ＝１５である時には、ａは２～１４の整数であり、ｂは１～１３の整数であり；ａ＋ｂ＝１６である時には、ａは２～１５の整数であり、ｂは１～１４の整数であり；ｄ＋ｅ＝８である時には、ｄは２～７の整数であり、ｅは１～６の整数であり；ｄ＋ｅ＝９である時には、ｄは２～８の整数であり、ｅは１～７の整数であり；ｄ＋ｅ＝１０である時には、ｄは２～９の整数であり、ｅは１～８の整数であり；ｄ＋ｅ＝１１である時には、ｄは２～１０の整数であり、ｅは１～９の整数であり；ｄ＋ｅ＝１２である時には、ｄは２～１１の整数であり、ｅは１～１０の整数であり；ｄ＋ｅ＝１３である時には、ｄは２～１２の整数であり、ｅは１～１１の整数であり；ｄ＋ｅ＝１４である時には、ｄは２～１３の整数であり、ｅは１～１２の整数であり；更にこの界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく約１７．５までの範囲内であり；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である）〕を含む。

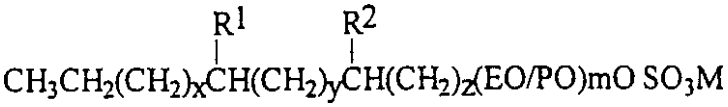
更に、本発明の界面活性剤組成物は、式



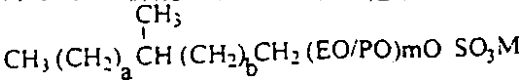
（式中、分枝を含めて分子当たりの炭素原子の合計数は１４～２０であり且つ更に界面活性剤混合物の場合には前記式を有する分枝第一級アルキル部分中の炭素原子の平均合計数は１４．５より大きく約１７．５までの範囲内であり；Ｒ、R^1、およびR^2は各々独立に水素およびC_1～C_3アルキルから選ばれ、但しＲ、R^1、およびR^2はすべては水素ではなく；Ｍは水溶性陽イオンであり；ｗは０～１３の整数であり；ｘは０～１３の整数であり；ｙは０～１３の整数であり；ｚは少なくとも１の整数であり；ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚは８～１４であり；ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分であり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５であり；但しR^2がC_1～C_3アルキルである時には、２以上に等しいｚを有する界面活性剤対ｚ１を有する界面活性剤の比率は少なくとも約１：１、好ましくは少なくとも約１．５：１、より好ましくは少なくとも約３：１、最も好ましくは少なくとも約４：１である）

を有する分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートの混合物を含んでもよい。R^2がC_1～C_3アルキルである時にｚが１に等しい前記式を有する分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート約５０％未満、好ましくは約４０％未満、より好ましくは約２５％未満、最も好ましくは約２０％未満を含む界面活性剤組成物も、好ましい。

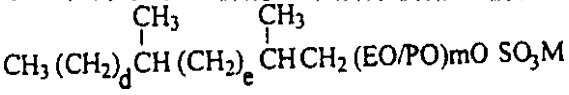
更に、本発明は、式



（式中、R^1およびR^2は各々独立に水素またはC_1～C_3アルキルであり；Mは水溶性陽イオンであり；ｘは０～１２の整数であり；ｙは０～１２の整数であり；ｚは少なくとも２の整数であり；ｘ＋ｙ＋ｚは１１～１４であり；ＥＯ／ＰＯはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれるアルコキシ部分であり、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５であり；但しR^1およびR^2は両方は水素ではない）
を有する新規の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤に関する。
R^1およびR^2単位は、独立に水素またはC_1～C_3アルキルから選ばれ（好ましくは水素またはC_1～C_2アルキル、より好ましくは水素またはメチル）、但しR^1およびR^2は両方は水素ではない。Mは、前に定義の通りである。
１個より多いアルキル分枝鎖を有する本発明の中鎖分枝第一級アルコキシ化サルフェートの場合には、アルキル主鎖は、１２～１８個の炭素原子を有する。すべての分枝を含めて本発明の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートを含む炭素の最大数は、２０個の炭素原子である。
好ましい新規のアルコキシ化サルフェート化合物は、式



（式中、ａおよびｂは整数であり、ａ＋ｂは１２または１３であり、ａは２～１１の整数であり、ｂは１～１０の整数であり、Mはナトリウム、カリウム、アンモニウムおよび置換アンモニウムから選ばれ；ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分であり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である）
を有する。このような化合物のより好ましい態様としては、Mがナトリウム、カリウムおよびアンモニウムから選ばれる前記式のアルコキシ化サルフェート化合物が挙げられる。
また、好ましい新規の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート化合物は、式



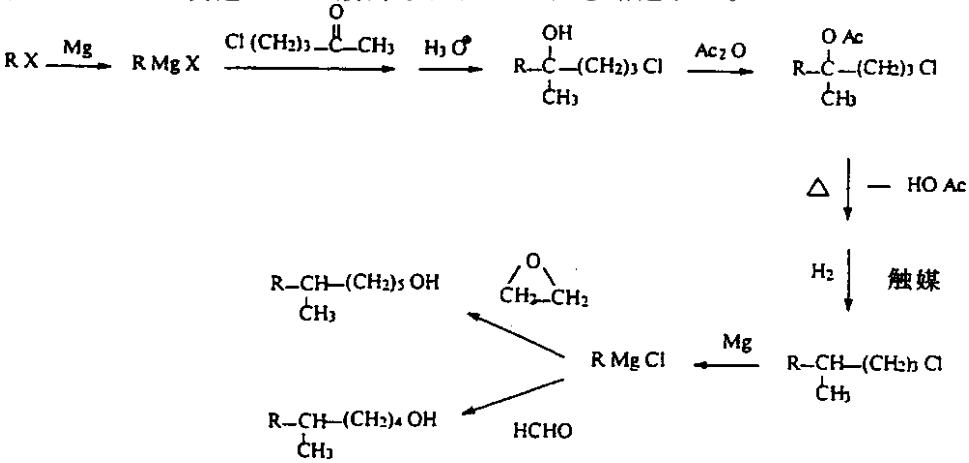
（式中、ｄおよびｅは整数であり、ｄ＋ｅは１０または１１であり、更にｄ＋ｅ＝１０である時には、ｄは２～９の整数であり、ｅは１～８の整数であり；ｄ＋ｅ＝１１である時には、ｄは２～１０の整数であり、ｅは１～９の整数であり；Mはナトリウム、カリウム、アンモニウムおよび置換アンモニウム、より好ましくはナトリウム、カリウムおよびアンモニウム、最も好ましくはナトリウムから選ばれ；ＥＯ／ＰＯはアルコキシ部分であり、好ましくはエトキシ、プロポキシ、および混合エトキシ／プロポキシ基から選ばれ、ｍは少なくとも約０．０１、好ましくは約０．１～約３０の範囲内、より好ましくは約０．５～約１０、最も好ましくは約１～約５である）
を有する。
好ましいモノメチル分枝第一級アルキルエトキシ化サルフェートは、３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、４－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、５－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、６－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、７－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、８－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、９－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１０－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１１－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１２－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、１３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、３－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、４－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、

５－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、６－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、７－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、８－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、９－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１０－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１１－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１２－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１３－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、１４－メチルヘキサデカノールエトキシ化サルフェート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる（化合物は平均エトキシ化度約０．１～約１０でエトキシ化される）。

好ましいジメチル分枝第一級アルキルエトキシ化サルフェートは、２，３－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，４－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，５－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，６－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，７－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，８－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，９－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，１０－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，１１－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，１２－メチルテトラデカノールエトキシ化サルフェート、２，３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，４－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，５－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，６－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，７－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，８－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，９－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１０－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１１－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１２－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、２，１３－メチルペンタデカノールエトキシ化サルフェート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる（化合物は平均エトキシ化度約０．１～約１０でエトキシ化される）。

中鎖分枝アルコキシ化サルフェートの製造

下記の反応スキームは、本発明の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤を製造するためにアルコキシ化し、次いで、硫酸化するのに有用な中鎖分枝第一級アルコールの製造への一般的なアプローチを略述する。



アルキルハライドは、グリニャール試薬に転化し、グリニャール試薬はハロケトンと反応させる。通常の酸加水分解、アセチル化および酢酸の熱脱離後、中間オレフィンは、製造し（スキームには示さない）、Ｐｄ／Ｃなどの好都合な水素添加触媒を使用して直ちに水素添加する。

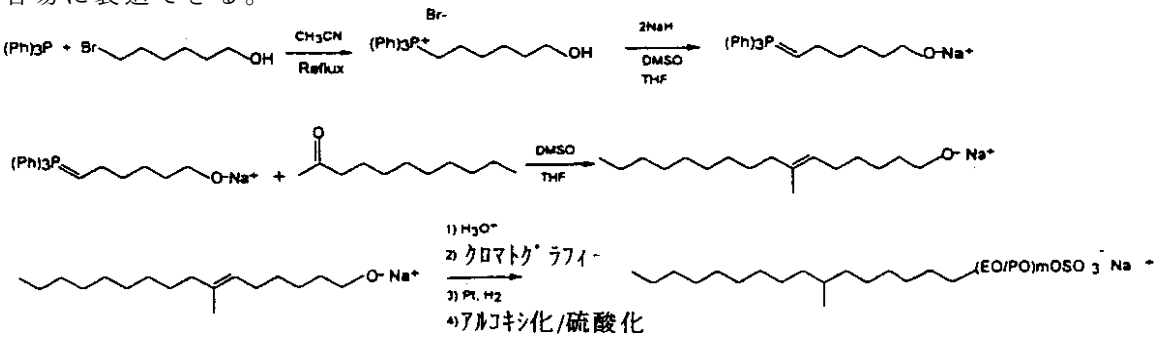
このルートは、分枝、これ実例では５－メチル分枝が反応スキームに初期に導入されるので、他のものより好都合である。

第一水素添加工程から生ずるアルキルハライドのホルミル化は、スキームに示すようにアルコール生成物を生成する。これは、標準技術を使用してアルコキシ化し、次いで、好都合な硫酸化剤、例えば、クロロスルホン酸、ＳＯ３／空気、または発煙硫酸を使用して硫

酸化して最終分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤を生成できる。分枝を単一ホルミル化によって達成されるものを超える１つの追加の炭素延長する融通性がある。このような延長は、例えば、エチレンオキシドとの反応によって達成できる。「非金属物質のグリニャール反応」、Ｍ．Ｓ．クラッシュおよびＯ．ラインムス、プレンティスーホール、ニューヨーク、１９５４年；Ｊ．Org．Chem.，Ｊ.キャソンおよびＷ．Ｒ．ウィナンス、第１５巻（１９５０）、第１３９頁～第１４７頁；Ｊ．Org．Chem.，Ｊ.キャソン等、第１３巻（１９４８）、第２３９頁～第２４８頁；Ｊ．Org．Chem.，Ｊ.キャソン等、第１４巻（１９４９）、第１４７頁～第１５４頁；およびＪ．Org．Chem.，Ｊ.キャソン等、第１５巻（１９５０）、第１３５頁～第１３８頁（それらのすべてをここに参考文献として編入）参照。

前記方法の変形においては、別のハロケトンまたはグリニャール試薬は、使用してもよい。ホルミル化またはエトキシ化からのアルコールのＰＢｒ３ハロゲン化は、反復鎖延長を達成するために使用できる。

また、本発明の好ましい中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートは、次の通り容易に製造できる。



通常のブロモアルコールは、トリフェニルホスフィンと反応させた後、水素化ナトリウムと反応させて（適宜ジメチルスルホキシド／テトラヒドロフラン中）ウィッチヒ付加物を生成する。ウィッチヒ付加物は、α－メチルケトンと反応させて内部不飽和メチル分枝アルコーレートを生成する。水素添加した後にアルコキシ化し、次いで、硫酸化することは、所望の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートを生成する。ウィッチヒアプローチは、実行者がグリニャール序列のようには炭化水素鎖を延長することを可能にしないが、ウィッチヒは、典型的には、より高い収率を提供する。Agricultural and Biological Chemistry、Ｍ．ホリイケ等、第４２巻（１９７８）、第１９６３頁～第１９６５頁（ここに参考文献として編入）参照。

本発明に係る別の合成法は、分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートを製造するために使用してもよい。中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートは、加えて、合成するか通常の同族体の存在下で処方してもよく、例えば、それらのいずれもホルミル化の結果として２－アルキル分枝を製造する工業的方法で生成してもよい。本発明の中鎖分枝界面活性剤混合物は、最終洗濯製品処方物に含有される他の既知の市販のアルキルアルコキシ化サルフェートに慣例的に加える。

本発明の界面活性剤混合物の或る好ましい態様においては、特に商業的な方法を包含する化石燃料源に由来するものは、少なくとも１個、好ましくは少なくとも２個、より好ましくは少なくとも５個、最も好ましくは少なくとも８個の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートを含む。

分枝鎖オレフィンをアルコキシ化および硫酸化前に接触異性化およびヒドロホルミル化に付す「オキソ」反応は、本発明の或る界面活性剤混合物の製造に特に好適である。このような混合物を生ずる好ましい方法は、出発物質供給原料として化石燃料を利用する。好ましい方法は、限定量の分枝を有する線状オレフィン（αまたは内部）上でオキソ反応を利用する。好適なオレフィンは、線状αまたは内部オレフィンの二量化により、低分子量線状オレフィンの制御されたオリゴマー化により、洗剤範囲オレフィンの骨格転位により、洗剤範囲パラフィンの脱水素／骨格転位により、またはフィッシャートロプシュ反応に

より製造してもよい。これらの反応は、一般に（１）所望の洗剤範囲内の大きい割合のオレフィンを与え（爾後のオキソ反応で炭素原子の付加を可能にしながら）、（２）限定数の分枝、好ましくは中鎖を生じ、（３）C_1～C_3分枝、より好ましくはエチル、最も好ましくはメチルを生じ、（４）gem ジアルキル分枝を限定するか排除し、即ち、第四級炭素原子の生成を回避するように制御するであろう。好適なオレフィンは、オキソ反応を受けて対応アルデヒドを通して直接または間接的に第一級アルコールを与えることができる。内部オレフィンを使用する時には、内部オレフィンの主としてαオレフィンへの従来の前異性化を行うことができるオキソ触媒は、通常、使用される。別個に接触された（即ち、非オキソ）内部からαへの異性化は、行うことができるが、このことは任意である。他方、オレフィン生成工程自体がαオレフィンを直接生ずるならば（例えば、洗剤範囲の高圧フィッシャー－トロプシュオレフィンで）、非異性化オキソ触媒の使用は、可能であるだけではなく、好ましい。

前記方法は、より好ましい５－メチルヘキサデシルアルコキシ化サルフェートをそれ程好ましくない２，４－ジメチルペンタデシルアルコキシ化サルフェートより高い収率で与える。この混合物は、各生成物が合計１７個の炭素原子（線状アルキル鎖は少なくとも１３個の炭素原子を有する）を含むので、本発明の境界下で望ましい。

下記の実施例は、本発明の組成物で有用な各種の化合物の合成法を与える。

実施例Ｉ

７－メチルヘキサデシルエトキシ化（Ｅ２）硫酸ナトリウムの製造

（６－ヒドロキシヘキシル）トリフェニルホスホニウムブロミドの合成

窒素入口、冷却器、温度計、機械攪拌機および窒素出口を備えた５ｌの３口丸底フラスコに６－ブロモ－１－ヘキサノール（５００ｇ、２．７６モル）、トリフェニルホスフィン（７６８ｇ、２．９モル）およびアセトニトリル（１８００ml）を窒素下に加える。反応混合物を７２時間加熱して還流する。反応混合物を室温に冷却し、５ｌのビーカーに移す。生成物を１０℃で無水エチルエーテル（１．５ｌ）から再結晶する。真空濾過した後、エチルエーテルで洗浄し、真空オーブン中で５０℃において２時間乾燥することは、白色結晶として目的生成物１１４０ｇを与える。

７－メチルヘキサデセン－１－オールの合成

機械攪拌機、窒素入口、滴下漏斗、温度計および窒素出口を備えた乾燥された５ｌの３口丸底フラスコに鉱油中の６０％水素化ナトリウム７０．２ｇ（１．７６モル）を加える。鉱油をヘキサンで洗浄することによって除去する。無水ジメチルスルホキシド（５００ml）をフラスコに加え、水素の発生が停止するまで、混合物を７０℃に加熱する。反応混合物を室温に冷却した後、無水テトラヒドロフラン１ｌを加える。（６－ヒドロキシヘキシル）トリフェニルホスホニウムブロミド（４４３．４ｇ、１モル）を温無水ジメチルスルホキシド（５０℃、５００ml）でスラリー化し、２５～３０℃に保ちながら、滴下漏斗を通して反応混合物にゆっくりと加える。混合物を室温で３０分間攪拌し、その時点で２－ウンデカノン（１８７ｇ、１．１モル）を滴下漏斗を通してゆっくりと加える。反応はわずかに発熱的であり且つ冷却は２５～３０℃を維持するために必要である。混合物を１８時間攪拌し、次いで、精製水１１ｌを含有する５ｌのビーカーに攪拌下に注ぐ。油相（トップ）を分液漏斗中で分離させ、水相を除去する。水相をヘキサン（５００ml）で洗浄し、有機相を分離し、水洗からの油相と合わせる。次いで、有機混合物を水で３回抽出した（各々５００ml）後、１４０℃で１mmHgで減圧蒸留して透明な油状生成物（１３２ｇ）を捕集する。

７－メチルヘキサデセン－１－オールの水素添加

３ｌの揺動オートクレーブライナーに７－メチルヘキサデセン－１－オール（１３０ｇ、０．５０８モル）、メタノール（３００ml）および炭素上の白金（１０重量％、３５ｇ）を加える。混合物を１８０℃において水素１２００psig下で１３時間水素添加し、冷却し、セライト（Celite）５４５を適宜塩化メチレンで洗浄しつつセライト５４５で真空濾過する。必要ならば、濾過は、Ｐｔ触媒の痕跡を排除するために繰り返すことができ、硫酸マグネシウムは生成物を乾燥するために使用できる。生成物の溶液を回転蒸発器上で濃縮

して、透明な油（１２４ｇ）を得る。

７－メチルヘキサデカノールのアルコキシ化

窒素入口、機械攪拌機、および温度計およびガス出口を備えたｙ管を備えた乾燥された１ｌの３口丸底フラスコに前の工程からのアルコールを加える。痕跡量の水分を除去する目的で、アルコールを８０～１００℃で窒素で約３０分間スパージする。窒素掃引を続けながら、ナトリウム金属を触媒として加え、攪拌下に１２０～１４０℃で溶融させる。強攪拌下に、反応温度を１２０～１４０℃に保ちながら、エチレンオキシドガスを１４０分で加える。正確な重量（エチレンオキシド２当量に等しい）を加えた後、試料を冷却させる時に、窒素を装置を通して２０～３０分間掃引する。次いで、所望の７－メチルヘキサデシルエトキシレート（１分子当たり平均２個のエトキシレート）生成物を捕集する。

７－メチルヘキサデシルエトキシレート（Ｅ２）の硫酸化

窒素入口、滴下漏斗、温度計、機械攪拌機および窒素出口を備えた乾燥された１ｌの３口丸底フラスコにクロロホルムおよび前の工程からの７－メチルヘキサデシルエトキシレート（Ｅ２）を加える。氷浴で２５～３０℃の温度を維持しながら、クロロスルホン酸を攪拌混合物にゆっくりと加える。一旦ＨＣｌ発生が停止したら、水中の濃度５％のアリコートがｐＨ　１０．５を維持するまで、温度を２５～３０℃に保ちながら、ナトリウムメトキシド（メタノール中２５％）をゆっくりと加える。混合物に熱エタノール（５５℃）を加え、混合物を直ちに真空濾過する。濾液を回転蒸発器上でスラリーに濃縮し、冷却し、次いで、エチルエーテルに注ぐ。混合物を５℃に冷却し、真空濾過して所望の７－メチルヘキサデシルエトキシレート（１分子当たり平均２個のエトキシレート）硫酸のナトリウム塩生成物を与える。

実施例II

７－メチルペンタデシルエトキシ化（Ｅ３）硫酸ナトリウムの合成

（６－ヒドロキシヘキシル）トリフェニルホスホニウムブロミドの合成

窒素入口、冷却器、温度計、機械攪拌機および窒素出口を備えた５ｌの３口丸底フラスコに６－ブロモ－１－ヘキサノール（５００ｇ、２．７６モル）、トリフェニルホスフィン（７６８ｇ、２．９モル）およびアセトニトリル（１８００ml）を窒素下に加える。反応混合物を７２時間加熱して還流する。反応混合物を室温に冷却し、５ｌのビーカーに移す。生成物を１０℃で無水エチルエーテル（１．５ｌ）から再結晶する。混合物を真空濾過した後、白色結晶をエチルエーテルで洗浄し、真空オーブン中で５０℃において２時間乾燥することは、目的生成物１１４０ｇを与える。

７－メチルペンタデセン－１－オールの合成

機械攪拌機、窒素入口、滴下漏斗、温度計および窒素出口を備えた乾燥された５ｌの３口丸底フラスコに鉱油中の６０％水素化ナトリウム８０ｇ（２．０モル）を加える。鉱油をヘキサンで洗浄することによって除去する。無水ジメチルスルホキシド（５００ml）をフラスコに加え、水素の発生が停止するまで、混合物を７０℃に加熱する。反応混合物を室温に冷却した後、無水テトラヒドロフラン１ｌを加える。（６－ヒドロキシヘキシル）トリフェニルホスホニウムブロミド（４４３．４ｇ、１モル）を温無水ジメチルスルホキシド（５０℃、５００ml）でスラリー化し、反応混合物を２５～３０℃に保ちながら、滴下漏斗を通して反応混合物にゆっくりと加える。反応混合物を室温で３０分間攪拌し、その時点で２－デカノン（１７１．９ｇ、１．１モル）を滴下漏斗を通してゆっくりと加える。反応はわずかに発熱的であり且つ冷却は２５～３０℃を維持するために必要である。混合物を１８時間攪拌し、次いで、精製水６００mlとヘキサン３００mlを含有する分液漏斗に注ぐ。振とう後、油相（トップ）を分離させ、水相を除去する。両方の相が透明になるまで、水を使用して油相の抽出を続ける。有機相を捕集し、減圧蒸留し、液体クロマトグラフィー（ヘキサン類：酢酸エチル９０：１０、シリカゲル固定相）によって精製して、透明な油状生成物（１１９．１ｇ）を得る。

７－メチルペンタデセン－１－オールの水素添加

３ｌの揺動オートクレーブガラスライナー（オートクレーブ・エンジニアーズ）に７－メチルペンタデセン－１－オール（１２２ｇ、０．５０８モル）、メタノール（３００ml）

および炭素上の白金（１０重量％、４０ｇ）を加える。混合物を１８０℃において水素１２００psig下で１３時間水素添加し、冷却し、セライト５４５を塩化メチレンで洗浄しつつセライト５４５で真空濾過する。有機混合物は白金触媒から依然として暗色であり、それゆえ濾過法は、回転蒸発器上での濃縮で繰り返し、希釈を塩化メチレン（５００ml）で行い、硫酸マグネシウムは乾燥生成物に加える。セライト５４５で真空濾過し、濾液を回転蒸発器上で濃縮して、透明な油（１１９ｇ）を得る。

７－メチルペンタデカノールのアルコキシ化

窒素入口、機械攪拌機、および温度計およびガス出口を備えたｙ管を備えた乾燥された１ｌの３口丸底フラスコに前の工程からのアルコールを加える。痕跡量の水分を除去する目的で、アルコールを８０～１００℃で窒素で約３０分間スパージする。窒素掃引を続けながら、ナトリウム金属を触媒として加え、攪拌下に１２０～１４０℃で溶融させる。強攪拌下に、反応温度を１２０～１４０℃に保ちながら、エチレンオキシドガスを１４０分で加える。正確な重量（エチレンオキシド３当量に等しい）を加えた後、試料を冷却させる時に、窒素を装置を通して２０～３０分間掃引する。次いで、所望の７－メチルペンタデシルエトキシレート（１分子当たり平均３個のエトキシレート）生成物を捕集する。

７－メチルペンタデシルエトキシレート（Ｅ３）の硫酸化

窒素入口、滴下漏斗、温度計、機械攪拌機および窒素出口を備えた乾燥された１ｌの３口丸底フラスコにクロロホルムおよび前の工程からの７－メチルペンタデシルエトキシレート（Ｅ３）を加える。氷浴で２５～３０℃の温度を維持しながら、クロロスルホン酸を攪拌混合物にゆっくりと加える。一旦ＨＣｌ発生が停止したら、水中の濃度５％のアリコートがｐＨ　１０．５を維持するまで、温度を２５～３０℃に保ちながら、ナトリウムメトキシド（メタノール中２５％）をゆっくりと加える。混合物にメタノールおよび１－ブタノールを加える。無機塩沈殿を真空濾別し、濾液からメタノールを回転蒸発器上で除去する。室温に冷却し、エチルエーテルを加え、１時間放置させる。沈殿を真空濾過によって捕集して、所望の７－メチルペンタデシルエトキシレート（１分子当たり平均３個のエトキシレート）硫酸のナトリウム塩生成物を与える。

実施例III

７－メチルヘプタデシルエトキシ化（Ｅ１．５）硫酸ナトリウムの合成

（６－ヒドロキシヘキシル）トリフェニルホスホニウムブロミドの合成

窒素入口、冷却器、温度計、機械攪拌機および窒素出口を備えた５ｌの３口丸底フラスコに６－ブロモ－１－ヘキサノール（５００ｇ、２．７６モル）、トリフェニルホスフィン（７６８ｇ、２．９モル）およびアセトニトリル（１８００ml）を窒素下に加える。反応混合物を７２時間加熱して還流する。反応混合物を室温に冷却し、５ｌのビーカーに移す。生成物を１０℃で無水エチルエーテル（１．５ｌ）から再結晶する。混合物を真空濾過した後、白色結晶をエチルエーテルで洗浄し、真空オーブン中で５０℃において２時間乾燥することは、目的生成物１１４０ｇを与える。

７－メチルヘプタデセン－１－オールの合成

機械攪拌機、窒素入口、滴下漏斗、温度計および窒素出口を備えた乾燥された５ｌの３口丸底フラスコに鉱油中の６０％水素化ナトリウム８０ｇ（２．０モル）を加える。鉱油をヘキサンで洗浄することによって除去する。無水ジメチルスルホキシド（５００ml）をフラスコに加え、水素の発生が停止するまで、混合物を７０℃に加熱する。反応混合物を室温に冷却した後、無水テトラヒドロフラン１ｌを加える。（６－ヒドロキシヘキシル）トリフェニルホスホニウムブロミド（４４３．４ｇ、１モル）を温無水ジメチルスルホキシド（５０℃、５００ml）でスラリー化し、反応混合物を２５～３０℃に保ちながら、滴下漏斗を通して反応混合物にゆっくりと加える。反応混合物を室温で３０分間攪拌し、その時点で２－ドデカノン（１８４．３ｇ、１．１モル）を滴下漏斗を通してゆっくりと加える。反応はわずかに発熱的であり且つ冷却は２５～３０℃を維持するために必要である。混合物を１８時間攪拌し、次いで、精製水６００mlとヘキサン３００mlを含有する分液漏斗に注ぐ。振とう後、油相（トップ）を分離させ、曇っている水相を除去する。水相および有機相が透明になるまで、水を使用して抽出を続ける。有機相を捕集し、液体クロマト

グラフィー（移動相－ヘキサン類、固定相－シリカゲル）によって精製して、透明な油状生成物（１１６ｇ）を得る。最終生成物のＨＮＭＲ（酸化重水素中）は、３．８ｐｐｍ共鳴でＣH_2－ＯＳＯ$_3^-$三重線、１．５ｐｐｍ共鳴でＣH_2－ＣH_2－ＯＳＯ$_3^-$多重線、０．９～１．３ｐｐｍ共鳴でアルキル鎖のＣH_2および０．８ｐｐｍ共鳴でＲ－ＣH_2ＣH_3末端メチル基とオーバーラップするＣＨ－ＣH_3分枝点を示す。

７－メチルヘプタデセン－１－オールの水素添加

３ｌの揺動オートクレーブガラスライナー（オートクレーブ・エンジニアーズ）に７－メチルヘプタデセン－１－オール（１１６ｇ、０．４３３モル）、メタノール（３００ml）および炭素上の白金（１０重量％、４０ｇ）を加える。混合物を１８０℃において水素１２００psig下で１３時間水素添加し、冷却し、セライト５４５を塩化メチレンで洗浄しつつセライト５４５で真空濾過する。セライト５４５で真空濾過し、濾液を回転蒸発器上で濃縮して、透明な油（１０８ｇ）を得る。

７－メチルペンタデカノールのアルコキシ化

窒素入口、機械攪拌機、および温度計およびガス出口を備えたｙ管を備えた乾燥された１ｌの３口丸底フラスコに前の工程からのアルコールを加える。痕跡量の水分を除去する目的で、アルコールを８０～１００℃で窒素で約３０分間スパージする。窒素掃引を続けながら、ナトリウム金属を触媒として加え、攪拌下に１２０～１４０℃で溶融させる。強攪拌下に、反応温度を１２０～１４０℃に保ちながら、エチレンオキシドガスを１４０分で加える。正確な重量（エチレンオキシド１．５当量に等しい）を加えた後、試料を冷却させる時に、窒素を装置を通して２０～３０分間掃引する。次いで、所望の７－メチルヘプタデシルエトキシレート（１分子当たり平均１．５個のエトキシレート）生成物を捕集する。

７－メチルヘプタデシルエトキシレート（Ｅ１．５）の硫酸化

窒素入口、滴下漏斗、温度計、機械攪拌機および窒素出口を備えた乾燥された１ｌの３口丸底フラスコにクロロホルムおよび前の工程からの７－メチルヘプタデシルエトキシレート（Ｅ１．５）を加える。氷浴で２５～３０℃の温度を維持しながら、クロロスルホン酸を攪拌混合物にゆっくりと加える。一旦ＨＣｌ発生が停止したら、水中の濃度５％のアリコートがｐＨ　１０．５を維持するまで、温度を２５～３０℃に保ちながら、ナトリウムメトキシド（メタノール中２５％）をゆっくりと加える。混合物に熱メタノール（４５℃）を加えて分枝サルフェートを溶解した直後に、真空濾過して無機塩沈殿を除去し、もう一度繰り返す。次いで、濾液を５℃に冷却し、その時点でエチルエーテルを加え、１時間放置させる。沈殿を真空濾過によって捕集して、所望の７－メチルヘプタデシルエトキシレート（１分子当たり平均１．５個のエトキシレート）硫酸のナトリウム塩生成物を与える。

実施例Ⅳ

下記のシェル・リサーチ実験試験アルコール試料を下記の方法に従ってエトキシ化し（平均エトキシ化２．５）、次いで、硫酸化する。

製造される分枝アルコールの^{13}Ｃ－ＮＭＲ結果

合計炭素数	16	17	18
分子当たりの平均分枝数	2.0	1.7	2.1
ヒドロキシル炭素と比較しての平均分枝位置			
Ｃ４以上における％	56%	55%	52%
Ｃ３における％	26%	21%	25%
Ｃ２における％	18%	24%	23%
分枝の種類			
プロピル以上の％	31%	35%	30%
エチル％	12%	10%	12%
メチル％	57%	55%	58%

窒素入口、機械攪拌機、および温度計およびガス出口を備えたｙ管を備えた乾燥された２５０mlの３口丸底フラスコに前記C16アルコール（４８．４ｇ、０．２モル）を加える。

痕跡量の水分を除去する目的で、アルコールを８０～１００℃で窒素で約３０分間スパージする。窒素掃引を続けながら、ナトリウム金属（０．２３ｇ、０．０１モル）を触媒として加え、攪拌下に１２０～１４０℃で溶融させる。強攪拌下に、反応温度を１２０～１４０℃に保ちながら、エチレンオキシドガス（２２ｇ、０．５モル）を１４分で加える。エチレンオキシドの正確な重量（１分子当たり平均２．５個のエトキシレート）を加えた後、試料を冷却させる時に、窒素を装置を通して２０～３０分間掃引する。金色の液体生成物（６９ｇ、０．１９６モル）を窒素下でビンに詰める。

このＣ16エトキシレートの硫酸化は、下記の方法を利用する。ガス入口、滴下漏斗、機械攪拌機、および温度計およびガス出口を備えたｙ管を備えた乾燥された５００mlの３口丸底フラスコに前の工程からのＣ16エトキシレート（６３．４ｇ、０．１８モル）およびジエチルエーテル（７５ml）を加える。氷水浴で５～１５℃の反応温度を維持しながら、クロロスルホン酸（２２．１ｇ、０．１９モル）を攪拌混合物にゆっくりと加える。クロロスルホン酸を添加した後、遅い窒素掃引および真空（１０～１５インチＨｇ）を開始してＨＣｌを除去する。また、反応混合物を温水浴の添加で３０～４０℃に加温する。約４５分後、真空を２５～３０インチＨｇに増大し、追加の４５分間維持する。酸性反応混合物を氷水浴中で冷却される２５％ナトリウムメトキシド（４３．２ｇ、０．２モル）とメタノール（２００ml）との強攪拌ビーカーにゆっくりと注ぐ。ｐＨ＞１２が確認された後、溶液を約１５分間攪拌し、次いで、ガラス皿にそそぐ。大部分の溶媒をヒュームフード中で一晩中蒸発させる。翌朝、皿を真空乾燥オーブンに移す。試料を４０～６０℃において２５～３０インチＨｇで１昼夜乾燥させる。黄色の粘着性の固体（８０．９ｇ、活性９３％）Ｃ16エトキシ化（Ｅ２．５）硫酸のナトリウム塩生成物を捕集する。

本発明の界面活性剤組成物中の分枝を特徴づけるための下記の２つの分析法は、有用である：

（１）脂肪アルコール中の成分の分離および同定（アルコキシ化前、または分析目的のアルコールアルコキシサルフェートの加水分解後）。前駆脂肪アルコール物質で見出される分枝の位置および長さは、ＧＣ／ＭＳ技術によって測定する〔Ｄ．Ｊ．ハーベイ、Biomed. Environ. Mass Spectrom（１９８９），１８（９），７１９－２３；Ｄ．Ｊ．ハーベイ、Ｊ．Ｍ．ティファニー、J. Chromatogr.（１９８４），３０１（１），１７３－８７；Ｋ．Ａ．カールソン、Ｂ．Ｅ．サミュエルソン、Ｇ．Ｏ．スティーン、Chem. Phys. Lipids（１９７３），１１（１），１７－３８参照〕。

（２）ＭＳ／ＭＳによる分離脂肪アルコールアルコキシサルフェート成分の同定。分枝の位置および長さは、予め単離された脂肪アルコールアルコキシサルフェート成分上でイオンスプレー－ＭＳ／ＭＳまたはＦＡＢ－ＭＳ／ＭＳ技術によっても測定できる。

本発明の分枝第一級アルキルサルフェートの平均合計炭素原子は、常法、例えば、「ベイリーのIndustrial Oil and Fat Products」第２巻第４版、ダニエル・スワーン編、第４４０頁～第４４１頁に略述のものに従って前駆脂肪アルコールミックスのヒドロキシル価から、またはアルコールアルコキシサルフェートミックスの加水分解後に抽出によって回収されるアルコールのヒドロキシル価から計算できる。

産業上の利用性

本発明の種類の分枝鎖第一級アルコキシ化サルフェート界面活性剤は、すべての種類のクリーニング組成物で使用できる。本発明の洗剤組成物は、このように追加の洗剤成分も含有してもよい。これらの追加の成分の正確な性状、およびそれらの配合量は、組成物の物理的形、および使用すべきクリーニング操作の正確な性状に依存するであろう。より長鎖誘導体は予想より可溶性であり且つより短鎖誘導体は予想より良くクリーニングする。本発明のクリーニング組成物としては、限定せずに、粒状、固形物形および液体洗濯洗剤；液体手皿洗い組成物；液体、ゲルおよび固形物形パーソナルクレンジング製品；シャンプー；歯みがき；硬質表面クリーナーなどが挙げられる。このような組成物は、各種の通常の洗剤成分を含有できる。

このような成分の下記のリストは、処方業者の便宜上のものであり、本発明の分枝鎖界面活性剤と併用できる成分の種類を決して限定しない。本発明の組成物は、好ましくは、界

面活性剤、ビルダー、アルカリ度系、有機高分子化合物、抑泡剤、汚れ沈殿防止剤／再付着防止剤および腐食抑制剤から選ばれる１種以上の追加の洗剤成分を含有する。

漂白化合物－漂白剤および漂白活性化剤－本発明の洗剤組成物は、好ましくは、漂白剤、または漂白剤と１種以上の漂白活性化剤とを含有する漂白組成物を更に含有する。漂白剤は、特に布帛洗濯のために、典型的には、洗剤組成物の約１％～約３０％、より典型的には約５％～約２０％の量であろう。存在するならば、漂白活性化剤の量は、典型的には、漂白剤と漂白活性化剤とを含む漂白組成物の約０．１％～約６０％、より典型的には約０．５％～約４０％であろう。

ここで使用する漂白剤は、布類クリーニング、硬質表面クリーニング、または今や既知であるか知られるようになる他のクリーニング目的で洗剤組成物に有用な漂白剤のいずれであることもできる。これらとしては、酸素漂白剤並びに他の漂白剤が挙げられる。ペルボレート漂白剤、例えば、過ホウ酸ナトリウム（例えば、１水和物または４水和物）は、ここで使用できる。

制限なしに使用できる別のカテゴリーの漂白剤は、ペルカルボン酸漂白剤およびそれらの塩を包含する。この種の漂白剤の好適な例としては、モノペルオキシフタル酸マグネシウム６水和物、ｍ－クロロ過安息香酸のマグネシウム塩、４－ノニルアミノ－４－オキソペルオキシ酪酸およびジペルオキシドデカンジオン酸が挙げられる。このような漂白剤は、１９８４年１１月２０日発行のハートマンの米国特許第４，４８３，７８１号明細書、１９８５年６月３日出願のバーンズ等の米国特許出願第７４０，４４６号明細書、１９８５年２月２０日公開のバンクス等の欧州特許出願第０，１３３，３５４号明細書、および１９８３年１１月１日発行のチャング等の米国特許第４，４１２，９３４号明細書に開示されている。高度に好ましい漂白剤としては、バーンズ等に１９８７年１月６日発行の米国特許第４，６３４，５５１号明細書に記載のような６－ノニルアミノ－６－オキソペルオキシカプロン酸も挙げられる。

過酸素漂白剤も、使用できる。好適な過酸素漂白化合物としては、炭酸ナトリウム過酸化水素化物および均等の「ペルカーボネート」漂白剤、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素化物、尿素過酸化水素化物、および過酸化ナトリウムが挙げられる。ペルサルフェート漂白剤〔例えば、デュポンによって商業上生産されているオキソン（OXONE)〕も、使用できる。

好ましいペルカーボネート漂白剤は、平均粒径約５００μｍ～約１，０００μｍを有する乾燥粒子（該粒子の約１０重量％以下は約２００μｍより小さく且つ前記粒子の約１０重量％以下は約１，２５０μｍより大きい）からなる。場合によって、ペルカーボネートは、シリケート、ボレートまたは水溶性界面活性剤で被覆できる。ペルカーボネートは、ＦＭＣ、ソルベイ、トーカイ・デンカなどの各種の商業的源から入手できる。

漂白剤の混合物も、使用できる。

過酸素漂白剤、ペルボレート、ペルカーボネートなどは、好ましくは、漂白活性化剤と組み合わせ、このことは漂白活性化剤に対応するペルオキシ酸の水溶液中でのその場生成（即ち、洗浄プロセス時）をもたらす。活性化剤の各種の非限定例は、マオ等に１９９０年４月１０日発行の米国特許第４，９１５，８５４号明細書および米国特許第４，４１２，９３４号明細書に開示されている。ノナノイルオキシベンゼンスルホネート（ＮＯＢＳ）およびテトラアセチルエチレンジアミン（ＴＡＥＤ）活性化剤が典型であり且つそれらの混合物も使用できる。ここで有用な他の典型的な漂白剤および活性化剤については米国特許第４，６３４，５５１号明細書も参照。

高度に好ましいアミド誘導漂白活性化剤は、式

$R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ または

$R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$

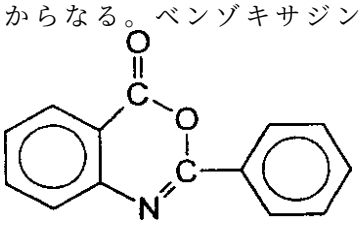
（式中、R^1 は炭素数約６～約１２のアルキル基であり、R^2 は炭素数１～約６のアルキレンであり、R^5 はＨまたは炭素数約１～約１０のアルキル、アリールまたはアルカリールであり、Ｌは好適な離脱基である）

のものである。離脱基は、過加水分解陰イオンによる漂白活性化剤上への求核攻撃の結果

として漂白活性化剤から置換される基である。好ましい離脱基は、フェニルスルホネートである。

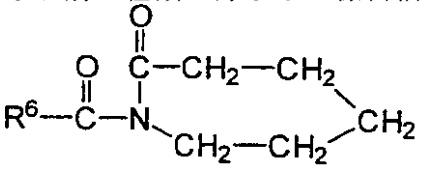
前記式の漂白活性化剤の好ましい例としては、米国特許第４，６３４，５５１号明細書（ここに参考文献として編入）に記載のような（６－オクタンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、（６－ノナンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、（６－デカンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルネート、およびそれらの混合物が挙げられる。

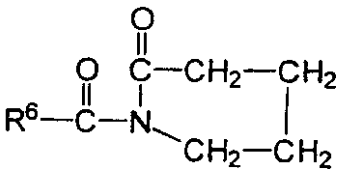
別の種類の漂白活性化剤は、１９９０年１０月３０日発行のホッジ等の米国特許第４，９６６，７２３号明細書（ここに参考文献として編入）に開示のベンゾキサジン型活性化剤からなる。ベンゾキサジン型の高度に好ましい活性化剤は、式



のものである。

なお別の種類の好ましい漂白活性化剤としては、アシルラクタム活性化剤、特に式





（式中、R^6 はＨまたは炭素数１～約１２のアルキル、アリール、アルコキシアリール、またはアルカリール基である）

のアシルカプロラクタムおよびアシルバレロラクタムが挙げられる。高度に好ましいラクタム活性化剤としては、ベンゾイルカプロラクタム、オクタノイルカプロラクタム、３，５，５－トリメチルヘキサノイルカプロラクタム、ノナノイルカプロラクタム、デカノイルカプロラクタム、ウンデセノイルカプロラクタム、ベンゾイルバレロラクタム、オクタノイルバレロラクタム、デカノイルバレロラクタム、ウンデセノイルバレロラクタム、ノナノイルバレロラクタム、３，５，５－トリメチルヘキサノイルバレロラクタムおよびそれらの混合物が挙げられる。過ホウ酸ナトリウムに吸着されたベンゾイルカプロラクタムを含めたアシルカプロラクタムを開示しているサンダーソンに１９８５年１０月８日発行の米国特許第４，５４５，７８４号明細書（ここに参考文献として編入）も参照。

酸素漂白剤以外の漂白剤も、技術上既知であり且つここで利用できる。特定の興味がある１つの種類の非酸素漂白剤としては、光活性化漂白剤、例えば、スルホン化亜鉛フタロシアニンおよび／またはアルミニウムフタロシアニンが挙げられる。ホルコムベ等に１９７７年７月５日発行の米国特許第４，０３３，７１８号明細書参照。使用するならば、洗剤組成物は、典型的には、このような漂白剤、特にスルホン化亜鉛フタロシアニン約０．０２５～約１．２５重量％を含有するであろう。

所望ならば、漂白化合物は、マンガン化合物によって触媒できる。このような化合物は、技術上周知であり、例えば、米国特許第５，２４６，６２１号明細書、米国特許第５，２４４，５９４号明細書、米国特許第５，１９４，４１６号明細書、米国特許第５，１１４，６０６号明細書、および欧州特許出願公開第５４９，２７１Ａ１号明細書、第５４９，２７２Ａ１号明細書、第５４４，４４０Ａ２号明細書および第５４４，４９０Ａ１号明細書に開示のマンガンをベースとする触媒が挙げられる。これらの触媒の好ましい例としては、Mn^{IV}_2（ｕ－Ｏ）$_3$（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）$_2$（PF_6）$_2$、Mn^{III}_2（ｕ－Ｏ）$_1$（ｕ－ＯＡｃ）$_2$（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）$_2$（ClO_4）$_2$、Mn^{IV}_4（ｕ－Ｏ）$_6$（１，４，７－トリアザシクロノナン）$_4$（ClO_4）$_4$、$Mn^{III}Mn^{IV}_4$（ｕ－Ｏ）$_1$（ｕ－ＯＡｃ）$_2$（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）$_2$（Ｃ

$lO_4)_3$、Mn^{IV}（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）－（$OCH_3)_3$（PF_6）、およびそれらの混合物が挙げられる。他の金属をベースとする漂白触媒としては、米国特許第４，４３０，２４３号明細書および米国特許第５，１１４，６１１号明細書に開示のものが挙げられる。マンガンを各種の錯体配位子と併用して漂白を高めることも、下記の米国特許に報告されている：第４，７２８，４５５号明細書、第５，２８４，９４４号明細書、第５，２４６，６１２号明細書、第５，２５６，７７９号明細書、第５，２８０，１１７号明細書、第５，２７４，１４７号明細書、第５，１５３，１６１号明細書、第５，２２７，０８４号明細書。

実際上、限定せずに、本発明の組成物および方法は、水性洗浄液中に活性漂白触媒種少なくとも１部／千万程度を与えるように調整でき且つ好ましくは洗濯液中に触媒種約０．１ｐｐｍ～約７００ｐｐｍ、より好ましくは約１ｐｐｍ～約５００ｐｐｍを与えるであろう。

ここで有用なコバルト漂白触媒は、既知であり且つ例えば、Ｍ．Ｌ．トベの「遷移金属錯体の塩基加水分解」、Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.,（１９８３），２，第１頁～第９４頁に記載されている。ここで有用な最も好ましいコバルト触媒は、式〔Ｃｏ（$NH_3)_5$ＯＡｃ〕T_y（式中、「ＯＡｃ」はアセテート部分を表わし、「T_y」は陰イオンである）を有するコバルトペンタアミン酢酸塩および特にコバルトペンタアミンアセテートクロリド

〔Ｃｏ（$NH_3)_5$ＯＡｃ〕Cl_2並びに

〔Ｃｏ（$NH_3)_5$ＯＡｃ〕（ＯＡｃ）$_2$、

〔Ｃｏ（$NH_3)_5$ＯＡｃ〕（$PF_6)_2$、

〔Ｃｏ（$NH_3)_5$ＯＡｃ〕（SO_4）、

〔Ｃｏ（$NH_3)_5$ＯＡｃ〕（$BF_4)_2$、および

〔Ｃｏ（$NH_3)_5$ＯＡｃ〕（$NO_3)_2$（ここで「ＰＡＣ」）である。

これらのコバルト触媒は、既知の方法、例えば、前記のトベの論文およびそこに引用の文献、ディアクン等に１９８９年3月7日発行の米国特許第４，８１０，４１０号明細書およびJ. Chem. Ed.（１９８９），６６（１２），１０４３－４５；無機化合物の合成および特性化、Ｗ．Ｌ．ジョリー（プレンティスーホール；１９７０）第４６１頁～第４６３頁；Inorg. Chem.,１８，１４９７－１５０２（１９７９）；Inorg. Chem.,２１，２８８１－２８８５（１９８２）；Inorg. Chem.,１８，２０２３－２０２５（１９７９）；Inorg. Synthesis, １７３－１７６（１９６０）；およびJournal of Physical Chemistry, ５６，２２－２５（１９５２）に教示のものによって容易に製造される。

実際上、限定せずに、本発明の組成物およびクリーニング法は、水性洗浄媒体中に活性漂白触媒種少なくとも１部／１億程度を与えるように調整でき、好ましくは洗浄液中に漂白触媒種約０．０１ｐｐｍ～約２５ｐｐｍ、より好ましくは約０．０５ｐｐｍ～約１０ｐｐｍ、最も好ましくは約０．１ｐｐｍ～約５ｐｐｍを与えるであろう。自動洗浄法の洗浄液中でこのような量を得るために、本発明の典型的な組成物は、クリーニング組成物の約０．０００５～約０．２重量％、より好ましくは約０．００４～約０．０８重量％の漂白触媒、特にマンガンまたはコバルト触媒を含むであろう。

酵素－酵素は、好ましくは、基体からのタンパク質をベースとするしみ、炭水化物をベースとするしみ、またはトリグリセリドをベースとするしみの除去、布帛洗濯における逃避染料移動の防止および布帛復元を含めて各種の目的で、本発明の洗剤組成物に配合する。好適な酵素としては、いかなる好適な起源、例えば、植物、動物、細菌、真菌および酵母起源のプロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、ペルオキシダーゼ、およびそれらの混合物が挙げられる。好ましい選択は、因子、例えば、ｐＨ活性および／または安定性最適条件、熱安定性、および活性洗剤、ビルダーなどに対する安定性によって影響される。この点で、細菌または真菌酵素、例えば、細菌アミラーゼおよびプロテアーゼ、および真菌セルラーゼが、好ましい。

ここで使用する「洗剤酵素」は、洗濯、硬質表面クリーニングまたはパーソナルケア洗剤組成物中でクリーニング、しみ抜きまたは他の点で有益な効果を有する酵素を意味する。

好ましい洗剤酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼなどのヒドロラーゼである。洗濯目的に好ましい酵素としては、限定せずに、プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼおよびペルオキシダーゼが挙げられる。逐次改良であるがますます漂白剤相容性であるが残りの漂白剤失活感受度を有する現在市販の型と改良型との両方を含めたアミラーゼおよび／またはプロテアーゼが、自動皿洗いに高度に好ましい。

酵素は、通常、洗剤または洗剤添加剤組成物に「クリーニング有効量」を与えるのに十分な量で配合する。「クリーニング有効量」なる用語は、布帛、食卓用器具などの基体上でクリーニング、しみ抜き、汚れ除去、増白、脱臭、または鮮度改良効果を生ずることができるいかなる量も意味する。現在市販の製剤の実用に関しては、典型的な量は、洗剤組成物１ｇ当たり活性酵素約５mgまで（重量）、より典型的には０．０１mg～３mgである。換言すれば、本組成物は、典型的には、市販の酵素製剤０．００１～５重量％、好ましくは０．０１～１重量％を含むであろう。プロテアーゼ酵素は、通常、このような市販の製剤に組成物１ｇ当たり０．００５～０．１アンソン（Anson)単位（ＡＵ）の活性を与えるのに十分な量で存在する。或る洗剤、例えば、自動皿洗いにおける洗剤の場合には、非触媒活性物質の合計量を最小限にし、それによって斑点形成／フィルム形成または他の最終結果を改善するために、市販の製剤の活性酵素含量を増大することが望ましいことがある。また、より多い活性成分量は、高濃縮洗剤処方物で望ましいことがある。

プロテアーゼの好適な例は、枯草菌およびB. licheniformisの特定の菌株から得られるズブチリシンである。１つの好適なプロテアーゼは、デンマークのノボ・インダストリーズＡ／Ｓ（以下「ノボ」）によって開発され且つエスペラーゼ（ESPERASE▲Ｒ▼）として販売されている８～１２のｐＨ範囲全体にわたって最大活性を有するバチルスの菌株から得られる。この酵素および類似の酵素の調製は、ノボへの英国特許第１，２４３，７８４号明細書に記載されている。他の好適なプロテアーゼとしては、ノボからのアルカラーゼ（ALCALASE▲Ｒ▼）およびサビナーゼ（SAVINASE▲Ｒ▼）およびオランダのインターナショナル・バイオ－シンセティックス・インコーポレーテッドからのマキサターゼ（MAXATASE▲Ｒ▼）並びに１９８５年１月９日公開のＥＰ第１３０，７５６Ａ号明細書に開示のようなプロテアーゼＡおよび１９８７年４月２８日公開のＥＰ第３０３，７６１Ａ号明細書および１９８５年１月９日公開のＥＰ第１３０，７５６Ａ号明細書に開示のようなプロテアーゼＢが挙げられる。ノボへのＷＯ第９３１８１４０Ａ号明細書に記載のBacillus sp.ＮＣＩＭＢ４０３３８からの高ｐＨプロテアーゼも参照。プロテアーゼ、１種以上の他の酵素、および可逆プロテアーゼ抑制剤を含む酵素洗剤は、ノボへのＷＯ第９２０３５２９Ａ号明細書に記載されている。他の好ましいプロテアーゼとしては、プロクター・エンド・ギャンブルへのＷＯ第９５１０５９１Ａ号明細書のものが挙げられる。望まれる時には、減少された吸着および増大された加水分解を有するプロテアーゼは、プロクター・エンド・ギャンブルへのＷＯ第９５０７７９１号明細書に記載のように入手できる。ここで好適な洗剤用組換えトリプシン様プロテアーゼは、ノボへのＷＯ第９４２５５８３号明細書に記載されている。

より詳細には、特に好ましいプロテアーゼ（「プロテアーゼＤ」と称する）は、ゲネンコル・インターナショナルによる１９９５年４月２０日公開のＷＯ第９５／１０６１５に記載のようにBacillus amyloliquefaciens subtilisinの番号付けに従って＋７６位に等価のカルボニルヒドロラーゼ中の位置で（好ましくはまた＋９９、＋１０１、＋１０３、＋１０４、＋１０７、＋１２３、＋２７、＋１０５、＋１０９、＋１２６、＋１２８、＋１３５、＋１５６、＋１６６、＋１９５、＋１９７、＋２０４、＋２０６、＋２１０、＋２１６、＋２１７、＋２１８、＋２２２、＋２６０、＋２６５、および／または＋２７４からなる群から選ばれるものに等価の１個以上のアミノ酸残基位置との組み合わせで）複数のアミノ酸残基の代わりに異なるアミノ酸を使用することによって前駆物質カルボニルヒドロラーゼから誘導される自然では見出されないアミノ酸配列を有するカルボニルヒドロラーゼ変異体である。

有用なプロテアーゼは、ＰＣＴ刊行物：ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーによる１９９５年１１月９日公開のＷＯ第９５／３００１０号明細書、ザ・プロクター

・エンド・ギャンブル・カンパニーによる１９９５年１１月９日公開のＷＯ第９５／３００１１号明細書、ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーによる１９９５年１１月９日公開のＷＯ第９５／２９９７９号明細書にも記載されている。

ここで好適なアミラーゼとしては、自動皿洗い目的には限定しないが、特に、例えば、ノボへの英国特許第１，２９６，８３９号明細書に記載のα－アミラーゼ、インターナショナル・バイオ－シンセティックス・インコーポレーテッド製のラピダーゼ（RAPIDASE▲Ｒ▼）、およびノボ製のターマミル（TERMAMYL▲Ｒ▼）が挙げられる。ノボからのフンガミル（FUNGAMYL▲Ｒ▼）が、特に有用である。改善された安定性、例えば、酸化安定性のための酵素の工学は、既知である。例えば、J. Bioligical Chem.,第２６０巻第１１号、１９８５年6月, 第６５１８頁～第６５２１頁参照。本組成物の或る好ましい態様は、１９９３年に商業的に使用されているターマミル▲Ｒ▼の対照点に対して測定して自動皿洗い型洗剤などの洗剤中で改善された安定性、特に改善された酸化安定性を有するアミラーゼを使用できる。本発明のこれらの好ましいアミラーゼは、最小限、酸化安定性、例えば、ｐＨ　９～１０で緩衝液中の過酸化水素／テトラアセチルエチレンジアミンに対する酸化安定性、熱安定性、例えば、約６０℃などの普通の洗浄温度での熱安定性、またはアルカリ安定性、例えば、ｐＨ約８～約１１でのアルカリ安定性の１個以上（前記対照点アミラーゼと比較して測定）の測定可能な改良によって特徴づけられる「安定性増進」アミラーゼであろうという特徴を共有する。安定性は、技術上開示の技術的試験のいずれかを使用して測定できる。例えば、ＷＯ第９４０２５９７号明細書に開示の文献参照。安定性増進アミラーゼは、ノボまたはゲネンコル・インターナショナルから得ることができる。本発明の１つの種類の高度に好ましいアミラーゼは、１種、２種または多数のアミラーゼ菌株が即時前駆物質であるかどうかに関係なくBacillusアミラーゼ、特にBacillus　α－アミラーゼの１種以上から部位特異的突然変異誘発を使用して誘導される属性の共有を有する。前記対照アミラーゼと比較して酸化安定性増進アミラーゼは、特に本発明の漂白洗剤組成物、より好ましくは酸素漂白洗剤組成物（塩素漂白とは別個）で、使用するのに好ましい。このような好ましいアミラーゼとしては、（ａ）アラニンまたはトレオニン、好ましくはトレオニンを使用してターマミル▲Ｒ▼として既知のB.licheniformis α－アミラーゼの１９７位に置かれたメチオニン残基の置換を施した突然変異体、または同様の親アミラーゼの相同位置変種、例えば、B. amyloliquefaciens、B. subtilis、またはB.stearothermophilusによって更に例示のような１９９４年2月3日公開のノボの前に編入のＷＯ第９４０２５９７号明細書に係るアミラーゼ；（ｂ）Ｃ．ミチンソンにより１９９４年3月１３～１７日の２０７回アメリカン・ケミカル・ソサエティー・ナショナル・ミーティングで提示の論文「酸化抵抗性α－アミラーゼ」でゲネンコル・インターナショナルによって記載のような安定性増進アミラーゼが挙げられ（その中で自動皿洗い洗剤中の漂白剤は、α－アミラーゼを不活性化するが、改善された酸化安定性アミラーゼはゲネンコルによってB. licheniformis　ＮＣＩＢ８０６１から産生されることが認められた。メチオニン（Ｍｅｔ）は、最も変性されるらしい残基であると同定された。Ｍｅｔは、一度に８、１５、１９７、２５６、３０４、３６６および４３８位で置換されて特定の突然変異体をもたらし、Ｍ１９７ＬおよびＭ１９７Ｔが特に重要であり、Ｍ１９７Ｔ変異体が最も安定な発現変異体である。安定性は、カスケード（CASCADE▲Ｒ▼）およびサンライト（SUNLIGHT▲Ｒ▼）中で測定した）；（ｃ）ここで特に好ましいアミラーゼとしては、ＷＯ第９５１０６０３Ａ号明細書に記載され且つ譲受人ノボからドゥラミル(DURAMYL▲Ｒ▼）として入手できる即時親中に追加の修飾を有するアミラーゼ変異体が挙げられる。他の特に好ましい酸化安定性増進アミラーゼとしては、ゲネンコル・インターナショナルへのＷＯ第９４１８３１４号明細書およびノボへのＷＯ第９４０２５９７号明細書に記載のものが挙げられる。他の酸化安定性増進アミラーゼは、例えば、既知のキメラ、ハイブリッドまたは単純な突然変異体親形の入手可能なアミラーゼから部位特異的突然変異誘発によって誘導するように使用できる。他の好ましい酵素修飾は、アクセス可能である。ノボへのＷＯ第９５０９９０９Ａ号明細書参照。

他のアミラーゼ酵素としては、ＷＯ第９５／２６３９７号明細書およびノボ・ノルディス

クによる同時係属出願ＰＣＴ／ＤＫ９６／００００５６に記載のものが挙げられる。本発明の洗剤組成物で使用するための特定のアミラーゼ酵素としては、フェードバス（Phadebas▲Ｒ▼）α－アミラーゼ活性検定によって測定して２５℃～５５℃の温度範囲で、そして８～１０の範囲内のｐＨ値でターマミル▲Ｒ▼の非活性より少なくとも２５％高い比活性を有することによって特徴づけられるα－アミラーゼが挙げられる（このようなフェードバス▲Ｒ▼α－アミラーゼ活性検定はＷＯ第９５／２６３９７号明細書の第９頁～第１０頁に記載されている）。また、文献におけるＳＥＱ　ＩＤリストに示されるアミノ酸配列と少なくとも８０％相同であるα－アミラーゼがここに包含される。これらの酵素は、好ましくは、洗濯洗剤組成物に全組成物の０．０００１８～０．０６０重量％の純粋な酵素、より好ましくは全組成物の０．０００２４～０．０４８重量％の純粋な酵素の量で配合する。

本発明で使用できるセルラーゼとしては、細菌セルラーゼと真菌セルラーゼとの両方が挙げられる（好ましくは、５～９．５のｐＨ最適条件を有する）。１９８４年3月6日発行のバーベスゴード等の米国特許第４，４３５，３０７号明細書は、Humicola insolensまたはHumicola菌株ＤＳＭ１８００またはアエロモナス属に属するセルラーゼ２１２産生真菌からの好適な真菌セルラーゼ、およびマリン軟体動物（Dolabella Auricula Solander)の肝膵臓から抽出されるセルラーゼを開示している。また、好適なセルラーゼは、英国特許第２．０７５．０２８号明細書、英国特許第２．０９５．２７５号明細書およびＤＥ－ＯＳ第２．２４７．８３２号明細書に開示されている。ケアザイム（CAREZYME▲Ｒ▼）およびセルザイム(CELLUZYME▲Ｒ▼）（ノボ）が特に有用である。ノボへのＷＯ第９１１７２４３号明細書も参照。

洗剤使用に好適なリパーゼ酵素としては、英国特許第１，３７２，０３４号明細書に開示のようなPseudomonas stutzeri　ＡＴＣＣ１９．１５４などのPseudomonas群の微生物によって産生されるものが挙げられる。１９７８年2月２４日公開の特開昭５３－２０４８７号公報中のリパーゼも参照。このリパーゼは、日本の名古屋の天野製薬株式会社から商品名リパーゼＰ「アマノ（Amano)」または「アマノ－Ｐ」で入手できる。他の好適な市販のリパーゼとしては、アマノ－ＣＥＳ、Chromobacter viscosum、例えば、日本の田方の東洋醸造株式会社からのChromobacter viscosum var. lipolyticum ＮＲＲＬＢ３６７３からのリパーゼ；米国のＵ．Ｓ．バイオケミカル・コーポレーションおよびオランダのディソイント・カンパニーからのChromobacter viscosumリパーゼ、およびPseudomonas gladioliからのリパーゼが挙げられる。Humicola lanuginosaに由来し且つノボから市販されているリポラーゼ（LIPOLASE▲Ｒ▼）酵素（ＥＰ第３４１，９４７号明細書も参照）は、ここで使用するのに好ましいリパーゼである。ペルオキシダーゼに対して安定化されたリパーゼおよびアミラーゼ変異体は、ノボへのＷＯ第９４１４９５１Ａ号明細書に記載されている。ＷＯ第９２０５２４９号明細書およびＲＤ第９４３５９０４４号明細書も参照。

リパーゼ酵素についての大多数の刊行物にも拘らず、Humicola lanuginosaから誘導され且つ宿主としてのAspergillus oryzae中で産生されたリパーゼのみが、布帛洗浄製品用添加剤として広い応用を今までのところ見出している。それは、前記のようにノボ・ノルディスクから商品名リポラーゼ™で入手できる。リポラーゼのしみ抜き性能を最適化するために、ノボ・ノルディスクは、多数の変異体を作った。ＷＯ第９２／０５２４９号明細書に記載のように、未変性Humicola lanuginosaリパーゼのＤ９６Ｌ変異体は、野生型リパーゼより４．４倍だけラードしみ抜き効率を改善する（酵素を１リットル当たりタンパク質０．０７５～２．５mgの量で比較）。ノボ・ノルディスクによって１９９４年3月１０日に発行された研究開示No.３５９４４は、リパーゼ変異体（Ｄ９６Ｌ）が洗浄液１リットル当たり０．００１～１００mg（５～５００，０００ＬＵ／リットル）のリパーゼ変異体に対応する量で添加してもよいことを開示している。本発明は、特にＤ９６Ｌを洗浄液１リットル当たり約５０ＬＵ～約８５００ＬＵの範囲内の量で使用する時に、少量のＤ９６Ｌ変異体を中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤を含有する洗剤組成物中でここに開示の方法で使用して布帛上で改善された白色度維持の利益を与える。

ここで使用するのに好適なクチナーゼ酵素は、ゲネンコルへのＷＯ第８８０９３６７Ａ号明細書に記載されている。
ペルオキシダーゼ酵素は、「溶液漂白」または洗浄時に基体から除去された染料または顔料を洗浄液に存在する他の基体に移動するのを防止するために、酸素源、例えば、ペルカーボネート、ペルボレート、過酸化水素などと併用してもよい。既知のペルオキシダーゼとしては、ホースラディッシュ・ペルオキシダーゼ、リグニナーゼ、およびハロペルオキシダーゼ、例えば、クロロペルオキシダーゼおよびブロモペルオキシダーゼが挙げられる。ペルオキシダーゼ含有洗剤組成物は、ノボに１９８９年１０月１９日公開のＷＯ第８９０９９８１３Ａ号明細書およびノボへのＷＯ第８９０９８１３Ａ号明細書に開示されている。
広範囲の酵素物質および合成洗剤組成物への配合手段も、ゲネンコル・インターナショナルへのＷＯ第９３０７２６３Ａ号明細書およびＷＯ第９３０７２６０Ａ号明細書、ノボへのＷＯ第８９０８６９４Ａ号明細書、およびマッカティー等に１９７１年1月5日発行の米国特許第３，５５３，１３９号明細書に開示されている。酵素は、更に、１９７８年7月１８日発行のプレース等の米国特許第４，１０１，４５７号明細書および１９８５年３月２６日発行のヒューズの米国特許第４，５０７，２１９号明細書に開示されている。液体洗剤処方物に有用な酵素物質およびこのような処方物への配合法は、１９８１年４月１４日発行のホラ等の米国特許第４，２６１，８６８号明細書に開示されている。洗剤で使用するための酵素は、各種の技術によって安定化できる。酵素安定化技術は、ジェッジ等に１９７１年８月１７日発行の米国特許第３，６００，３１９号明細書、１９８６年１０月２９日公開のベネガスのＥＰ第１９９，４０５号明細書およびＥＰ第２００，５８６号明細書に開示され且つ例証されている。また、酵素安定化系は、例えば、米国特許第３，５１９，５７０号明細書に記載されている。プロテアーゼ、キシラナーゼおよびセルラーゼを与える有用なBacillus sp. ＡＣ１３は、ノボへのＷＯ第９４０１５３２Ａ号明細書に記載されている。
酵素安定化系－本発明の酵素含有組成物は、場合によって、酵素安定化系約０．００１～約１０重量％、好ましくは約０．００５～約８重量％、最も好ましくは約０．０１～約６重量％を含んでもよい。酵素安定化系は、洗剤酵素と相容性であるいかなる安定化系であることもできる。このような系は、他の処方物活性成分によって固有に与えてもよく、または、例えば、処方業者により、または洗剤の準備のできた酵素（detergent-ready enzyme）の製造業者により別個に添加してもよい。このような安定化系は、例えば、カルシウムイオン、ホウ酸、プロピレングリコール、短鎖カルボン酸、ボロン酸、およびそれらの混合物からなることができ且つ洗剤組成物の種類および物理的形に応じて異なる安定化問題を扱うように設計される。
１つの安定化アプローチは、水溶性カルシウムイオン源および／または水溶性マグネシウムイオン源を完成組成物で使用すること（このことはこのようなイオンを酵素に与える）である。カルシウムイオンは、一般に、マグネシウムイオンより有効であり且つ１種のみの陽イオンを使用すべきであるならば、ここで好ましい。変更は配合する酵素の数、種類および量を含めた因子に応じて可能であるが、典型的な洗剤組成物、特に液体洗剤組成物は、完成洗剤組成物１リットル当たり約１～約３０ミリモル、好ましくは約２～約２０ミリモル、より好ましくは約８～約１２ミリモルのカルシウムイオンを含むであろう。好ましくは、水溶性カルシウム塩またはマグネシウム塩、例えば、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、ギ酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、マレイン酸カルシウム、水酸化カルシウムおよび酢酸カルシウム、より一般に、硫酸カルシウムまたは例示のカルシウム塩に対応するマグネシウム塩も、使用してもよい。更に増大量のカルシウムおよび／またはマグネシウムは、勿論、例えば、或る種の界面活性剤のグリースカット作用を促進するために有用であることがある。
別の安定化アプローチは、ボレート種の使用による。セバーソンの米国特許第４，５３７，７０６号明細書参照。より典型的にはホウ酸または他のボレート化合物、例えば、ホウ砂またはオルトボレート約３重量％までの量が液体洗剤用途に好適であるが、ボレート型

安定剤は、使用する時には、組成物の１０％までまたはそれ以上の量であってもよい。置換ホウ酸、例えば、フェニルボロン酸、ブタンボロン酸、ｐ－ブロモフェニルボロン酸などは、ホウ酸の代わりに使用でき且つ洗剤組成物中の減少量の合計ホウ素は、このような置換ホウ素誘導体の使用によって可能であることがある。

特定のクリーニング組成物、例えば、自動皿洗い組成物の安定化系は、多くの給水に存在する塩素漂白剤種が特にアルカリ性条件下で酵素を攻撃し且つ不活性化するのを防止するために加える塩素漂白剤捕捉剤０～約１０重量％、好ましくは約０．０１～約６重量％を更に含んでもよい。水中の塩素量は、少ないことがあり、典型的には約０．５ｐｐｍ～約１．７５ｐｐｍの範囲内であることがあるが、例えば、皿洗い時または布帛洗浄時に酵素と接触する水の合計容量中の有効塩素は、比較的多いことがあり、従って、使用中の塩素に対する酵素安定性は、時々問題である。塩素漂白剤と反応する能力を有するペルボレートまたはペルカーボネートは、本組成物の或るものに安定化系とは別個に説明される量で存在することがあるので、塩素に対する追加の安定剤の使用は、最も一般に、必須ではないことがある（改善された結果がそれらの使用から得ることができることがあるが）。好適な塩素捕捉剤陰イオンは、広く既知であり且つ容易に入手でき、且つ使用するならば、サルファイト、ビサルファイト、チオサルファイト、チオサルフェート、ヨーダイドなどと共にアンモニウム陽イオンを含有する塩であることができる。カルバメート、アスコルベートなどの酸化防止剤、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、そのアルカリ金属塩、モノエタノールアミン（ＭＥＡ）などの有機アミン、およびそれらの混合物は、同様に使用できる。同様に、特殊な酵素抑制系は、異なる酵素が最大の相容性を有するように配合できる。ビサルフェート、ニトレート、クロリド、過ホウ酸ナトリウム４水和物、過ホウ酸ナトリウム１水和物、過炭酸ナトリウムなどの過酸化水素源、並びにホスフェート、縮合ホスフェート、アセテート、ベンゾエート、サイトレート、ホルメート、ラクテート、マレート、タルトレート、サリチレートなどの他の通常の捕捉剤およびそれらの混合物も、所望ならば、使用できる。一般に、塩素捕捉剤機能は、より良く認識された機能で別個に記載の成分（例えば、過酸化水素源）によって遂行できるので、その機能を所望の程度遂行する化合物が本発明の酵素含有態様から不在でない限り、別個の塩素捕捉剤を加えるという絶対要件はない。その時でさえ、捕捉剤は、最適の結果のためにだけ加える。更に、処方業者は、他の反応性成分と処方時に主として不相容性である酵素捕捉剤または安定剤の使用を回避する際に化学者の通常の熟練を行うであろう。アンモニウム塩の使用に関連して、このような塩は、洗剤組成物と単純に混合できるが、貯蔵時に水を吸着し且つ／またはアンモニアを遊離する傾向がある。従って、このような物質は、存在するならば、望ましくは粒子、例えば、バギンスキー等の米国特許第４，６５２，３９２号明細書に記載のもの中で保護する。

ビルダー－アルミノシリケートおよびシリケートから選ばれる洗浄性ビルダーは、好ましくは、例えば、洗浄水中の鉱物硬度、特にＣａおよび／またはＭｇ硬度を制御するのを助長するために、または表面からの粒子汚れの除去を助長するために本組成物に配合する。好適なシリケートビルダーとしては、水溶性および含水固体型および例えば鎖構造、層構造または三次元構造を有するもの並びに無定形固体または非構造化液体型が挙げられる。アルカリ金属ケイ酸塩、特にSiO_2：Na_2O比１．６：１から３．２：１を有する液体および固体（特に自動皿洗い目的で）、ＰＱコーポレーションによって商品名ブリテシル（BRITESIL▲Ｒ▼）、例えば、ブリテシルＨ２０で市販されている固体含水比率２シリケート、および層状シリケート、例えば、Ｈ．Ｐ．リックに１９８７年５月１２日発行の米国特許第４，６６４，８３９号明細書に記載のものが好ましい。ＮａＳＫＳ－６（時々「ＳＫＳ－６」と略称）は、ヘキストによって市販されている結晶性層状のアルミニウムを含まないδ－Na_2SiO_5形態シリケートであり且つ粒状洗濯組成物で特に好ましい。独国特許ＤＥ－Ａ第３，４１７，６４９号明細書およびＤＥ－Ａ第３，７４２，０４３号明細書の製法参照。他の層状シリケート、例えば、一般式$NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$（式中、Ｍはナトリウムまたは水素であり、ｘは１．９～４、好ましくは２の数であり、ｙは０～２０、好ましくは０の数である）を有するものは、ここでまた使用でき、或い

は使用できる。ヘキストからの層状シリケートとしては、α、βおよびγ層シリケート形としてのＮａＳＫＳ－５、ＮａＳＫＳ－７およびＮａＳＫＳ－１１も挙げられる。他のシリケート、例えば、ケイ酸マグネシウムも有用であることもあり、それらは粒状物でぱりぱりさ付与剤として、漂白剤用安定剤として、そして制泡系の成分として役立つことができる。

また、１９９５年6月２７日のサカグチ等の米国特許第５，４２７，７１１号明細書に教示のような鎖構造および無水物形の下記の一般式　$xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zM'O$（式中、ＭはＮａおよび／またはＫであり、Ｍ′はＣａおよび／またはＭｇであり；ｙ／ｘは０．５～２．０であり、ｚ／ｘは０．００５～１．０である）で表わされる組成を有する合成結晶性イオン交換物質またはそれらの水和物は、ここで使用するのに好適である。

アルミノシリケートビルダーは、粒状洗剤で特に有用であるが、液体、ペーストまたはゲルでも配合できる。本目的で、実験式　$〔M_z(AlO_2)_z(SiO_2)_v〕\cdot xH_2O$（式中、ｚおよびｖは少なくとも６の整数であり、ｚ対ｖのモル比は１．０～０．５の範囲内であり、ｘは１５～２６４の整数である）を有するものは好適である。アルミノシリケートは、結晶性または無定形であることができ、天然産であることができ、または合成的に誘導できる。アルミノシリケートの製法は、１９７６年１０月１２日発行のクルメル等の米国特許第３，９８５，６６９号明細書に開示されている。好ましい合成結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、ゼオライトＡ、ゼオライトＰ（Ｂ）、ゼオライトＸおよびゼオライトＰと異なるどんな程度でいわゆるゼオライトＭＡＰとして入手できる。クライノタイロライトを含めて天然型は、使用してもよい。ゼオライトＡは、式　$Na_{12}〔(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}〕\cdot xH_2O$（式中、ｘは２０～３０、特に２７である）を有する。脱水ゼオライト（ｘ＝０～１０）も、使用してもよい。好ましくは、アルミノシリケートは、直径が０．１～１０μｍの粒径を有する。

前記シリケートおよびアルミノシリケートの代わりの洗浄性ビルダーまたは前記シリケートおよびアルミノシリケートに加えての洗浄性ビルダーは、場合によって、例えば、洗浄水中の鉱物硬度、特にＣａおよび／またはＭｇ硬度を制御するのを助長するために、または表面からの粒子汚れの除去を助長するために本組成物に配合できる。ビルダーは、各種の機構により、例えば、硬度イオンとの可溶性または不溶性複合体を生成することにより、イオン交換により、そして被クリーニング物品の表面より硬度イオンの沈殿に好都合な表面を提供することにより操作できる。ビルダー量は、組成物の最終用途および物理的形に応じて広く変化できる。ビルダー入り洗剤は、典型的にはビルダー少なくとも約１％を含む。液体処方物は、典型的にはビルダー約５％～約５０％、より典型的には５％～３５％を含む。粒状処方物は、典型的には洗剤組成物の約１０～約８０重量％、より典型的には１５～５０重量％のビルダーを含む。より少ないか多い量のビルダーは、排除されない。例えば、或る洗剤添加剤または高界面活性剤処方物は、ビルダーを含まないことがある。

ここで好適なビルダーは、ホスフェートおよびポリホスフェート、特にナトリウム塩、カーボネート、ビカーボネート、セスキカーボネートおよび炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム以外のカーボネート鉱物、有機モノ－、ジ－、トリ－およびテトラカルボキシレート、特に酸形、ナトリウム塩形、カリウム塩形またはアルカノールアンモニウム塩形の水溶性非界面活性剤カルボキシレート、並びにオリゴマーまたは水溶性低分子量重合体カルボキシレート、例えば、脂肪族型および芳香族型、およびフィチン酸からなる群から選ぶことができる。これらは、例えばｐＨ緩衝目的でボレートにより、またはサルフェート、特に硫酸ナトリウムおよび安定な界面活性剤および／またはビルダーを含有する洗剤組成物の工学に重要であることがある他の充填剤または担体により補完してもよい。

ビルダー混合物（時々「ビルダー系」と呼ばれる）は、使用でき且つ典型的には２種以上の通常のビルダー（場合によってキレート化剤、ｐＨ緩衝剤または充填剤によって補完）からなる（これらの後者の物質は一般にここで物質の量を記載する時に別個に説明するが）。本洗剤中の界面活性剤およびビルダーの相対量に関しては、好ましいビルダー系は、典型的には、界面活性剤対ビルダーの重量比約６０：１から約１：８０で処方する。或る

好ましい洗濯洗剤は、前記比率０．９０：１．０から４．０：１．０、より好ましくは０．９５：１．０から３．０：１．０を有する。
法律によって許容される場合にはしばしば好ましいＰ含有洗浄性ビルダーとしては、限定せずに、トリポリホスフェート、ピロホスフェート、ガラス状高分子メタホスフェートによって例証されるポリリン酸、およびホスホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。
重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、および他のカーボネート鉱物、例えば、トロナまたは炭酸ナトリウムと炭酸カルシウムとの好都合な多重塩、例えば、組成　$2Na_2CO_3 \cdot CaCO_3$を有するもの（無水である時）、および炭酸カルシウム、例えば、方解石、アラゴナイトおよびバテライト、特にコンパクト方解石と比較して高い表面積を有する形は、例えば、種として有用であるか合成洗剤固形物で使用するのに有用であることがあるが、好適なカーボネートビルダーとしては、１９７３年１１月１５日に公開の独国特許出願第２，３２１，００１号明細書に開示のようなアルカリ土類金属およびアルカリ金属の炭酸塩が挙げられる。
好適な有機洗浄性ビルダーとしては、水溶性非界面活性剤ジカルボキシレートおよびトリカルボキシレートを含めてポリカルボキシレート化合物が挙げられる。より典型的には、ビルダーポリカルボキシレートは、複数のカルボキシレート基、好ましくは少なくとも３個のカルボキシレートを有する。カルボキシレートビルダーは、酸形、部分中性形、中性形または過塩基化形で処方できる。塩形である時には、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩、またはアルカノールアンモニウム塩が、好ましい。ポリカルボキシレートビルダーとしては、オキシジスクシネートなどのエーテルポリカルボキシレート（１９６４年４月７日発行のベルグの米国特許第３，１２８，２８７号明細書および１９７２年１月１８日発行のランベルチ等の米国特許第３，６３５，８３０号明細書参照）；１９８７年５月５日にブッシュ等に発行の米国特許第４，６６３，０７１号明細書の「ＴＭＳ／ＴＤＳ」ビルダー；および他のエーテルカルボキシレート、例えば、環式化合物および脂環式化合物、例えば、米国特許第３，９２３，６７９号明細書、第３，８３５，１６３号明細書、第４，１５８，６３５号明細書、第４，１２０，８７４号明細書および第４，１０２，９０３号明細書に記載のものが挙げられる。
他の好適なビルダーは、エーテルヒドロキシポリカルボキシレート、無水マレイン酸とエチレンまたはビニルメチルエーテルとの共重合体、１，３，５－トリヒドロキシベンゼン－２，４，６－トリスルホン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸などのポリ酢酸の各種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、並びにメリト酸、コハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン－１，３，５－トリカルボン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、およびそれらの可溶性塩である。サイトレート、例えば、クエン酸およびその可溶性塩は、更新可能な資源からの入手性および生分解性のため、例えば、ヘビーデューティー液体洗剤に重要なカルボキシレートビルダーである。サイトレートは、特にゼオライトおよび／または層状シリケートとの組み合わせで、粒状組成物でも使用できる。オキシスクシネートも、このような組成物および組み合わせで特に有用である。
許容される場合に、そして特に手洗濯操作で使用する固形物の処方においては、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、オルトリン酸ナトリウムなどのアルカリ金属リン酸塩は、使用できる。ホスホネートビルダー、例えば、エタン－１－ヒドロキシ－１，１－ジホスホネートおよび他の既知のホスホネート、例えば、米国特許第３，１５９，５８１号明細書、第３，２１３，０３０号明細書、第３，４２２，０２１号明細書、第３，４００，１４８号明細書および第３，４２２，１３７号明細書のものも、使用でき且つ望ましいスケール防止性を有することがある。
特定の洗剤界面活性剤またはそれらの短鎖同族体も、ビルダー作用を有する。明瞭な処方説明目的で、それらが界面活性剤能力を有する時には、これらの物質は、洗剤界面活性剤として勘定される。ビルダー官能性に好ましいタイプは、１９８６年１月２８日発行のブッシュの米国特許第４，５６６，９８４号明細書に開示の３，３－ジカルボキシ－４－オ

キサー１，６－ヘキサンジオエートおよび関連化合物によって例示される。コハク酸ビルダーとしては、C_5～C_{20}アルキルおよびアルケニルコハク酸およびそれらの塩が挙げられる。スクシネートビルダーとしては、コハク酸ラウリル、コハク酸ミリスチル、コハク酸パルミチル、コハク酸２－ドデセニル（好ましい）、コハク酸２－ペンタデセニルなども挙げられる。コハク酸ラウリルは、１９８６年１１月５日公開の欧州特許出願第８６２００６９０．５／０，２００，２６３号明細書に記載されている。脂肪酸、例えば、C_{12}～C_{18}モノカルボン酸も、組成物に界面活性剤／ビルダー物質として単独または前記ビルダー、特にサイトレートおよび／またはスクシネートビルダーとの組み合わせで配合して追加のビルダー活性を与えることができる。他の好適なポリカルボキシレートは、１９７９年３月１３日発行のクラッチフィールド等の米国特許第４，１４４，２２６号明細書および１９６７年３月７日発行のディールの米国特許第３，３０８，０６７号明細書に開示されている。ディールの米国特許第３，７２３，３２２号明細書も参照。

使用できる他の種類の無機ビルダー物質は、式 $(M_x)_i Ca_y (CO_3)_z$（式中、ｘおよびｉは１～１５の整数であり、ｙは１～１０の整数であり、ｚは２～２５の整数であり、M_iは陽イオンであり、それらの少なくとも１個は水溶性陽イオンであり、式$\Sigma_{i=1\sim15}$（$x_i \times M_i$の原子価）＋２ｙ＝２ｚは式が中性または「釣り合い」電荷を有するように満足される）を有する。これらのビルダーは、ここで「鉱物ビルダー」と称する。水和水またはカーボネート以外の陰イオンは、全電荷が釣り合うか中性であるならば、添加してもよい。このような陰イオンの電荷または原子価効果は、前記式の右側に加えるべきである。好ましくは、水素、水溶性金属、水素、ホウ素、アンモニウム、ケイ素、およびそれらの混合物、より好ましくは、ナトリウム、カリウム、水素、リチウム、アンモニウムおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる水溶性陽イオンが存在し、ナトリウムおよびカリウムが高度に好ましい。非カーボネート陰イオンの非限定例としては、クロリド、サルフェート、フルオリド、酸素、ヒドロキシド、二酸化ケイ素、クロメート、ニトレート、ボレートおよびそれらの混合物からなる群から選ばれるものが挙げられる。最も単純な形のこの種の好ましいビルダーは、$Na_2Ca(CO_3)_2$、$K_2Ca(CO_3)_2$、$Na_2Ca_2(CO_3)_3$、$NaKCa(CO_3)_2$、$NaKCa_2(CO_3)_3$、$K_2Ca_2(CO_3)_3$およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる。ここに記載のビルダーに特に好ましい物質は、結晶性変性のいずれかの$Na_2Ca(CO_3)_2$である。前記種類の好適なビルダーは、更に例示され、それらとしては天然または合成形の下記の鉱物のいずれか１つまたは組み合わせが挙げられる：アフガナイト、アンダーソナイト、アシュクロフチンＹ、ベイアーライト、ボルカライト、バーバンカイト、ブチュリアイト、カンクリン石、カーボセルナイト、カーレトナイト、ダビーン、ドネイアイトＹ、フェアチルダイト、フェリスライト、フランジナイト、ゴーデフロイアイト、ゲーリュサック石、ギルバサイト、グレゴリアイト、ジュラブスカイト、カムファウガイトＹ、ケトネライト、カンネシャイト、レパーソンナイトＧｄ、リオタイト、マケルビアイトＹ、マイクロソムマイト、ムロセイト、ナトロフェアチルダイト、ニエレレアイト、レモンダイトＣｅ、サクロファナイト、シュレッキンゲライト、ショータイト、スライト、ツニサイト、ツスカナイト、チロル石、ビシュネバイト、およびゼムコライト。好ましい鉱物形としては、ニエレレアイト、フェアチルダイトおよびショータイトが挙げられる。

洗剤界面活性剤

本発明に係る洗剤組成物は、好ましくは、追加の界面活性剤（ここで補助界面活性剤とも称する）を更に含む。本発明の方法で製造した分枝鎖界面活性剤は、クリーニング組成物で単独で使用してもよく、または他の洗剤界面活性剤と併用してもよいことを理解すべきである。典型的には、完全に処方されたクリーニング組成物は、各種の汚れおよびしみ上で各種の使用条件下で広いスケールのクリーニング性能を得るために界面活性剤型の混合物を含有するであろう。本発明の分枝鎖界面活性剤の１つの利点は、他の既知の界面活性剤型との組み合わせで容易に処方する能力である。典型的には約１～約５５重量％の量で使用してもよい追加の界面活性剤の非限定例としては、不飽和サルフェート、例えば、オレイルサルフェート、C_{10}～C_{18}アルキルアルコキシサルフェート（「AE_xS」；特に

ＥＯ１～７エトキシサルフェート）、C_{10}～C_{18}アルキルアルコキシカルボキシレート（特にＥＯ１～５エトキシカルボキシレート）、C_{10}～C_{18}グリセロールエーテルサルフェート、C_{10}～C_{18}アルキルポリグリコシドおよびそれらの対応硫酸化ポリグリコシド、およびC_{12}～C_{18}α－スルホン化脂肪酸エステルが挙げられる。エトキシ化C_{10}～C_{18}アルコール、エトキシ化アルキルフェノールなどの非イオン界面活性剤（例えば、C_{10}～C_{18}ＥＯ（１～１０））も、使用できる。所望ならば、他の通常の界面活性剤、例えば、C_{12}～C_{18}ベタインおよびスルホベタイン（「スルタイン」）、C_{10}～C_{18}アミンオキシドなども、全組成物に配合できる。C_{10}～C_{18}Ｎ－アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミドも、使用できる。典型的な例としては、C_{12}～C_{18}Ｎ－メチルグルカミドが挙げられる。ＷＯ第９，２０６，１５４号明細書参照。他の糖誘導界面活性剤としては、C_{10}～C_{18}Ｎ－（３－メトキシプロピル）グルカミドなどのＮ－アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。Ｎ－プロピルC_{12}～C_{18}グルカミドからＮ－ヘキシルC_{12}～C_{18}グルカミドまでは、低起泡のために使用できる。通常のC_{10}～C_{20}石鹸も、使用してもよい。高起泡が望まれるならば、分枝鎖C_{10}～C_{16}石鹸は使用してもよい。洗濯洗剤組成物でしばしば使用されるC_{10}～C_{14}アルキルベンゼンスルホネート（ＬＡＳ）も、本発明の分枝界面活性剤と併用できる。

広範囲のこれらの補助界面活性剤は、本発明の洗剤組成物で使用できる。陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、双性界面活性剤およびこれらの補助界面活性剤の種の典型的なリストは、１９７２年５月２３日にノリスに発行の米国特許第３，６６４，９６１号明細書に与えられている。両性界面活性剤は、「両性界面活性剤」第２版、Ｅ．Ｇ．ロマックス編（マルセル・デッカー・インコーポレーテッドにより１９９６年刊行）にも詳細に記載されている。

本発明の洗濯洗剤組成物は、典型的には、補助界面活性剤約０．１～約３５重量％、好ましくは約０．５～約１５重量％を含む。所定の補助界面活性剤は、次の通り更に同定する。

（１）陰イオン補助界面活性剤

典型的には約０．１～約５０重量％の量でここで有用な陰イオン補助界面活性剤の非限定例としては、通常のC_{11}～C_{18}アルキルベンゼンスルホネート（「ＬＡＳ」）および第一級、分枝鎖およびランダムC_{10}～C_{20}アルキルサルフェート（「ＡＳ」）、式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$および$CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$（式中、ｘおよび（ｙ＋１）は少なくとも約７、好ましくは少なくとも約９の整数であり、Ｍは水溶化陽イオン、特にナトリウムである）のC_{10}～C_{18}第二級（２，３）アルキルサルフェート、不飽和サルフェート、例えば、オレイルサルフェート、C_{10}～C_{18}α－スルホン化脂肪酸エステル、C_{10}～C_{18}硫酸化アルキルポリグリコシド、C_{10}～C_{18}アルキルアルコキシサルフェート（「AE_xS」；特にＥＯ１～７エトキシサルフェート）、およびC_{10}～C_{18}アルキルアルコキシカルボキシレート（特にＥＯ１～５エトキシカルボキシレート）が挙げられる。C_{12}～C_{18}ベタインおよびスルホベタイン（「スルタイン」）、C_{10}～C_{18}アミンオキシドなども、全組成物に配合できる。通常のC_{10}～C_{20}石鹸も、使用してもよい。高起泡が望まれるならば、分枝鎖C_{10}～C_{16}石鹸は使用してもよい。他の通常の有用な陰イオン補助界面活性剤は、標準のテキストに記載されている。

ここで有用なアルキルサルフェート界面活性剤は、好ましくは、式 $RO(A)_mSO_3M$〔式中、ＲはC_{10}～C_{24}アルキル成分を有する非置換C_{10}～C_{24}アルキルまたはヒドロキシアルキル基、好ましくはC_{12}～C_{18}アルキルまたはヒドロキシアルキル、より好ましくはC_{12}～C_{15}アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、Ａはエトキシまたはプロポキシ単位であり、ｍは０より大きく、典型的には約０．５～約６、より好ましくは約０．５～約３であり、ＭはＨまたは、例えば、金属陽イオン（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウムなど）、アンモニウムまたは置換アンモニウム陽イオンであることができる陽イオンである〕の水溶性塩または酸である。アルキルエトキシ化サルフェート並びにアルキルプロポキシ化サルフェートは、ここで意図される。置換ア

ンモニウム陽イオンの特定例としては、エタノール－、トリエタノール－、メチル－、ジメチル－、トリメチル－アンモニウム陽イオンおよび第四級アンモニウム陽イオン、例えば、テトラメチル－アンモニウムおよびジメチルピペリジニウム陽イオンおよびエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンから誘導されるもの、それらの混合物などが挙げられる。例示の界面活性剤は、C_{12}～C_{15}アルキルポリエトキシレート（１．０）サルフェート（C_{12}～C_{15}Ｅ（１．０）Ｍ）、C_{12}～C_{15}アルキルポリエトキシレート（２．２５）サルフェート（C_{12}～C_{15}Ｅ（２．２５）Ｍ）、C_{12}～C_{15}アルキルポリエトキシレート（３．０）サルフェート（C_{12}～C_{15}Ｅ（３．０）Ｍ）、およびC_{12}～C_{15}アルキルポリエトキシレート（４．０）サルフェート（C_{12}～C_{15}Ｅ（４．０）Ｍ）（式中、Ｍはナトリウムおよびカリウムから好都合に選ばれる）である。

ここで有用なアルキルサルフェート界面活性剤は、好ましくは、式　$ROSO_3M$〔式中、Ｒは好ましくはC_{10}～C_{24}ヒドロカルビル、好ましくはC_{10}～C_{18}アルキル成分を有するアルキルまたはヒドロキシアルキル、より好ましくはC_{12}～C_{15}アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、ＭはＨまたは陽イオン、例えば、アルカリ金属陽イオン（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム）、またはアンモニウムまたは置換アンモニウム（例えば、メチル－、ジメチル－、およびトリメチルアンモニウム陽イオンおよび第四級アンモニウム陽イオン、例えば、テトラメチル－アンモニウムおよびジメチルピペリジニウム陽イオン、およびエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンから誘導される第四級アンモニウム陽イオン、およびそれらの混合物などである〕の水溶性塩または酸である。

使用できる他の好適な陰イオン界面活性剤は、アルキルエステルスルホネート界面活性剤、例えば、「ザ・ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・オイル・ケミスツ・ソサエティー」，５２（１９７５），pp. ３２３－３２９に従ってガス状SO_3でスルホン化するC_8～C_{20}カルボン酸（即ち、脂肪酸）の線状エステルである。好適な出発物質としては、タロー、パーム油などから誘導されるような天然脂肪物質が挙げられるであろう。

特に洗濯応用に好ましいアルキルエステルスルホネート界面活性剤は、構造式

$R^3-CH(SO_3M)-C(O)-OR^4$

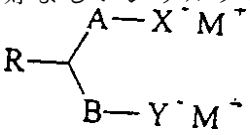
（式中、R^3はC_8～C_{20}ヒドロカルビル、好ましくはアルキル、またはそれらの組み合わせであり、R^4はC_1～C_6ヒドロカルビル、好ましくはアルキル、またはそれらの組み合わせであり、Ｍはアルキルエステルスルホネートと水溶性塩を生成する陽イオンである）

のアルキルエステルスルホネート界面活性剤からなる。好適な塩形成陽イオンとしては、金属、例えば、ナトリウム、カリウムおよびリチウム、および置換または非置換アンモニウム陽イオン、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンが挙げられる。好ましくは、R^3はC_{10}～C_{16}アルキルであり、R^4はメチル、エチルまたはイソプロピルである。R^3がC_{10}～C_{16}アルキルであるメチルエステルスルホネートが、特に好ましい。

洗浄目的で有用な他の陰イオン界面活性剤も、本発明の洗濯洗剤組成物に配合できる。これらとしては、石鹸の塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩、例えば、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩およびトリエタノールアミン塩を含めて）、C_8～C_{22}第一級または第二級アルカンスルホネート、C_8～C_{24}オレフィンスルホネート、例えば、英国特許第１，０８２，１７９号明細書に記載のようにアルカリ土類金属クエン酸塩の熱分解生成物のスルホン化によって製造されるスルホン化ポリカルボン酸、C_8～C_{24}アルキルポリグリコールエーテルサルフェート（エチレンオキシド１０モルまでを含有）、アルキルグリセロールスルホネート、脂肪アシルグリセロールスルホネート、脂肪オレオイルグリセロールサルフェート、アルキルフェノールエチレンオキシドエーテルサルフェート、パラフィンスルホネート、アルキルホスフェート、イセチオネート、例えば、アシルイセチオネート、Ｎ－アシルタウレート、アルキルスクシナメートおよびスルホスクシネート、スルホスクシネートのモノエステル（特に飽和および不飽和C_{12}～C_{18}モノエステル）、スルホスクシネートのジエステル

（特に飽和および不飽和C_6～C_{12}ジエステル）、アルキル多糖類のサルフェート、例えば、アルキルポリグルコシドのサルフェート（非イオン非硫酸化化合物は以下に記載）、およびアルキルポリエトキシカルボキシレート、例えば、式　$RO(CH_2CH_2O)_k-CH_2COO-M+$（式中、Rは$C_8$～$C_{22}$アルキルであり、kは０～１０の整数であり、Mは可溶性塩形成陽イオンである）のものが挙げることができる。樹脂酸および水素添加樹脂酸、例えば、ロジン、水素添加ロジン、およびトール油に存在するかトール油から誘導される樹脂酸および水素添加樹脂酸も、好適である。更に他の例は、「界面活性剤および洗剤」（シュワルツ、ペリーおよびバーチによる第Ｉ巻および第II巻）に記載されている。各種のこのような界面活性剤は、一般にローリン等に１９７５年１２月３０日発行の米国特許第３，９２９，６７８号明細書第２３欄第５８行～第２９欄第２３行（ここに参考文献として編入）にも開示されている。

好ましいジサルフェート界面活性剤は、式



（式中、Rは鎖長C_1～C_{28}、好ましくはC_3～C_{24}、最も好ましくはC_8～C_{20}のアルキル、置換アルキル、アルケニル、アリール、アルカリール、エーテル、エステル、アミンまたはアミド基、または水素であり；AおよびBは独立に鎖長C_1～C_{28}、好ましくはC_1～C_5、最も好ましくはC_1またはC_2のアルキル、置換アルキル、およびアルケニル基、または共有結合から選ばれ、AおよびBは合計で少なくとも２個の原子を有し；A、BおよびRは合計で４～約３１個の炭素原子を有し；XおよびYはサルフェートおよびスルホネートからなる群から選ばれる陰イオン基であり、但しXまたはYの少なくとも１個はサルフェート基であり；Mは陽イオン部分、好ましくは置換または非置換アンモニウムイオン、またはアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンである）

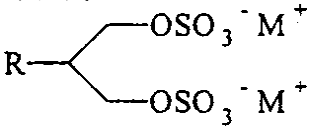
を有する。

最も好ましいジサルフェート界面活性剤は、前記のような式（式中、Rは鎖長C_{10}～C_{18}のアルキル基であり、AおよびBは独立にC_1またはC_2であり、XとYとの両方ともサルフェート基であり、Mはカリウム、アンモニウム、またはナトリウムイオンである）を有する。

ジサルフェート界面活性剤は、典型的には、洗剤組成物の約０．１～約５０重量％、好ましくは約０．１～約３５重量％、最も好ましくは約０．５～約１５重量％の配合量で存在する。

ここで好ましいジサルフェート界面活性剤としては、下記のものが挙げられる：

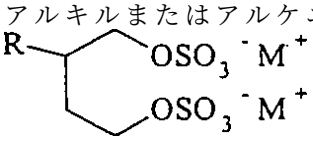
（ａ）１，３－ジサルフェート化合物、好ましくは１，３－Ｃ７～Ｃ23（即ち、分子中の炭素の合計数）直鎖または分枝鎖アルキルまたはアルケニルジサルフェート、より好ましくは式



（式中、Rは鎖長約C_4～約C_{18}の直鎖または分枝鎖アルキルまたはアルケニル基である）

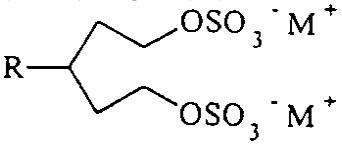
を有するもの；

（ｂ）１，４－ジサルフェート化合物、好ましくは１，４－Ｃ８～Ｃ22直鎖または分枝鎖アルキルまたはアルケニルジサルフェート、より好ましくは式



（式中、Rは鎖長約C_4～約C_{18}の直鎖または分枝鎖アルキルまたはアルケニル基であり

；好ましいＲはオクタニル、ノナニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、およびそれらの混合物から選ばれる）
を有するもの；および
（ｃ）１，５－ジサルフェート化合物、好ましくは１，５－Ｃ９～Ｃ23直鎖または分枝鎖アルキルまたはアルケニルジサルフェート、より好ましくは式



（式中、Ｒは鎖長約$Ｃ_{4}$～約$Ｃ_{18}$の直鎖または分枝鎖アルキルまたはアルケニル基である）
を有するもの。
或るジ硫酸化界面活性剤の既知の合成法は、一般に、主要な出発物質として無水アルキルコハク酸または無水アルケニルコハク酸を使用する。これは、最初に、還元工程に付す（ジオールが得られる）。その後、ジオールは、硫酸化工程に付してジ硫酸化物を与える。例として、米国特許第３，６３４，２６９号明細書は、無水アルケニルコハク酸を水素化リチウムアルミニウムで還元してアルケニルジオールまたはアルキルジオールのいずれかを製造し、次いで、硫酸化することによって製造される２－アルキル－１，４－ブタンジオールジサルフェートまたは２－アルケニル－１，４－ブタンジオールジサルフェートを記載している。加えて、米国特許第３，９５９，３３４号明細書および米国特許第４，０００，０８１号明細書は、無水アルケニルコハク酸を水素化リチウムアルミニウムで還元してアルケニルジオールまたはアルキルジオールのいずれかを製造し、次いで、硫酸化することを包含する方法を使用して製造される２－ヒドロカルビル－１，４－ブタンジオールジサルフェートを記載している。
また、無水アルケニルコハク酸を水素化リチウムアルミニウムで還元してアルケニルジオールまたはアルキルジオールのいずれかを製造し、次いで、硫酸化前にエトキシ化することによって製造される２－アルキル－１，４－ブタンジオールエトキシレートジサルフェートまたは２－アルケニル－１，４－ブタンジオールエトキシレートジサルフェートを記載している米国特許第３，８３２，４０８号明細書および米国特許第３，８６０，６２５号明細書参照。
これらの化合物は、
（ｉ）置換環式無水物を還元してジオールを生成し、
（ii）前記ジオールを硫酸化してジサルフェートを生成する
ことを特徴とする合計で炭素数少なくとも５の１個以上の炭素鎖置換基を有する置換環式無水物からのジサルフェート界面活性剤の合成を包含する方法によっても製造してもよい（前記還元工程は、遷移金属含有水素添加触媒の存在下で加圧下での水素添加からなる）。
そこに配合する時には、本発明の洗濯洗剤組成物は、典型的には、陰イオン界面活性剤約０．１～約５０重量％、好ましくは約１～約４０重量％を含む。

（２）非イオン補助界面活性剤

典型的には約１～約５０重量％の量でここで有用な非イオン補助界面活性剤の非限定例としては、アルコキシ化アルコール（ＡＥ）およびアルキルフェノール、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド（ＰＦＡＡ）、アルキルポリグリコシド（ＡＰＧ）、$Ｃ_{10}$～$Ｃ_{18}$グリセロールエーテルなどが挙げられる。
より詳細には、第一級および第二級脂肪族アルコールとエチレンオキシド約１～約２５モルとの縮合物（ＡＥ）は、本発明で非イオン界面活性剤として使用するのに好適である。脂肪族アルコールのアルキル鎖は、直鎖または分枝第一級または第二級であることができ、一般に、約８～約２２個の炭素原子を有する。炭素数約８～約２０、より好ましくは炭素数約１０～約１８のアルキル基を有するアルコールとアルコール１モル当たり約１～約１０モル、好ましくは２～７モル、最も好ましくは２～５モルのエチレンオキシドとの縮

合物が、好ましい。この種の特に好ましい非イオン界面活性剤は、アルコール１モル当たり３～１２モルのエチレンオキシドを含有するC$_9$～C$_{15}$第一級アルコールエトキシレート、特にアルコール１モル当たり５～１０モルのエチレンオキシドを含有するC$_{12}$～C$_{15}$第一級アルコールである。

この種の市販の非イオン界面活性剤の例としては、ユニオン・カーバイド・コーポレーションによって市販されているタージトール（Tergitol^{TM}）１５－Ｓ－９（C$_{11}$～C$_{15}$線状アルコールとエチレンオキシド９モルとの縮合物）およびタージトール^{TM}２４－Ｌ－６ＮＭＷ（狭い分子量分布を有するC$_{12}$～C$_{14}$第一級アルコールとエチレンオキシド６モルとの縮合物）；シェル・ケミカル・カンパニーによって市販されているネオドール（Neodol^{TM}）４５－９（C$_{14}$～C$_{15}$線状アルコールとエチレンオキシド９モルとの縮合物）、ネオドール^{TM}２３－３（C$_{12}$～C$_{13}$線状アルコールとエチレンオキシド３モルとの縮合物）、ネオドール^{TM}４５－７（C$_{14}$～C$_{15}$線状アルコールとエチレンオキシド７モルとの縮合物）およびネオドール^{TM}４５－５（C$_{14}$～C$_{15}$線状アルコールとエチレンオキシド５モルとの縮合物）、ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーによって市販されているキロ（Kyro^{TM}）ＥＯＢ（C$_{13}$～C$_{15}$アルコールとエチレンオキシド９モルとの縮合物）、およびヘキストによって市販されているゲナポール（Genapol)ＬＡＯ３ＯまたはＯ５Ｏ（C$_{12}$～C$_{14}$アルコールとエチレンオキシド３または５モルとの縮合物）が挙げられる。これらのＡＥ非イオン界面活性剤中のＨＬＢの好ましい範囲は、８～１７、最も好ましくは８～１４である。プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドとの縮合物も、使用してもよい。

ここで使用するのに好ましい別の種類の非イオン補助界面活性剤は、式

（式中、R^{1}はH、またはC$_{1～4}$ヒドロカルビル、２－ヒドロキシエチル、２－ヒドロキシプロピルまたはそれらの混合物であり、R^{2}はC$_{5～31}$ヒドロカルビルであり、Ｚは鎖に直結された少なくとも３個のヒドロキシルを有する線状ヒドロカルビル鎖を有するポリヒドロキシヒドロカルビル、またはそのアルコキシ化誘導体である）

のポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤である。好ましくは、R^{1}はメチルであり、R^{2}はC$_{11～15}$アルキルまたはC$_{15～17}$アルキルまたはアルケニル直鎖、例えば、ココナツアルキルまたはそれらの混合物であり、Ｚは還元アミノ化反応においてグルコース、フルクトース、マルトース、ラクトースなどの還元糖から誘導される。典型例としては、C$_{12}$～C$_{18}$およびC$_{12}$～C$_{14}$Ｎ－メチルグルカミドが挙げられる。米国特許第５，１９４，６３９号明細書および第５，２９８，６３６号明細書参照。Ｎ－アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドも、使用できる。米国特許第５，４８９，３９３号明細書参照。

また、炭素数約６～約３０、好ましくは炭素数約１０～約１６の疎水基および約１．３～約１０、好ましくは約１．３～約３、最も好ましくは約１．３～約２．７個の糖単位を含有する多糖（例えば、ポリグリコシド）親水基を有するアルキル多糖類、例えば、１９８６年１月２１日発行のレナドの米国特許第４，５６５，６４７号明細書に開示のものは、本発明で非イオン補助界面活性剤として有用である。炭素数５または６のいかなる還元糖も、使用でき、例えば、グルコシル部分の代わりにグルコース、ガラクトースおよびガラクトシル部分が、使用できる（場合によって、疎水基は、２位、３位、４位などで結合して、このようにグルコシドまたはガラクトシドに対立するものとしてグルコースまたはガラクトースを与える）。糖間結合は、例えば、追加の糖単位の１位と前の糖単位上の２位、３位、４位および／または６位との間にあることができる。

好ましいアルキルポリグリコシドは、式

R^{2}Ｏ（C$_n$H$_{2n}$Ｏ）$_t$（グリコシル）$_x$

（式中、R^{2}はアルキル、アルキルフェニル、ヒドロキシルアルキル、ヒドロキシルアルキルフェニル、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ、そしてアルキル基は約１０～約１８個、好ましくは約１２～約１４個の炭素原子を有し；ｎは２または３、好ましく

は２であり；ｔは０～約１０、好ましくは０であり；ｘは約１．３～約１０、好ましくは約１．３～約３，最も好ましくは約１．３～約２．７である）
を有する。グリコシルは、好ましくはグルコースに由来する。これらの化合物を製造するために、アルコールまたはアルキルポリエトキシアルコールは先ず生成し、次いで、グルコースまたはグルコース源と反応させて、グルコシドを生成する（１位で結合）。次いで、追加のグリコシル単位は、それらの１位と前のグリコシル単位の２位、３位、４位および／または６位、好ましくは主として２位との間で結合できる。この種の化合物および洗剤での用途は、ＥＰ－Ｂ第０　０７０　０７７号明細書、第０　０７５　９９６号明細書および第０　０９４　１１８号明細書に開示されている。
アルキルフェノールのポリエチレンオキシド縮合物、ポリプロピレンオキシド縮合物およびポリブチレンオキシド縮合物も、本発明の界面活性剤系の非イオン界面活性剤として使用するのに好適であり、ポリエチレンオキシド縮合物が好ましい。これらの化合物としては、直鎖または分枝鎖配置のいずれかに約６～約１４個の炭素原子、好ましくは約８～約１４個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキルフェノールとアルキレンオキシドとの縮合物が挙げられる。好ましい態様においては、エチレンオキシドは、アルキルフェノール１モル当たり約２～約２５モル、より好ましくは約３～約１５モルに等しい量で存在する。この種の市販の非イオン界面活性剤としては、ＧＡＦコーポレーションによって市販されているイゲパール（Igepal^{TM}）ＣＯ－６３０、およびローム・エンド・ハース・カンパニーによって市販されているトリトン（Triton^{TM}）Ｘ－４５、Ｘ－１１４、Ｘ－１００、およびＸ－１０２が挙げられる。これらの界面活性剤は、通常、アルキルフェノールアルコキシレート（例えば、アルキルフェノールエトキシレート）と称する。
プロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合によって生成された疎水性ベースとエチレンオキシドとの縮合物も、本発明で追加の非イオン界面活性剤として使用するのに好適である。これらの化合物の疎水部分は、好ましくは、分子量約１５００～約１８００を有し、水不溶性を示すであろう。この疎水部分へのポリオキシエチレン部分の付加は、全体として分子の水溶性を増大する傾向があり、且つ生成物の液体特性は、ポリオキシエチレン含量が縮合物の全重量の約５０％（約４０モルまでのエチレンオキシドとの縮合に対応）である点まで保持される。この種の化合物の例としては、ＢＡＳＦによって市販されている商業上入手可能なプルロニック（Pluronic^{TM}）界面活性剤の或るものが挙げられる。
プロピレンオキシドとエチレンジアミンとの反応から生ずる生成物とエチレンオキシドとの縮合物も、本発明の非イオン界面活性剤系の非イオン界面活性剤として使用するのに好適である。これらの生成物の疎水部分は、エチレンジアミンと過剰のプロピレンオキシドとの反応生成物からなり、一般に、分子量約２５００～約３０００を有する。この疎水部分は、縮合物がポリオキシエチレン約４０～約８０重量％を含有し且つ分子量約５，０００～約１１，０００を有する程度までエチレンオキシドと縮合する。この種の非イオン界面活性剤の例としては、ＢＡＳＦによって市販されている商業上入手可能なテトロニック（Tetronic^{TM}）化合物の或るものが挙げられる。
また、好ましい非イオン界面活性剤は、アミンオキシド界面活性剤である。本発明の組成物は、一般式Ｉ
$R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2 \cdot qH_2O$（Ｉ）
に係るアミンオキシドを含んでもよい。
一般に、構造（Ｉ）は、１個の長鎖部分$R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_z$および２個の短鎖部分CH_2R'を与えることがわかる。Ｒ′は、好ましくは水素、メチルおよび－CH_2OHから選ばれる。一般に、R^1は、飽和または不飽和であることができる第一級または分枝ヒドロカルビル部分であり、好ましくはR^1は第一級アルキル部分である。ｘ＋ｙ＋ｚが０である時には、R^1は、約８～約１８の鎖長を有するヒドロカルビル部分である。ｘ＋ｙ＋ｚが０とは異なる時には、R^1は、若干より長くてもよく、C_{12}～C_{24}の範囲内の鎖長を有する。また、一般式は、ｘ＋ｙ＋ｚ＝０、$R_1 = C_8$～C_{18}、Ｒ′＝Ｈ、ｑ＝０～２、好ましくは２であるアミンオキシドを包含する。これらのアミンオキシド

は、米国特許第５，０７５，５０１号明細書および第５，０７１，５９４号明細書（ここに参考文献として編入）に開示のような$C_{12\sim14}$アルキルジメチルアミンオキシド、ヘキサデシルジメチルアミンオキシド、オクタデシルアミンオキシドおよびそれらの水和物、特に２水和物によって例示される。

また、本発明は、ｘ＋ｙ＋ｚが０とは異なり、詳細にはｘ＋ｙ＋ｚが約１～約１０、R^1が炭素数８～約２４、好ましくは炭素数約１２～約１６の第一級アルキル基であるアミンオキシドを包含する。これらの態様においては、ｙ＋ｚは、好ましくは０であり、ｘは好ましくは約１～約６、より好ましくは約２～約４であり、ＥＯはエチレンオキシを表わし、ＰＯはプロピレンオキシを表わし、ＢＯはブチレンオキシを表わす。このようなアミンオキシドは、通常の合成法により、例えば、アルキルエトキシサルフェートをジメチルアミンと反応させた後、エトキシ化アミンを過酸化水素で酸化することにより製造できる。ここで高度に好ましいアミンオキシドは、室温で溶液である。ここで使用するのに好適なアミンオキシドは、アクゾ・ヘミー、エチル・コーポレーション、およびプロクター・エンド・ギャンブルを含めて多数の供給者によって商業的に製造されている。別のアミンオキシド製造業者についてはマッカチェオンの編纂物およびカーク－オスマーレビュー論文参照。

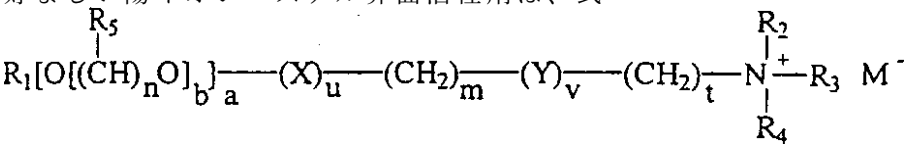
好ましい態様の或るものにおいてはＲ′はＨであるが、Ｈよりわずかに大きいＲ′を有することに関して若干の寛容度がある。詳細には、本発明は、Ｒ′がCH_2OHである態様、例えば、ヘキサデシルビス（２－ヒドロキシエチル）アミンオキシド、タロービス（２－ヒドロキシエチル）アミンオキシド、ステアリルビス（２－ヒドロキシエチル）アミンオキシドおよびオレイルビス（２－ヒドロキシエチル）アミンオキシド、ドデシルジメチルアミンオキシド２水和物を更に包含する。

（３）陽イオン補助界面活性剤

典型的には約０．１～約５０重量％の量でここで有用な陽イオン補助界面活性剤の非限定例としては、コリンエステル型第四級化合物およびアルコキシ化第四級アンモニウム（ＡＱＡ）界面活性剤化合物などが挙げられる。

界面活性剤系の成分として有用な陽イオン補助界面活性剤は、好ましくは、界面活性剤特性を有し且つ且つ少なくとも１個のエステル（即ち、－ＣＯＯ－）結合および少なくとも１個の陽荷電基を含む水分散性化合物である陽イオンコリンエステル型第四級界面活性剤である。コリンエステル界面活性剤を含めて好適な陽イオンエステル界面活性剤は、例えば、米国特許第４，２２８，０４２号明細書、第４，２３９，６６０号明細書および第４，２６０，５２９号明細書に開示されている。

好ましい陽イオンエステル界面活性剤は、式



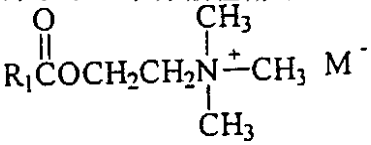
（式中、R_1は$C_5\sim C_{31}$線状または分枝アルキル、アルケニルまたはアルカリール鎖または$M^-\cdot N^+(R_6R_7R_8)(CH_2)_s$であり；XおよびYは独立にＣＯＯ、ＯＣＯ、Ｏ、ＣＯ、ＯＣＯＯ、ＣＯＮＨ、ＮＨＣＯ、ＯＣＯＮＨおよびＮＨＣＯＯからなる群から選ばれ、XまたはYの少なくとも１つはＣＯＯ、ＯＣＯ、ＯＣＯＯ、ＯＣＯＮＨまたはＮＨＣＯＯ基であり；R_2、R_3、R_4、R_6、R_7およびR_8は独立に炭素数１～４のアルキル、アルケニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルケニルおよびアルカリール基からなる群から選ばれ；R_5は独立にＨまたは$C_1\sim C_3$アルキル基であり；ｍ、ｎ、ｓ、およびｔの値は独立に０～８の範囲内であり、ｂの値は０～２０の範囲内であり、ａ、ｕおよびｖの値は独立に０または１のいずれかであり、但しｕまたはｖの少なくとも１つは１でなければならず；Ｍは対陰イオンである）

を有するものである。

好ましくは、R_2、R_3およびR_4は、独立にCH_3および－CH_2CH_2OHから選ばれる。

好ましくは、Mは、ハライド、メチルサルフェート、サルフェート、およびニトレート、より好ましくはメチルサルフェート、クロリド、ブロミドまたはヨーダイドからなる群から選ばれる。

好ましい水分散性陽イオンエステル界面活性剤は、式



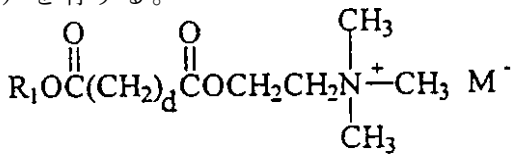
（式中、R_1 はC_{11}～C_{19}線状または分枝アルキル鎖である）

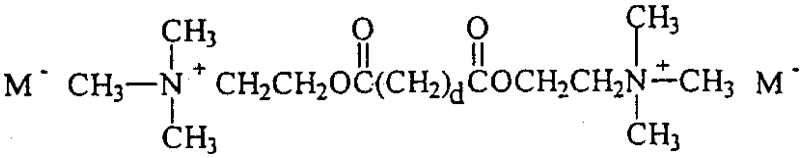
を有するコリンエステルである。

この種の特に好ましいコリンエステルとしては、ステアロイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド（R^1 ＝C_{17}アルキル）、パルミトイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド（R^1 ＝C_{15}アルキル）、ミリストイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド（R^1 ＝C_{13}アルキル）、ラウロイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド（R^1 ＝C_{11}アルキル）、ココイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド（R^1 ＝C_{11}～C_{13}アルキル）、タローイルコリンエステル第四級メチルアンモニウムハライド（R^1 ＝C_{15}～C_{17}アルキル）、およびそれらの混合物が挙げられる。

上に与えた特に好ましいコリンエステルは、所望の鎖長の脂肪酸を酸触媒の存在下でジメチルアミノエタノールで直接エステル化することによって製造してもよい。次いで、反応生成物は、好ましくは溶媒、例えば、エタノール、プロピレングリコールまたは好ましくは脂肪アルコールエトキシレート、例えば、１モル当たり３～５０個のエトキシ基のエトキシ化度を有するC_{10}～C_{18}脂肪アルコールの存在下で、メチルハライドで第四級化して所望の陽イオン物質を生成する。それらは、酸触媒物質の存在下で２－ハロエタノールと一緒に所望の鎖長の長鎖脂肪酸の直接エステル化によって製造してもよい。次いで、反応生成物は、トリメチルアミンで第四級化して所望の陽イオン物質を生成する。

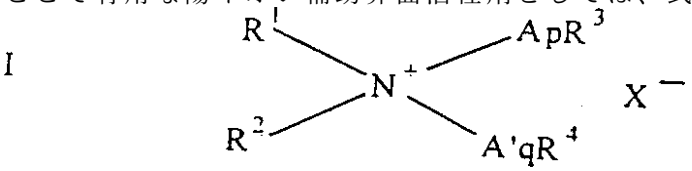
他の好適な陽イオンエステル界面活性剤は、以下の構造式（式中、ｄは０～２０であってもよい）を有する。





好ましいアスペクトにおいては、これらの陽イオンエステル界面活性剤は、洗濯洗浄法の条件下で加水分解できる。

ここで有用な陽イオン補助界面活性剤としては、式



（式中、R^1 は炭素数約８～約１８、好ましくは炭素数１０～約１６、最も好ましくは炭素数約１０～約１４の線状または分枝アルキルまたはアルケニル部分であり、R^2 は炭素数１～３のアルキル基、好ましくはメチルであり、R^3 およびR^4 は独立に変化でき且つ水素（好ましい）、メチルおよびエチルから選ばれ、X^- は電気中性を与えるの十分なク

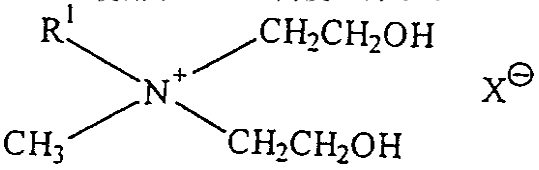
ロリド、ブロミド、メチルサルフェート、サルフェートなどの陰イオンであり、ＡおよびＡ′は独立に変化でき且つ各々C_1～C_4アルコキシ、特にエトキシ（即ち、－CH_2CH_2O－）、プロポキシ、ブトキシおよび混合エトキシ／プロポキシから選ばれ；ｐは０～約３０、好ましくは１～約４であり、ｑは０～約３０、好ましくは１～約４、最も好ましくは１～約４であり、好ましくは、ｐとｑとの両方とも１である）
を有するアルコキシ化第四級アンモニウム（ＡＱＡ）界面活性剤化合物（以下「ＡＱＡ」化合物と称する）も挙げられる。ここで有用でもあるこの種の陽イオン補助界面活性剤を記載しているザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーによる１９７９年５月３０日公開のＥＰ第２，０８４号明細書も参照。
ヒドロカルビル置換基R^1がC_8～C_{11}、特にC_{10}であるＡＱＡ化合物は、特に冷水条件下で、より長い鎖長物質と比較して洗濯用粒状物の溶解速度を高める。従って、C_8～C_{11}ＡＱＡ界面活性剤は、若干の処方業者によって好まれることがある。完成洗濯洗剤組成物を調製するために使用するＡＱＡ界面活性剤の量は、約０．１～約５重量％、典型的には約０．４５～約２．５重量％であることができる。
前記のことに従って、下記のものは、ここで使用するＡＱＡ界面活性剤の非限定の特定の例示である。ＡＱＡ界面活性剤の場合にここに記載のアルコキシ化度は、通常のエトキシ化非イオン界面活性剤の場合に普通のプラクティスに従って平均として報告することを理解すべきである。これは、エトキシ化反応が典型的には異なるエトキシ化度を有する物質の混合物を調製するからである。このように、整数として以外の合計ＥＯ値、例えば、「ＥＯ２．５」、「ＥＯ３．５」などを報告することは珍しくはない。

呼称	R^1	R^2	A_pR^3	A'_qR^4
AQA－1	C_{12}～C_{14}	CH_3	EO	EO
（ココメチルE02				
とも称する）				
AQA－2	C_{12}～C_{16}	CH_3	$(EO)_2$	EO
AQA－3	C_{12}～C_{14}	CH_3	$(EO)_2$	$(EO)_2$
（ココメチルE04）				
AQA－4	C_{12}	CH_3	EO	EO
AQA－5	C_{12}～C_{14}	CH_3	$(EO)_2$	$(EO)_3$
AQA－6	C_{12}～C_{14}	CH_3	$(EO)_2$	$(EO)_3$
AQA－7	C_8～C_{18}	CH_3	$(EO)_3$	$(EO)_2$
AQA－8	C_{12}～C_{14}	CH_3	$(EO)_4$	$(EO)_4$
AQA－9	C_{12}～C_{14}	C_2H_5	$(EO)_3$	$(EO)_3$
AQA－10	C_{12}～C_{18}	C_3H_7	$(EO)_3$	$(EO)_4$
AQA－11	C_{12}～C_{18}	CH_3	（プロポキシ）	$(EO)_3$
AQA－12	C_{10}～C_{18}	C_2H_5	（イソプロポキシ）$_2$	(EO) 3
AQA－13	C_{10}～C_{18}	CH_3	$(EO/PO)_2$	$(EO)_3$
AQA－14	C_8～C_{18}	CH_3	$(EO)_{15}$★	$(EO)_{15}$★
AQA－15	C_{10}	CH_3	EO	EO
AQA－16	C_8～C_{12}	CH_3	EO	EO
AQA－17	C_9～C_{11}	CH_3	－平均EO3．5－	
AQA－18	C_{12}	CH_3	－平均EO3．5－	
AQA－19	C_8～C_{14}	CH_3	$(EO)_{10}$	$(EO)_{10}$
AQA－20	C_{10}	C_2H_5	$(EO)_2$	$(EO)_3$
AQA－21	C_{12}～C_{14}	C_2H_5	$(EO)_5$	$(EO)_3$
AQA－22	C_{12}～C_{18}	C_3H_7	Bu	$(EO)_2$

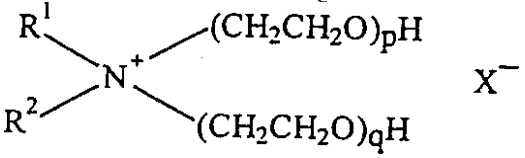
★エトキシ（場合によってメチルまたはエチルで末端キャップ化）

ここで好ましいビス－エトキシ化陽イオン界面活性剤は、アクゾ・ノーベル・ケミカルズ

・カンパニーから商品名エトクォード（ETHOQUAD）で入手できる。
ここで使用するのに高度に好ましいビス－ＡＱＡ化合物は、式



（式中、R^1 はC_{10}～C_{18}ヒドロカルビルおよびそれらの混合物、好ましくはC_{10}、C_{12}、C_{14}アルキルおよびそれらの混合物であり、Ｘは電荷バランスを与えるための好都合な陰イオン、好ましくはクロリドである）
を有する。前記一般ビス－ＡＱＡ構造に関しては、好ましい化合物においては、R^1 はココナツ（C_{12}～C_{14}アルキル）画分脂肪酸に由来し、R^2 はメチルであり且つＡｐR^3 およびＡ′ｑR^4 は各々モノエトキシであるので、この好ましい種類の化合物は、前記リストにおいてここで「ココＭｅＥＯ２」または「ＡＱＡ－１」と称する。
ここで好ましい他のＡＱＡ化合物としては、式



（式中、R^1 はC_{10}～C_{18}ヒドロカルビル、好ましくはC_{10}～C_{14}アルキルであり、独立にｐは１～約３であり、ｑは１～約３であり、R^2 はC_1～C_3アルキル、好ましくはメチルであり、Ｘは陰イオン、特にクロリドである）
の化合物が挙げられる。
前記種類の他の化合物としては、エトキシ（CH_2CH_2O）単位（ＥＯ）がブトキシ（Ｂｕ）、イソプロポキシ〔$CH(CH_3)CH_2O$〕および〔$CH_2CH(CH_3)O$〕単位（ｉ－Ｐｒ）またはｎ－プロポキシ単位（Ｐｒ）、またはＥＯおよび／またはＰｒおよび／またはｉ－Ｐｒの混合物に取り替えられるものが挙げられる。
下記のことは、本発明の組成物で使用してもよい各種の他の補助成分を例示するが、限定しようとはしない。中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤とこのような補助組成物成分との組み合わせは、通常の技術を使用して液体、ゲル、固形物などの形で完成品として与えることができるが、本発明の粒状洗濯洗剤の調製は、最適の性能を達成するために若干の特殊な加工技術を必要とする。従って、洗濯用粒状物の調製は、処方業者の便宜上、粒状物調製セクション（以下）とは別個にいかに記載するであろう。
追加の陽イオン補助界面活性剤は、例えば、「界面活性剤科学シリーズ、第４巻、陽イオン界面活性剤」または「工業界面活性剤ハンドブック」に記載されている。これらの文献に記載の有用な陽イオン界面活性剤の或るものとしては、アミド第四級化合物〔即ち、レキシクォート（Lexquat)ＡＭＧおよびシャーコクォート（Schercoquat)ＣＡＳ〕、グリシジルエーテル第四級化合物〔即ち、シオスタット（Cyostat)６０９〕、ヒドロキシアルキル第四級化合物〔即ち、デヒクォート（Dehyquat）Ｅ〕、アルコキシプロピル第四級化合物〔即ち、トマー（Tomah)Ｑ－１７－２〕、ポルプロポキシ第四級化合物〔エムコール（Emcol）ＣＣ－９〕、環式アルキルアンモニウム化合物（即ち、ピリジニウムまたはイミダゾリニウム第四級化合物）、および／またはベンザルコニウム第四級化合物が挙げられる。
高分子防汚剤－既知の高分子防汚剤（以下「ＳＲＡ」または「ＳＲＡ類」）は、場合によって、本発明の洗剤組成物で使用できる。利用するならば、ＳＲＡは、一般に、組成物の０．０１～１０．０重量％、典型的には０．１～５重量％、好ましくは０．２～３．０重量％を占めるであろう。
好ましいＳＲＡは、典型的には、ポリエステル、ナイロンなどの疎水性繊維の表面を親水化するための親水性セグメントと、疎水性繊維上に付着し且つ洗浄およびすすぎサイクルの完了を通して接着したままであり、それによって親水性セグメント用錨として役立つた

めの疎水性セグメントとを有する。このことは、ＳＲＡでの処理後に生ずるしみを後の洗浄法でより容易にクリーニングすることを可能にすることができる。

ＳＲＡは、各種の荷電種、例えば、陰イオンまたは陽イオン種さえ（米国特許第４，９５６，４４７号明細書参照）並びに非荷電単量体単位を包含でき且つ構造は線状、分枝または星形でさえあってもよい。それらは、分子量を制御するか物理的性質または表面活性を変更する際に特に有効であるキャップ化部分を包含してもよい。構造および電荷分布は、異なる繊維または布類型への適用のために且つ各種の洗剤または洗剤添加剤製品のために調整してもよい。

好ましいＳＲＡとしては、オリゴマーテレフタル酸エステル、典型的にはしばしばチタン（IV）アルコキシドなどの金属触媒を使用しての少なくとも１つのエステル交換／オリゴマー化を包含する方法によって製造されるオリゴマーテレフタル酸エステルが挙げられる。このようなエステルは、勿論緻密に架橋された全構造を形成せずに１、２、３、４またはそれ以上の位置を通してエステル構造に組込むことができる追加の単量体を使用して生成してもよい。

好適なＳＲＡとして、例えば、Ｊ．Ｊ．シェイベルおよびＥ．Ｐ．ゴッセリンクに１９９０年１１月６日発行の米国特許第４，９６８，４５１号明細書に記載のようなテレフタロイルおよびオキシアルキレンオキシ反復単位のオリゴマーエステル主鎖および主鎖に共有結合されたアリル誘導スルホン化末端部分からなる実質上線状のエステルオリゴマーのスルホン化生成物（このようなエステルオリゴマーは（ａ）アリルアルコールをエトキシ化し、（ｂ）（ａ）の生成物を２段エステル交換／オリゴマー化法においてジメチルテレフタレート（「ＤＭＴ」）および１，２－プロピレングリコール（「ＰＧ」）と反応させ、（ｃ）（ｂ）の生成物を水中でメタ重亜硫酸ナトリウムと反応させることによって製造できる）；ゴッセリンク等に１９８７年１２月８日発行の米国特許第４，７１１，７３０号明細書の非イオン末端キャップ化１，２－プロピレン／ポリオキシエチレンテレフタレートポリエステル、例えば、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテル、ＤＭＴ、ＰＧおよびポリ（エチレングリコール）（「ＰＥＧ」）のエステル交換／オリゴマー化によって製造されるもの；ゴッセリンクに１９８８年１月２６日発行の米国特許第４，７２１，５８０号明細書の部分および完全陰イオン末端キャップ化オリゴマーエステル、例えば、エチレングリコール（「ＥＧ」）、ＰＧ、ＤＭＴおよび３，６－ジオキサ－８－ヒドロキシオクタンスルホン酸Ｎａからのオリゴマー；ゴッセリンクに１９８７年１０月２７日発行の米国特許第４，７０２，８５７号明細書の非イオンキャップ化ブロックポリエステルオリゴマー化合物、例えば、ＤＭＴ、Ｍｅキャップ化ＰＥＧおよびＥＧおよび／またはＰＧ、またはＤＭＴとＥＧおよび／またはＰＧとＭｅキャップ化ＰＥＧとジメチル－５－スルホイソフタル酸Ｎａとの組み合わせから製造されるもの；およびマルドナド、ゴッセリンク等に１９８９年１０月３１日発行の米国特許第４，８７７，８９６号明細書の陰イオン（特にスルホアロイル）末端キャップ化テレフタル酸エステル〔後者は洗濯製品と布帛コンディショニング製品との両方で有用なＳＲＡを代表し、一例はｍ－スルホ安息香酸一ナトリウム塩、ＰＧおよびＤＭＴから調製されるエステル組成物（場合によってであるが好ましくは添加ＰＥＧ、例えば、ＰＥＧ３４００を更に含む）である〕が挙げられる。

また、ＳＲＡとしては、エチレンテレフタレートまたはプロピレンテレフタレートとポリエチレンオキシドテレフタレートまたはプロピレンオキシドテレフタレートとの単純な共重合体ブロック（ヘイズに１９７６年5月２５日発行の米国特許第３，９５９，２３０号明細書およびバサダーに１９７５年7月８日発行の米国特許第３，８９３，９２９号明細書参照）、ダウからのメトセル（METHOCEL）として入手できるヒドロキシエーテルセルロース系重合体などのセルロース系誘導体、C_1～C_4アルキルセルロースおよびC_4ヒドロキシアルキルセルロース（ニコル等に１９７６年１２月２８日に発行の米国特許第４，０００，０９３号明細書参照）が挙げられる。ポリ（ビニルエステル）疎水性セグメントによって特徴づけられる好適なＳＲＡとしては、ポリ（ビニルエステル）、例えば、C_1～C_6ビニルエステルのグラフト共重合体、好ましくはポリアルキレンオキシド主鎖上にグラフトしたポリ（酢酸ビニル）が挙げられる。クッド等による１９８７年４月２２日公

開の欧州特許出願第０　２１９　０４８号明細書参照。市販の例としては、独国のＢＡＳＦから入手できるソカラン(SOKALAN）ＳＲＡ、例えば、ソカランＨＰ－２２が挙げられる。他のＳＲＡは、平均分子量３００～５，０００のポリオキシエチレングリコールに由来するポリオキシエチレンテレフタレート９０～８０重量％と一緒にエチレンテレフタレート１０～１５重量％を含有する反復単位を有するポリエステルである。市販の例としては、デュポンからのゼルコン（ZELCON）５１２６およびＩＣＩからのミリーズ（MILEASE)Ｔが挙げられる。

別の好ましいＳＲＡは、１個のスルホイソフタロイル単位、５個のテレフタロイル単位、規定の比率、好ましくは約０．５：１から約１０：１のオキシエチレンオキシおよびオキシ－１，２－プロピレンオキシ単位、および２－（２－ヒドロキシエトキシ）－エタンスルホン酸ナトリウムに由来する２個の末端キャップ単位を含むオリゴマーにおけるようにテレフタロイル（Ｔ）、スルホイソフタロイル（ＳＩＰ）、オキシエチレンオキシおよびオキシ－１，２－プロピレン（ＥＧ／ＰＧ）単位を含み且つ好ましくは末端キャップ（ＣＡＰ）、好ましくは変性イセチオネートを末端基とする実験式　$(CAP)_2$（ＥＧ／ＰＧ）$_5$（Ｔ）$_5$（ＳＩＰ）$_1$を有するオリゴマーである。前記ＳＲＡは、好ましくは、オリゴマーの０．５～２０重量％の結晶化度減少安定剤、例えば、線状ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの陰イオン界面活性剤またはキシレンスルホネート、クメンスルホネート、およびトルエンスルホネートまたはそれらの混合物から選ばれるメンバー（これらの安定剤または変性剤はすべて１９９５年5月１６日発行のゴッセリンク、パン、ケレットおよびホールの米国特許第５，４１５，８０７号明細書に教示のように合成ポットに導入する）を更に含む。前記ＳＲＡに好適な単量体としては、２－（２－ヒドロキシエトキシ）－エタンスルホン酸Ｎａ、ＤＭＴ、ジメチル－５－スルホイソフタル酸Ｎａ、ＥＧおよびＰＧが挙げられる。

なお別の群の好ましいＳＲＡは、（１）（ａ）ジヒドロキシスルホネート、ポリヒドロキシスルホネート、少なくとも三官能性である単位（それによってエステル結合が形成されて分枝オリゴマー主鎖を生ずる）、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも１個の単位、（ｂ）テレフタロイル部分である少なくとも１個の単位、および（ｃ）１，２－オキシアルキレンオキシ部分である少なくとも１個の未スルホン化単位を含む主鎖、および（２）非イオンキャップ化単位、陰イオンキャップ化単位、例えば、アルコキシ化イセチオネート、好ましくはエトキシ化イセチオネート、アルコキシ化プロパンスルホネート、アルコキシ化プロパンジスルホネート、アルコキシ化フェノールスルホネート、スルホアロイル誘導体およびそれらの混合物から選ばれる１個以上のキャップ化単位を含むオリゴマーエステルである。このようなエステルのうち、実験式

{(CAP)x(EG/PG)y'(DEG)y"(PEG)y"'(T)z(SIP)z'(SEG)q(B)m}

〔式中、ＣＡＰ、ＥＧ／ＰＧ、ＰＥＧ、ＴおよびＳＩＰは上に定義の通りであり、（ＤＥＧ）はジ（オキシエチレン）オキシ単位を表わし；（ＳＥＧ）はグリセリンのスルホエチルエーテルから誘導される単位および関連部分単位を表わし；（Ｂ）は少なくとも三官能性である分枝単位（それによってエステル結合が形成されて分枝オリゴマー主鎖を生ずる）を表わし；ｘは約１～約１２であり；ｙ′は約０．５～約２５であり；ｙ″は０～約１２であり；ｙ″′は０～約１０であり；ｙ′＋ｙ″＋ｙ″′は合計で約０．５～約２５であり；ｚは約１．５～約２５であり；ｚ′は０～約１２であり；ｚ＋ｚ′は合計で約１．５～約２５であり；ｑは約０．０５～約１２であり；ｍは約０．０１～約１０であり；ｘ、ｙ′、ｙ″、ｙ″′、ｚ、ｚ′，ｑおよびｍは前記エステル１モル当たりの対応単位の平均モル数を表わし、前記エステルは分子量約５００～約５，０００を有する）

のものが好ましい。

前記エステルに好ましいＳＥＧおよびＣＡＰ単量体としては、２－（２，３－ジヒドロキシプロポキシ）エタンスルホン酸Ｎａ（「ＳＥＧ」）、２－｛２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ｝エタンスルホン酸Ｎａ（「ＳＥ３」）およびその同族体およびそれらの混合物およびアリルアルコールをエトキシ化しスルホン化する生成物が挙げられる。この種の好ましいＳＲＡエステルとしては、適当なＴｉ（IV）触媒を使用して２－｛２－（２

－ヒドロキシエトキシ）エトキシ｝エタンスルホン酸ナトリウムおよび／または２－〔２－｛２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ｝エトキシ〕エタンスルホン酸ナトリウム、ＤＭＴ、２－（２，３－ジヒドロキシプロポキシ）エタンスルホン酸ナトリウム、ＥＧ、およびＰＧをエステル交換しオリゴマー化する生成物が挙げられ且つ（ＣＡＰ）２（Ｔ）５（ＥＧ／ＰＧ）1.4（ＳＥＧ）2.5（Ｂ）0.13（式中、ＣＡＰは（Ｎａ＋⁻Ｏ$_3$Ｓ〔ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ〕3.5）－であり、Ｂはグリセリンからの単位であり、ＥＧ／ＰＧのモル比は完全な加水分解後に通常のガスクロマトグラフィーによって測定して約１．７：１である）と示すことができる。

追加の種類のＳＲＡとしては、（Ｉ）高分子エステル構造を結合するためにジイソシアネートカップリング剤を使用した非イオンテレフタレート（ビオランド等の米国特許第４，２０１，８２４号明細書およびラガッセ等の米国特許第４，２４０，９１８号明細書参照）、（II）末端ヒドロキシル基をトリメリト酸エステルに転化するために無水トリメリト酸を既知のＳＲＡに加えることによって生成されたカルボキシレート末端基を有するＳＲＡ（触媒の適当な選択の場合に、無水トリメリト酸は、無水物結合の開きよりもむしろ無水トリメリト酸の単離カルボン酸のエステルを通して重合体の末端への結合を形成する。非イオンＳＲＡまたは陰イオンＳＲＡのいずれかは、エステル化できるヒドロキシル末端基を有する限り、出発物質として使用してもよい。タング等の米国特許第４，５２５，５２４号明細書参照）；（III）ウレタン結合種類のテレフタレートをベースとする陰イオンＳＲＡ（ビオランド等の米国特許第４，２０１，８２４号明細書参照）；（IV）非イオン重合体と陽イオン重合体との両方を含めてポリ（ビニルカプロラクタム）およびビニルピロリドンおよび／またはジメチルアミノエチルメタクリレートなどの単量体との関連共重合体（ラパート等の米国特許第４，５７９，６８１号明細書参照）；（Ｖ）アクリル単量体をスルホン化ポリエステル上にグラフトすることによって生成されるグラフト共重合体（ＢＡＳＦからのソカラン型に加えて）（これらのＳＲＡは、既知のセルロースエーテルと同様に防汚活性および汚れ再付着防止活性を有すると主張されている。ローン－ポウレンク・ヘミーへの１９８８年のＥＰ第２７９，１３４Ａ号明細書参照）；（VI）カゼインなどのタンパク質上へのアクリル酸、酢酸ビニルなどのビニル単量体のグラフト（ＢＡＳＦへのＥＰ第４５７，２０５Ａ号明細書（１９９１年）参照）；（VII）アジピン酸、カプロラクタム、およびポリエチレングリコールを縮合することによって製造されるポリエステル－ポリアミドＳＲＡ（特にポリアミド布帛を処理するためのもの）（１９７４年ユニリーバＮＶに発行のベバン等のＤＥ第２，３３５，０４４号明細書参照）が挙げられる。他の有用なＳＲＡは、米国特許第４，２４０，９１８号明細書、第４，７８７，９８９号明細書、第４，５２５，５２４号明細書および第４，８７７，８９６号明細書に記載されている。

粘土汚れ除去／再付着防止剤－本発明の組成物は、場合によって、粘土汚れ除去性および再付着防止性を有する水溶性エトキシ化アミンも含有できる。これらの化合物を含有する粒状洗剤組成物は、典型的には、水溶性エトキシ化アミン約０．０１～約１０．０重量％を含有する。液体洗剤組成物は、典型的には、水溶性エトキシ化アミン約０．０１～約５重量％を含有する。

最も好ましい防汚剤／再付着防止剤は、エトキシ化テトラエチレンペンタミンである。例示のエトキシ化アミンは、１９８６年７月１日発行のバンダーミールの米国特許第４，５９７，８９８号明細書に更に記載されている。別の群の好ましい粘土汚れ除去／再付着防止剤は、１９８４年６月２７日公開のオーおよびゴッセリンクの欧州特許出願第１１１，９６５号明細書に開示の陽イオン化合物である。使用できる他の粘土汚れ除去／再付着防止剤としては、１９８４年６月２７日公開のゴッセリンクの欧州特許出願第１１１，９８４号明細書に開示のエトキシ化アミン重合体；１９８４年７月４日公開のゴッセリンクの欧州特許出願第１１２，５９２号明細書に開示の双性重合体；および１９８５年１０月２２日発行のコナーの米国特許第４，５４８，７４４号明細書に開示のアミンオキシドが挙げられる。技術上既知の他の粘土汚れ除去剤および／または再付着防止剤も、本組成物で利用できる。１９９０年１月２日発行のバンデルミールの米国特許第４，８９１，１６０

号明細書および１９９５年１１月３０日公開のＷＯ第９５／３２２７２号明細書参照。別の種類の好ましい再付着防止剤としては、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）物質が挙げられる。これらの物質は、技術上周知である。

高分子分散剤－高分子分散剤は、有利には、特にゼオライトおよび／または層状シリケートビルダーの存在下で、本組成物で約０．１～約７重量％の量で利用できる。技術上既知の他のものも使用できるが、好適な高分子分散剤としては、高分子ポリカルボキシレートおよびポリエチレングリコールが挙げられる。理論によって限定しようとはしないが、高分子分散剤は、他のビルダー（低分子量ポリカルボキシレートを含めて）と併用する時に結晶成長抑制、粒子汚れ放出ペプチゼーションおよび再付着防止により全洗浄性ビルダー性能を高めると考えられる。

高分子ポリカルボキシレート物質は、好適な不飽和単量体（好ましくは酸形）を重合または共重合することによって製造できる。好適な高分子ポリカルボキシレートを生成するために重合できる不飽和単量体酸としては、アクリル酸、マレイン酸（または無水マレイン酸）、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸、メサコン酸、シトラコン酸およびメチレンマロン酸が挙げられる。ビニルメチルエーテル、スチレン、エチレンなどの、カルボキシレート基を含有しない単量体セグメントが本発明の高分子ポリカルボキシレートに存在することは、このようなセグメントが約４０重量％超を構成しないならば好適である。

特に好適な高分子ポリカルボキシレートは、アクリル酸から誘導できる。ここで有用であるこのようなアクリル酸をベースとする重合体は、重合されたアクリル酸の水溶性塩である。酸形のこのような重合体の平均分子量は、好ましくは約２，０００～１０，０００、より好ましくは約４，０００～７，０００、最も好ましくは約４，０００～５，０００である。このようなアクリル酸重合体の水溶性塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩が挙げることができる。この種の可溶性重合体は、既知の物質である。この種のポリアクリレートを洗剤組成物で使用することは、例えば、１９６７年３月７日発行のディールの米国特許第３，３０８，０６７号明細書に開示されている。

アクリル酸／マレイン酸をベースとする共重合体も、分散剤／再付着防止剤の好ましい成分として使用してもよい。このような物質としては、アクリル酸とマレイン酸との共重合体の水溶性塩が挙げられる。酸形のこのような重合体の平均分子量は、好ましくは約２，０００～１００，０００、より好ましくは約５，０００～７５，０００、最も好ましくは約７，０００～６５，０００である。このような共重合体中のアクリレートセグメント対マレエートセグメントの比率は、一般に、約３０：１から約１：１、より好ましくは約１０：１から２：１であろう。このようなアクリル酸／マレイン酸共重合体の水溶性塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩が挙げることができる。この種の可溶性アクリレート／マレエート共重合体は、１９８２年１２月１５日公開の欧州特許出願第６６９１５号明細書並びに１９８６年９月３日公開のＥＰ第１９３，３６０号明細書（アクリル酸ヒドロキシプロピルを含むこのような重合体も記載）に記載の既知の物質である。なお他の有用な分散剤としては、マレイン酸／アクリル酸／ビニルアルコール三元共重合体が挙げられる。このような物質、例えば、アクリル酸／マレイン酸／ビニルアルコールの４５／４５／１０三元共重合体も、ＥＰ第１９３，３６０号明細書に開示されている。

配合できる別の高分子物質は、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）である。ＰＥＧは、分散剤性能を示し並びに粘土汚れ除去剤／再付着防止剤として作用できる。これらの目的に典型的な分子量範囲は、約５００～約１００，０００、好ましくは約１，０００～約５０，０００、より好ましくは約１，５００～約１０，０００である。

ポリアスパルテートおよびポリグルタメート分散剤も、特にゼオライトビルダーと共に、使用してもよい。ポリアスパルテートなどの分散剤は、好ましくは、分子量（平均）約１０，０００を有する。

増白剤－技術上既知のいかなる光学増白剤または他の増白剤または白化剤も、本発明の洗剤組成物に典型的には約０．０１～約１．２重量％の量で配合できる。本発明で有用であ

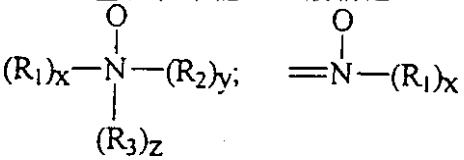
ることがある市販の光学増白剤は、サブグループに分類でき、サブグループとしては、必ずしも限定しないが、スチルベン、ピラゾリン、クマリン、カルボン酸、メチンシアニン、ジベンゾチオフェン－５，５－ジオキシド、アゾール、５員環および６員環複素環式化合物の誘導体、および他の雑多な薬剤が挙げられる。このような増白剤の例は、「蛍光増白剤の生産および応用」、Ｍ.ザーラドニック、ニューヨークのジョン・ウィリー・エンド・サンズ発行（１９８２）に開示されている。

本組成物で有用である光学増白剤の特定例は、ウィクソンに１９８８年１２月１３日に発行の米国特許第４，７９０，８５６号明細書に同定のものである。これらの増白剤としては、ベロナからのホルホワイト(PHORWHITE) 系列の増白剤が挙げられる。この文献に開示の他の増白剤としては、チバ・ガイギーから入手できるチノパール（Tinopal)ＵＮＰＡ、チノパールＣＢＳおよびチノパール５ＢＭ；アルティック・ホワイト（Artic White)ＣＣおよびアルティック・ホワイトＣＷＤ；２－（４－スチリルフェニル）－２Ｈ－ナフト〔１，２－ｄ〕トリアゾール；４，４′－ビス－（１，２，３－トリアゾール－２－イル）－スチルベン；４，４′－ビス（スチリル）ビスフェニル；およびアミノクマリンが挙げられる。これらの増白剤の特定例としては、４－メチル－７－ジエチルアミノクマリン；１，２－ビス（ベンズイミダゾール－２－イル）エチレン；１，３－ジフェニルピラゾリン；２，５－ビス（ベンゾオキサゾール－２－イル）チオフェン；２－スチリル－ナフト〔１，２－ｄ〕オキサゾール；および２－（スチルベン－４－イル）－２Ｈ－ナフト〔１，２－ｄ〕トリアゾールが挙げられる。ハミルトンに１９７２年２月２９日発行の米国特許第３，６４６，０１５号明細書も参照。

染料移動抑制剤－本発明の組成物は、クリーニングプロセス時に１つの布帛から別のものへの染料の移動を抑制するのに有効な１種以上の物質も包含してもよい。一般に、このような染料移動抑制剤としては、ポリビニルピロリドン重合体、ポリアミンＮ－オキシド重合体、Ｎ－ビニルピロリドンとＮ－ビニルイミダゾールとの共重合体、マンガンフタロシアニン、ペルオキシダーゼ、およびそれらの混合物が挙げられる。使用するならば、これらの薬剤は、典型的には、組成物の約０．０１～約１０重量％、好ましくは約０．０１～約５重量％、より好ましくは約０．０５～約２重量％を占める。

より詳細には、ここで使用するのに好ましいポリアミンＮ－オキシド重合体は、下記の構造式　Ｒ－$Ａ_x$－Ｐ〔式中、Ｐは重合性単位（それにＮ－Ｏ基が結合でき、またはＮ－Ｏ基が重合性単位の一部分を構成でき、またはＮ－Ｏ基が両方の単位に結合できる）であり；Ａは下記の構造　－ＮＣ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｎ＝の１つであり；ｘは０または１であり；Ｒは脂肪族、エトキシ化脂肪族、芳香族、複素環式または脂環式基またはそれらの組み合わせ（それにＮ－Ｏ基の窒素は結合でき、またはＮ－Ｏ基はこれらの基の一部分である）である〕を有する単位を含有する。好ましいポリアミンＮ－オキシドは、Ｒが複素環式基、例えば、ピリジン、ピロール、イミダゾール、ピロリジン、ピペリジンおよびそれらの誘導体であるものである。

Ｎ－Ｏ基は、下記の一般構造



（式中、$Ｒ_1$、$Ｒ_2$、$Ｒ_3$は脂肪族、芳香族、複素環式または脂環式基またはそれらの組み合わせであり；ｘ、ｙおよびｚは０または１であり；Ｎ－Ｏ基の窒素は結合するか前記基のいずれかの一部分を構成できる）

で表わされる。ポリアミンＮ－オキシドのアミンオキシド単位は、ｐＫａ＜１０、好ましくはｐＫａ＜７、より好ましくはｐＫａ＜６を有する。

生成するアミンオキシド重合体が水溶性であり且つ染料移動抑制性を有する限り、いかなる重合体主鎖も使用できる。好適な重合体主鎖の例は、ポリビニル、ポリアルキレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレートおよびそれらの混合物である。これらの重合体としては、一方の単量体型がアミンＮ－オキシドであり且

つ他方の単量体型がＮ－オキシドであるランダムまたはブロック共重合体が挙げられる。アミンＮ－オキシド重合体は、典型的には、アミン対アミンＮ－オキシドの比率１０：１から１：１，０００，０００を有する。しかしながら、ポリアミンオキシド重合体に存在するアミンオキシド基の数は、適当な共重合により、または適当なＮ－酸化度により変化できる。ポリアミンオキシドは、ほとんどいかなる重合度でも得ることができる。典型的には、平均分子量は、５００～１，０００，０００、より好ましくは１，０００～５００，０００、最も好ましくは５，０００～１００，０００の範囲内である。この好ましい種類の物質は、「ＰＶＮＯ」と称することができる。

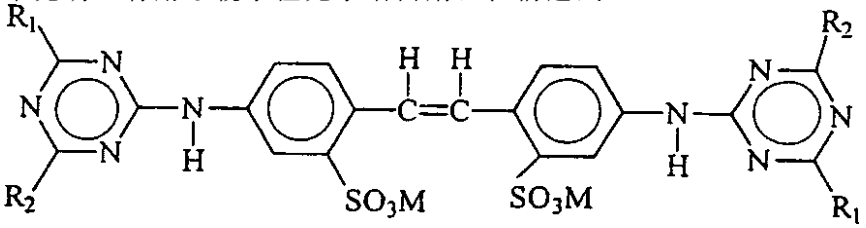
本発明の洗剤組成物で有用な最も好ましいポリアミンＮ－オキシドは、平均分子量約５０，０００およびアミン対アミンＮ－オキシドの比率約１：４を有するポリ（４－ビニルピリジン－Ｎ－オキシド）である。

Ｎ－ビニルピロリドンとＮ－ビニルイミダゾール重合体との共重合体（クラスとして「ＰＶＰＶＩ」と称する）も、ここで使用するのに好ましい。好ましくは、ＰＶＰＶＩは、平均分子量範囲５，０００～１，０００，０００、より好ましくは５，０００～２００，０００、最も好ましくは１０，０００～２０，０００を有する〔平均分子量範囲はバース等のChemical Analysis, 第１１３巻, 「重合体特性化の現代的方法」に記載のように光散乱によって測定する（その開示をここに参考文献として編入）〕。ＰＶＰＶＩ共重合体は、典型的には、Ｎ－ビニルイミダゾール対Ｎ－ビニルピロリドンのモル比１：１から０．２：１、より好ましくは０．８：１から０．３：１、最も好ましくは０．６：１から０．４：１を有する。これらの共重合体は、線状または分枝のいずれかであることができる。

本発明の組成物は、平均分子量約５，０００～約４００，０００、好ましくは約５，０００～約２００，０００、より好ましくは約５，０００～約５０，０００を有するポリビニルピロリドン（「ＰＶＰ」）も、使用してもよい。ＰＶＰは、洗剤分野の当業者に既知である。例えば、ＥＰ－Ａ第２６２，８９７号明細書およびＥＰ－Ａ第２５６，６９６号明細書（ここに参考文献として編入）参照。ＰＶＰを含有する組成物は、平均分子量約５００～約１００，０００、好ましくは約１，０００～約１０，０００を有するポリエチレングリコール（「ＰＥＧ」）も含有できる。好ましくは、洗浄液で送達されるＰＥＧ対ＰＶＰの比率（ｐｐｍ基準で）は、約２：１から約５０：１、より好ましくは約３：１から約１０：１である。

本発明の洗剤組成物は、場合によって、染料移動抑制作用も与える或る種の親水性光学増白剤約０．００５～５重量％も含有してもよい。使用するならば、本組成物は、好ましくは、このような光学増白剤約０．０１～１重量％を含むであろう。

本発明で有用な親水性光学増白剤は、構造式



（式中、R_1はアニリノ、Ｎ－２－ビス－ヒドロキシエチルおよびＮＨ－２－ヒドロキシエチルから選ばれ；R_2はＮ－２－ビス－ヒドロキシエチル、Ｎ－２－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアミノ、モルホリノ、クロロおよびアミノから選ばれ；Ｍはナトリウム、カリウムなどの塩形成陽イオンである）

を有するものである。

前記式中、R_1がアニリノであり、R_2がＮ－２－ビス－ヒドロキシエチルであり且つＭがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、４，４′－ビス〔（４－アニリノ－６－（Ｎ－２－ビス－ヒドロキシエチル）－ｓ－トリアジン－２－イル）アミノ〕－２，２′－スチルベンジスルホン酸および二ナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバ－ガイギー・コーポレーションによって商品名チノパール（Tinopal）－ＵＮＰＡ－ＧＸで市販されている。チノパール－ＵＮＰＡ－ＧＸは、本発明の洗剤組成物で有用な好ま

しい親水性光学増白剤である。
前記式中、R_1がアニリノであり、R_2がＮ－２－ビス－ヒドロキシエチル－Ｎ－２－メチルアミノであり且つＭがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、４，４′－ビス〔（４－アニリノ－６－（Ｎ－２－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアミノ）－ｓ－トリアジン－２－イル）アミノ〕２，２′－スチルベンジスルホン酸二ナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバ－ガイギー・コーポレーションによって商品名チノパール５ＢＭ－ＧＸで市販されている。
前記式中、R_1がアニリノであり、R_2がモルホリノであり且つＭがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、４，４′－ビス〔（４－アニリノ－６－モリホリノ－ｓ－トリアジン－２－イル）アミノ〕２，２′－スチルベンジスルホン酸のナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバガイギー・コーポレーションによって商品名チノパールＡＭＳ－ＧＸで市販されている。
本発明で使用するために選ばれる特定の光学増白剤種は、前記の所定の高分子染料移動抑制剤と併用する時に、特に有効な染料移動抑制性能上の利益を与える。このような所定の高分子物質（例えば、ＰＶＮＯおよび／またはＰＶＰＶＩ）とこのような所定の光学増白剤（例えば、チノパール－ＵＮＰＡ－ＧＸ、チノパール５ＢＭ－ＧＸおよび／またはチノパールＡＭＳ－ＧＸ）との組み合わせは、単独で使用する時にこれらの２種の洗剤組成物成分のいずれよりも、水性洗浄液中で有意に良い染料移動抑制を与える。理論によって限定せずに、このような増白剤は、洗浄液中で布帛に対して高い親和力を有するので、このように作動し、それゆえこれらの布帛上に比較的迅速に付着すると考えられる。増白剤が洗浄液中で布帛上に付着する程度は、「消耗（exhaustion）係数」と呼ばれるパラメーターによって規定できる。消耗係数は、一般に、（ａ）布帛上に付着する増白剤物質対（ｂ）洗浄液中の増白剤初濃度の比率としてである。比較的高い消耗係数を有する増白剤は、本発明の文脈で染料移動を抑制するのに最も好適である。
勿論、他の通常の光学増白剤型の化合物は、場合によって、真実の染料移動抑制効果よりむしろ、通常の布帛「増白」上の利益を与えるために本組成物で使用できることが認識されるであろう。このような使用法は、洗剤処方に通常であり且つ周知である。
キレート化剤－また、本発明の洗剤組成物は、１種以上の鉄および／またはマンガンキレート化剤を場合によって含有していてもよい。このようなキレート化剤は、以下に定義のようなアミノカルボキシレート、アミノホスホネート、多官能置換芳香族キレート化剤およびそれらの混合物からなる群から選ぶことができる。理論によって制限しようとはせずに、これらの物質の利益は、一部分、可溶性キレートの生成によって鉄およびマンガンイオンを洗浄液から除去する格別の能力によると考えられる。
任意のキレート化剤として有用なアミノカルボキシレートとしては、エチレンジアミンテトラアセテート、Ｎ－ヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレンテトラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテートおよびエタノールジグリシン、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩およびそれらの混合物が挙げられる。
また、アミノホスホネートは、少なくとも少量の合計リンが洗剤組成物で許される時には本発明の組成物でキレート化剤として使用するのに好適であり且つそれらの例としてはデクエスト（DEQUEST)としてエチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホネート）が挙げられる。好ましくは、これらのアミノホスホネートは、約６個より多い炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を含有しない。
また、多官能置換芳香族キレート化剤は、本組成物で有用である。コナー等に１９７４年５月２１日発行の米国特許第３，８１２，０４４号明細書参照。酸形のこの種の好ましい化合物は、１，２－ジヒドロキシ－３，５－ジスルホベンゼンなどのジヒドロキシジスルホベンゼンである。
ここで使用するのに好ましい生分解性キレート化剤は、ハートマンおよびパーキンスに１９８７年１１月３日発行の米国特許第４，７０４，２３３号明細書に記載のようなエチレ

ンジアミンジスクシネート（「ＥＤＤＳ」）、特に〔Ｓ，Ｓ〕異性体である。
本組成物は、例えばゼオライト、層状シリケートなどの不溶性ビルダーと共に有用なキレート化剤または補助ビルダーとして水溶性メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）塩（または酸形）も含有してもよい。
利用するならば、これらのキレート化剤は、一般に、本発明の洗剤組成物の約０．１～約１５重量％を占めるであろう。より好ましくは、利用するならば、キレート化剤は、このような組成物の約０．１～約３．０重量％を占めるであろう。
抑泡剤－泡の形成を減少するか抑制するための化合物は、本発明の組成物に配合できる。抑泡は、米国特許第４，４８９，４５５号明細書および第４，４８９，５７４号明細書に記載のようないわゆる「高濃度クリーニング法」およびフロント装入欧州型洗濯機で特定の重要性を有することがある。
各種の物質は、抑泡剤として使用してもよく、且つ抑泡剤は、当業者に周知である。例えば、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第３版、第７巻、第４３０頁～第４４７頁（ジョン・ウィリー・エンド・サンズ・インコーポレーテッド、１９７９）参照。特定の興味がある１つのカテゴリーの抑泡剤は、モノカルボン脂肪酸およびそれらの可溶性塩を包含する。ウェイン・セント・ジョンに１９６０年９月２７日発行の米国特許第２，９５４，３４７号明細書参照。抑泡剤として使用するモノカルボン脂肪酸およびそれらの塩は、典型的には、炭素数１０～約２４、好ましくは炭素数１２～１８のヒドロカルビル鎖を有する。好適な塩としては、アルカリ金属塩、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、およびリチウム塩、およびアンモニウム塩およびアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。
また、本発明の洗剤組成物は、非界面活性剤抑泡剤を含有してもよい。これらとしては、例えば、高分子量炭化水素、例えば、パラフィン、脂肪酸エステル（例えば、脂肪酸トリグリセリド）、一価アルコールの脂肪酸エステル、脂肪族C_{18}～C_{40}ケトン（例えば、ステアロン）などが挙げられる。他の抑泡剤としては、Ｎ－アルキル化アミノトリアジン、例えば、炭素数１～２４の第一級または第二級アミン２または３モルと塩化シアヌル酸との生成物として生成するトリアルキルメラミンからヘキサアルキルメラミンまで、またはジアルキルジアミンクロルトリアジンからテトラアルキルジアミンクロルトリアジンまで、プロピレンオキシド、およびモノステアリルホスフェート、例えば、モノステアリルアルコールリン酸エステルおよびモノステアリルジアルカリ金属（例えば、Ｋ、Ｎａ、およびＬｉ）ホスフェートおよびリン酸エステルが挙げられる。パラフィン、ハロパラフィンなどの炭化水素は、液体形で利用できる。液体炭化水素は、室温および大気圧で液体であろうし且つ流動点約－４０℃～約５０℃および最小沸点約１１０℃以上（大気圧）を有するであろう。また、ロウ状炭化水素、好ましくは融点約１００℃未満を有するものを利用することが既知である。炭化水素は、洗剤組成物に好ましいカテゴリーの抑泡剤を構成する。炭化水素抑泡剤は、例えば、ガンドルフォ等に１９８１年５月５日発行の米国特許第４，２６５，７７９号明細書に記載されている。炭化水素としては、このように、炭素数約１２～約７０の脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式飽和または不飽和炭化水素が挙げられる。この抑泡剤議論で使用する「パラフィン」なる用語は、真のパラフィンと環式炭化水素との混合物を包含しようとする。
別の好ましいカテゴリーの非界面活性剤抑泡剤は、シリコーン抑泡剤からなる。このカテゴリーとしては、ポリジメチルシロキサンなどのポリオルガノシロキサン油、ポリオルガノシロキサン油または樹脂の分散液または乳濁液、およびポリオルガノシロキサンとシリカ粒子との組み合わせ（ポリオルガノシロキサンはシリカ上に化学吸着または融着する）の使用が挙げられる。シリコーン抑泡剤は、技術上周知であり、例えば、ガンドルフォ等に１９８１年５月５日発行の米国特許第４，２６５，７７９号明細書およびＭ．Ｓ．スターチによる１９９０年２月７日公開の欧州特許出願第８９３０７８５１．９号明細書に開示されている。
他のシリコーン抑泡剤は、組成物および少量のポリジメチルシロキサン流体を水溶液に配合することによって水溶液を脱泡するための方法に関する米国特許第３，４５５，８３９

号明細書に開示されている。
シリコーンとシラン化シリカとの混合物は、例えば、独国特許出願ＤＯＳ第２，１２４，５２６号明細書に記載されている。粒状洗剤組成物におけるシリコーン脱泡剤および制泡剤は、バルトロッタ等の米国特許第３，９３３，６７２号明細書および１９８７年3月２４日発行のバギンスキー等の米国特許第４，６５２，３９２号明細書に開示されている。
ここで使用するための例示のシリコーンをベースとする抑泡剤は、本質上
（ｉ）２５℃での粘度約２０ｃｓ～約１，５００ｃｓを有するポリジメチルシロキサン流体；
（ii）（ｉ）１００重量部当たり約５～約５０部の、$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位対SiO_2単位の比率約０．６：１から約１．２：１の$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位とSiO_2単位とからなるシロキサン樹脂；および
（iii）（ｉ）１００重量部当たり約１～約２０部の固体シリカゲル
からなる抑泡量の制泡剤である。
ここで使用するのに好ましいシリコーン抑泡剤においては、連続相用溶媒は、或るポリエチレングリコールまたはポリエチレン－ポリプロピレングリコール共重合体またはそれらの混合物（好ましい）またはポリプロピレングリコールからなる。一次シリコーン抑泡剤は、分枝／架橋であり、好ましくは線状ではない。
この点を更に説明するために、制御された泡を有する典型的な液体洗濯洗剤組成物は、場合によって、（１）（ａ）ポリオルガノシロキサンと（ｂ）樹脂状シロキサンまたはシリコーン樹脂生成シリコーン化合物と（ｃ）微粉砕充填剤物質と（ｄ）シラノレートを生成するために混合物成分（ａ）、（ｂ）および（ｃ）の反応を促進するための触媒との混合物である一次消泡剤の非水性乳濁液；（２）少なくとも１種の非イオンシリコーン界面活性剤；および（３）室温での水中溶解度約２重量％以上を有するポリエチレングリコールまたはポリエチレン－ポリプロピレングリコールの共重合体（ポリプロピレングリコールを有していない）からなる前記シリコーン抑泡剤約０．００１～約１重量％、好ましくは約０．０１～約０．７重量％、最も好ましくは約０．０５～約０．５重量％を含むであろう。同様の量は、粒状組成物、ゲルなどで使用できる。１９９０年１２月１８日発行のスターチの米国特許第４，９７８，４７１号明細書、１９９１年１１８日発行のスターチの米国特許第４，９８３，３１６号明細書、１９９４年2月２２日発行のヒューバー等の米国特許第５，２８８，４３１号明細書、およびアイザワ等の米国特許第４，６３９，４８９号明細書および第４，７４９，７４０号明細書第１欄第４６欄～第４欄第３５行も参照。
本発明のシリコーン抑泡剤は、好ましくは、ポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールの共重合体（すべては平均分子量約１，０００以下、好ましくは約１００～８００を有する）からなる。本発明のポリエチレングリコールおよびポリエチレン／ポリプロピレン共重合体は、室温での水中溶解度約２重量％以上、好ましくは約５重量％以上を有する。
本発明の好ましい溶媒は、平均分子量約１，０００以下、より好ましくは約１００～８００、最も好ましくは２００～４００を有するポリエチレングリコール、およびポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールの共重合体、好ましくはＰＰＧ２００／ＰＥＧ３００である。ポリエチレングリコール対ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールの共重合体の重量比約１：１から１：１０、最も好ましくは１：３から１：６が、好ましい。
ここで使用する好ましいシリコーン抑泡剤は、ポリプロピレングリコール、特に分子量４，０００のポリプロピレングリコールを含有しない。それらは、好ましくは、プルロニック（PLURONIC）Ｌ１０１などのエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体も含有しない。
ここで有用な他の抑泡剤は、第二級アルコール（例えば、２－アルキルアルカノール）およびこのようなアルコールとシリコーンなどのシリコーン油との混合物（米国特許第４，７９８，６７９号明細書、第４，０７５，１１８号明細書およびＥＰ第１５０，８７２号

明細書に開示）からなる。第二級アルコールとしては、C_1～C_{16}鎖を有するC_6～C_{16}アルキルアルコールが挙げられる。好ましいアルコールは、コンデアから商標イソフォール（ISOFOL）１２で入手できる２－ブチルオクタノールである。第二級アルコールの混合物は、エニケムから商標イサルケム（ISALCHEM）１２３で入手できる。混合抑泡剤は、典型的には、１：５から５：１の重量比のアルコールとシリコーンとの混合物からなる。

自動洗濯機で使用すべき洗剤組成物の場合には、泡は、洗濯機をオーバーフローする程度には形成すべきではない。抑泡剤は、利用する時には、好ましくは、「抑泡量」で存在する。「抑泡量」とは、組成物の処方業者が自動洗濯機で使用するための低起泡性洗濯洗剤を生ずるように泡を十分に制御するであろうこの制泡剤の量を選択できることを意味する。

本組成物は、一般に、抑泡剤０％～約１０％を含むであろう。抑泡剤として利用する時には、モノカルボン脂肪酸およびそれらの塩は、典型的には、洗剤組成物の約５重量％までの量で存在するであろう。好ましくは、脂肪モノカルボキシレート抑泡剤約０．５％～約３％は、利用される。多量を使用してもよいが、シリコーン抑泡剤は、典型的には、洗剤組成物の約２．０重量％までの量で利用される。この上限は、主としてコストを最小限に保ち且つ有効に制泡するための少量の有効性に関する関心事のため性状で実際的である。好ましくは、シリコーン抑泡剤約０．０１％～約１％、より好ましくは約０．２５％～約０．５％が、使用される。ここで使用するこれらの重量％値は、ポリオルガノシロキサンと併用してもよいシリカ、並びに利用してもよい補助物質を包含する。モノステアリルホスフェート抑泡剤は、一般に、組成物の約０．１～約２重量％の量で利用される。多量を使用できるが、炭化水素抑泡剤は、典型的には、約０．０１％～約５．０％の量で利用される。アルコール抑泡剤は、典型的には、完成組成物の０．２～３重量％で使用される。

アルコキシ化ポリカルボキシレート－アルコキシ化ポリカルボキシレート、例えば、ポリアクリレートから製造されるものは、追加のグリース除去性能を与えるためにここで有用である。このような物質は、WO第９１／０８２８１号明細書およびＰＣＴ９０／０１８１５第４頁以降参照（ここに参考文献として編入）。化学的には、これらの物質は、７～８個のアクリレート単位毎に１個のエトキシ側鎖を有するポリアクリレートからなる。側鎖は、式　－（$CH_2CH_2O)_m$（$CH_2)_nCH_3$（式中、mは２～３であり、nは６～１２である）を有する。側鎖は、ポリアクリレート「主鎖」にエステル結合して「くし」重合体型構造を与える。分子量は、変化できるが、典型的には約２０００～約５０，０００の範囲内である。このようなアルコキシ化ポリカルボキシレートは、本組成物の約０．０５～約１０重量％を占めることができる。

布帛柔軟剤－各種のスルー・ザ・ウォッシュ（through-the-wash）布帛柔軟剤、特に１９７７年１２月１３日発行のストームおよびニルシュルの米国特許第４，０６２，６４７号明細書の微細なスメクタイト粘土、並びに技術上既知の他の柔軟剤粘土は、場合によって、典型的には、布帛クリーニングと同時に布帛柔軟化上の利益を与えるために本組成物で約０．５～約１０重量％の量で使用できる。粘土柔軟剤は、例えば、１９８３年3月1日発行のクリスプ等の米国特許第４，３７５，４１６号明細書および１９８１年9月２２日発行のハリス等の米国特許第４，２９１，０７１号明細書に開示のようなアミンおよび陽イオン柔軟剤と併用できる。

香料－本発明の組成物および方法で有用な香料および調香成分は、各種の天然および合成化学成分、限定せずに、アルデヒド、ケトン、エステルなどからなる。また、成分の複雑な混合物からなることがある各種の天然エキスおよびエッセンス、例えば、オレンジ油、レモン油、ローズエキス、ラベンダー、ムスク、パチュリ、バルサミックエッセンス、ビャクダン油、松根油、シダーなどが包含される。完成香料は、このような成分の極めて複雑な混合物からなることがある。完成香料は、典型的には、本発明の洗剤組成物の約０．０１～約２重量％を占め且つ個々の調香成分は、完成香料組成物の約０．０００１％～約９０％を占めることができる。

数種の香料処方物は、以下の実施例ＸＸＩに記載する。ここで有用な香料成分の非限定例としては、７－アセチル－１，２，３，４，５，６，７，８－オクタヒドロ－１，１，６

，７－テトラメチルナフタレン、ヨノンメチル、ヨノンガンマメチル、メチルセドリロン、ジヒドロジャスモン酸メチル、メチル－１，６，１０－トリメチル－２，５，９－シクロデカトリエン－１－イルケトン、７－アセチル－１，１，３，４，４，６－ヘキサメチルテトラリン、４－アセチル－６－ｔ－ブチル－１，１－ジメチルインダン、ｐ－ヒドロキシフェニル－ブタノン、ベンゾフェノン、メチルβ－ナフチルケトン、６－アセチル－１，１，２，３，３，５－ヘキサメチルインダン、５－アセチル－３－イソプロピル－１，１，２，６－テトラメチルインダン、１－ドデカナール、４－（４－ヒドロキシ－４－メチルペンチル）－３－シクロヘキセン－１－カルボキシアルデヒド、７－ヒドロキシ－３，７－ジメチルオクタナール、１０－ウンデセン－１－アール、イソヘキセニルシクロヘキシルカルボキシアルデヒド、ホルミルトリシクロデカン、ヒドロキシシトロネラールとアントラニル酸メチルとの縮合物、ヒドロキシシトロネラールとインドールとの縮合物、フェニルアセトアルデヒドとインドールとの縮合物、２－メチル－３－（ｐ－ｔ－ブチルフェニル）－プロピオンアルデヒド、エチルバニリン、ヘリオトロピン、ヘキシルシンナミックアルデヒド、アミルシンナミックアルデヒド、２－メチル－２－（ｐ－イソプロピルフェニル）－プロピオンアルデヒド、クマリン、γ－デカラクトン、シクロペンタデカノリド、１６－ヒドロキシ－９－ヘキサデセノン酸ラクトン、１，３，４，６，７，８－ヘキサヒドロ－４，６，６，７，８，８－ヘキサメチルシクロペンタ－γ－２－ベンゾピラン、β－ナフトールメチルエーテル、アンブロキサン、ドデカヒドロ－３ａ，６，６，９ａ－テトラメチルナフト〔２，１ｂ〕フラン、セドロール、５－（２，２，３－トリメチルシクロペント－３－エニル）－３－メチルペンタン－２－オール、２－エチル－４－（２，２，３－トリメチル－３－シクロペンテン－１－イル）－２－ブテン－１－オール、カリオフィレンアルコール、プロピオン酸トリシクロデセニル、酢酸トリシクロデセニル、サリチル酸ベンジル、酢酸セドリル、および酢酸ｐ－（ｔ－ブチル）シクロヘキシルが挙げられる。

特に好ましい香料物質は、セルラーゼを含有する完成品組成物で最大のにおい改善を与えるものである。これらの香料としては、限定せずに、ヘキシルシンナミックアルデヒド、２－メチル－３－（ｐ－ｔ－ブチルフェニル）－プロピオンアルデヒド、７－アセチル－１，２，３，４，５，６，７，８－オクタヒドロ－１，１，６，７－テトラメチルナフタレン、サリチル酸ベンジル、７－アセチル－１，１，３，４，４，６－ヘキサメチルテトラリン、酢酸ｐ－ｔ－ブチルシクロヘキシル、ジヒドロジャスモン酸メチル、β－ナフトールメチルエーテル、メチル－β－ナフチルケトン、２－メチル－２－（ｐ－イソプロピルフェニル）－プロピオンアルデヒド、１，３，４，６，７，８－ヘキサヒドロ－４，６，６，７，８，８－ヘキサメチルシクロペンタ－γ－２－ベンゾピラン、ドデカヒドロ－３ａ，６，６，９ａ－テトラメチルナフト〔２，１ｂ〕フラン、アニスアルデヒド、クマリン、セドロール、バニリン、シクロペンタデカノリド、酢酸トリシクロデセニル、およびプロピオン酸トリシクロデセニルが挙げられる。

他の香料物質としては、各種の源からの精油、レジノイド、および樹脂、例えば、限定せずに、ペルーバルサム、オリバナムレジノイド、エゴノキ、ラブダナム樹脂、ナツメッグ、カッシア油、ベンゾイン樹脂、コエンドロおよびラバンジンが挙げられる。なお他の香料化学薬品としては、フェニルエチルアルコール、テルピネオール、リナロール、酢酸リナリル、ゲラニオール、ネロール、酢酸２－（１，１－ジメチルエチル）－シクロヘキサノール、酢酸ベンジル、およびオイゲノールが挙げられる。フタル酸ジエチルなどの担体は、完成香料組成物で使用できる。

他の成分－洗剤組成物で有用な各種の他の成分、例えば、他の活性成分、担体、ハイドロトロープ、加工助剤、染料または顔料、液体処方物用溶媒、固形組成物用固体充填剤などが、本組成物に配合できる。高起泡が望まれるならば、C_{10}～C_{16}アルカノールアミドなどの増泡剤は、組成物に、典型的には１％～１０％の量で配合できる。C_{10}～C_{14}モノエタノールおよびジエタノールアミドは、典型的な種類のこのような増泡剤を例示する。このような増泡剤を前記アミンオキシド、ベタイン、スルタインなどの高起泡性補助界面活性剤と併用することも、有利である。所望ならば、水溶性マグネシウム塩および／または

カルシウム塩、例えば、$MgCl_2$、$MgSO_4$、$CaCl_2$、$CaSO_4$などは、追加の泡を与え且つグリース除去性能を高めるために典型的には０．１％～２％の量で添加できる。

本組成物で使用する各種の洗剤成分は、場合によって、前記成分を多孔性疎水性基体上に吸収し、次いで、前記基体を疎水性コーティングで被覆することによって更に安定化できる。好ましくは、洗剤成分は、多孔性基体に吸収する前に界面活性剤と混合する。使用中、洗剤成分は、水性洗浄液中で基体から放出され、そこで所期の洗浄機能を遂行する。

この技術をより詳細に例示するために、多孔性疎水性シリカ〔デグッサの商標シパーナット（SIPERNAT）Ｄ１０〕は、$C_{13\sim15}$エトキシ化アルコール（ＥＯ７）非イオン界面活性剤３％～５％を含有するタンパク分解酵素溶液と混合する。典型的には、酵素／界面活性剤溶液は、シリカの重量の２．５倍である。得られた粉末は、攪拌下にシリコーン油（５００～１２，５００の範囲内の各種のシリコーン油粘度が使用できる）に分散する。得られたシリコーン油分散液は、乳化するか、他の方法で最終洗剤マトリックスに加える。この手段によって、前記酵素、漂白剤、漂白活性化剤、漂白触媒、光活性剤、染料、蛍光剤、布帛コンディショナー、加水分解性界面活性剤などの成分は、液体洗濯洗剤組成物を含めて洗剤で使用するために「保護」できる。

液体洗剤組成物は、担体として水および他の溶媒を含有できる。メタノール、エタノール、プロパノール、およびイソプロパノールによって例証される低分子量第一級または第二級アルコールが、好適である。一価アルコールが界面活性剤を可溶化するのに好ましいが、ポリオール、例えば、２～約６個の炭素原子および２～約６個のヒドロキシ基を含有するもの（例えば、１，３－プロパンジオール、エチレングリコール、グリセリン、および１，２－プロパンジオール）も、使用できる。組成物は、このような担体５％～９０％、典型的には１０％～５０％を含有してもよい。

本発明の洗剤組成物は、好ましくは、水性クリーニング操作での使用時に、洗浄水がｐＨ約６．５～約１１、好ましくは約７．５～１０．５を有するように処方するであろう。液体皿洗い製品処方物は、好ましくは、ｐＨ約６．８～約９．０を有する。洗濯製品は、典型的には、ｐＨ　９～１１である。ｐＨを推奨使用レベルに制御するための技術は、緩衝剤、アルカリ、酸などの使用を包含し、当業者に周知である。

組成物の形

本発明に係る組成物は、粒状、タブレット、固形および液体形を含めて各種の物理的形を取ることができる。組成物は、特に、汚れた布帛負荷を有する機械ドラムに入れられた分与装置によって洗濯機に加えるのに適しているいわゆる濃縮粒状洗剤組成物である。

本発明に係る粒状組成物の成分の平均粒径は、好ましくは、粒子の５％以下が直径が１．７mmより大きく且つ粒子の５％以下が直径が０．１５mm未満であるようなものであるべきである。

ここに定義のような平均粒径なる用語は、組成物の試料を一連のタイラー篩上で多数の画分（典型的には５個の画分）に篩分けることによって計算する。これによって得られる重量分率は、篩目の開きに対してプロットする。粒径なる用語は、試料の５０重量％が通過するであろう篩目の開きの大きさと解釈される。

本発明に係る粒状洗剤組成物の嵩密度は、典型的には、嵩密度少なくとも６００ｇ／リットル、より好ましくは６５０ｇ／リットル～１２００ｇ／リットルを有する。嵩密度は、ベース上に堅く成形され且つ漏斗の内容物を漏斗の下に配置された軸方向に整列された円筒形カップ内に空にさせるために下端にフラップ弁が設けられた円錐形漏斗からなる単純な漏斗／カップ装置によって測定する。漏斗は、高さ１３０mmであり且つそれぞれの上端および下端で１３０mmおよび４０mmの内径を有する。それは、下端がベースの上面よりも１４０mm上であるように装着する。カップは、全高さ９０mm、内部高さ８７mmおよび内径８４mmを有する。その公称容量は、５００mlである。

測定を行うために、漏斗に粉末を手注加によって充填し、フラップ弁を開き、粉末をカップに超過充填させる。充填されたカップをフレームから取り外し、上縁を横切って直線刃のある道具、例えば、ナイフを通過することによって、過剰の粉末をカップから除去する

。次いで、充填されたカップを秤量し、粉末の重量の場合に得られた値を２倍して嵩密度（ｇ／リットル）を与える。反復測定を必要に応じて行う。

中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート凝集体粒子

本発明の中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート系は、好ましくは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート凝集体粒子の形の粒状組成物に存在し、それらはフレーク、プリル、マルメ（marume）、ヌードル、リボンの形を取ってもよいが、好ましくは粒状物の形を取る。粒子を加工するのに最も好ましい方法は、粉末（例えば、アルミノシリケート、カーボネート）を高活性中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートペーストで凝集して、得られる凝集体の粒径を明記の範囲内に制御することによる方法である。このような方法は、有効量の粉末を１個以上のアグロメレーター、例えば、パンアグロメレーター、Ｚブレードミキサーまたはより好ましくはインラインミキサー、例えば、オランダのレリースタッドの２９クロームストラート８２１１ＡＳのシュギ（オランダ）ＢＶ、および独国ポストファッハ２０５０のエルゼナーストラッセ７－９のＤ－４７９０パーデルボーン１のゲブルーダー・レジゲ・マシーネンバウＧｍｂＨによって製造されているものの中で高活性中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートペーストと混合することを包含する。最も好ましくは、高剪断ミキサー、例えば、レジゲＣＢ（商品名）が、使用される。

中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート５０重量％～９５重量％、好ましくは７０重量％～８５重量％を含む高活性中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェートペーストは、典型的には、使用される。ペーストは、ポンプ供給できる粘度を維持するのに十分な程高いが使用する界面活性剤の分解を回避するのに十分な程低い温度でアグロメレーターにポンプ供給してもよい。ペーストの操作温度５０℃～８０℃が、典型的である。

洗濯洗浄法

本発明の機械洗濯法は、典型的には、汚れた洗濯物を、本発明に係る有効量の機械洗濯洗剤組成物が溶解または分与された洗濯機中の水性洗浄液で処理することからなる。有効量の洗剤組成物とは、通常の機械洗濯法で常用されている典型的な製品量および洗浄液容量と同様に５～６５リットルの容量の洗浄液に溶解または分散された製品２０ｇ～３００ｇを意味する。

前記のように、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤は、クリーニング性能の少なくとも方向的改善を達成するのに有効である量で洗剤組成物でここで使用される（好ましくは他の洗剤界面活性剤と組み合わせで）。布帛洗濯組成物の文脈で、このような「使用量」は、汚れおよびしみの種類および激烈さだけではなく、洗浄水温度、洗浄水の容量および洗濯機の種類に応じて変化できる。

例えば、洗浄浴中で水約４５～８３リットル、洗浄サイクル約１０～約１４分および洗浄水温度約１０℃～約５０℃を使用するトップ装入垂直軸米国型自動洗濯機においては、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤約２ｐｐｍ～約６２５ｐｐｍ、好ましくは約２ｐｐｍ～約５５０ｐｐｍ、より好ましくは約１０ｐｐｍ～約２３５ｐｐｍを洗浄液に配合することが好ましい。洗浄負荷当たり約５０ｍｌ～約１５０ｍｌの使用レートに基づいて、これは、ヘビーデューティー液体洗濯洗剤の場合には中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．１％～約４０％、好ましくは約０．１％～約３５％、より好ましくは約０．５％～約１５％に換算される。洗浄負荷当たり約３０ｇ～約９５０ｇの使用レートに基づいて、蜜な（「コンパクト」）粒状洗濯洗剤（密度約６５０ｇ／ｌ以上）の場合には、これは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．１％～約５０％、好ましくは約０．１％～約３５％、より好ましくは約０．５％～約１５％に換算される。負荷当たり約８０ｇ～約１００ｇの使用レートに基づいて、噴霧乾燥粒状物（即ち、「ふわふわした」、密度約６５０ｇ／ｌ未満）の場合には、これは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．０７％～約３５％、好ましくは約０．０７％～約２５％、より好ましくは約０．３５％～約１１％に換算される。

例えば、洗浄浴中で水約８～１５リットル、洗浄サイクル約１０～約６０分および洗浄水温度約３０℃～約９５℃を使用するフロント装入水平軸欧州型自動洗濯機においては、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤約３ｐｐｍ～約１４，０００ｐｐｍ、好ましくは約３ｐｐｍ～約１０，０００ｐｐｍ、より好ましくは約１５ｐｐｍ～約４２００ｐｐｍを洗浄液に配合することが好ましい。洗浄負荷当たり約４５ｍｌ～約２７０ｍｌの使用レートに基づいて、これは、ヘビーデューティー液体洗濯洗剤の場合には中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．１％～約５０％、好ましくは約０．１％～約３５％、より好ましくは約０．５％～約１５％に換算される。洗浄負荷当たり約４０ｇ～約２１０ｇの使用レートに基づいて、密な（「コンパクト」）粒状洗濯洗剤（密度約６５０ｇ／ｌ以上）の場合には、これは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．１２％～約５３％、好ましくは約０．１２％～約４６％、より好ましくは約０．６％～約２０％に換算される。負荷当たり約１４０ｇ～約４００ｇの使用レートに基づいて、噴霧乾燥粒状物（即ち、「ふわふわした」、密度約６５０ｇ／ｌ未満）の場合には、これは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．０３％～約３４％、好ましくは約０．０３％～約２４％、より好ましくは約０．１５％～約１０％に換算される。

例えば、洗浄浴中で水約２６～５２リットル、洗浄サイクル約８～約１５分および洗浄水温度約５℃～約２５℃を使用するトップ装入垂直軸日本型自動洗濯機においては、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤約０．６７ｐｐｍ～約２７０ｐｐｍ、好ましくは約０．６７ｐｐｍ～約２３６ｐｐｍ、より好ましくは約３．４ｐｐｍ～約１００ｐｐｍを洗浄液に配合することが好ましい。洗浄負荷当たり約２０ｍｌ～約３０ｍｌの使用レートに基づいて、これは、ヘビーデューティー液体洗濯洗剤の場合には中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．１％～約４０％、好ましくは約０．１％～約３５％、より好ましくは約０．５％～約１５％に換算される。洗浄負荷当たり約１８ｇ～約３５ｇの使用レートに基づいて、密な（「コンパクト」）粒状洗濯洗剤（密度約６５０ｇ／ｌ以上）の場合には、これは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．１％～約５０％、好ましくは約０．１％～約３５％、より好ましくは約０．５％～約１５％に換算される。負荷当たり約３０ｇ～約４０ｇの使用レートに基づいて、噴霧乾燥粒状物（即ち、「ふわふわした」、密度約６５０ｇ／ｌ未満）の場合には、これは、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の製品中濃度（重量）約０．０６％～約４４％、好ましくは約０．０６％～約３０％、より好ましくは約０．３％～約１３％に換算される。

前記のことからわかるように、機械洗浄洗濯文脈で使用する中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の量は、使用者の習慣およびプラクティス、洗濯機の種類などに応じて変化できる。しかしながら、この文脈で、中鎖分枝第一級アルキルアルコキシ化サルフェート界面活性剤の１つの従来認識されていない利点は、完成組成物中の他の界面活性剤（一般に陰イオン界面活性剤または陰イオン界面活性剤／非イオン界面活性剤混合物）に関して比較的少量で使用する時にさえ広範囲の汚れおよびしみにわたって性能の少なくとも方向的改善を与える能力である。

好ましい使用アスペクトにおいては、分与装置は、洗浄法で使用される。分与装置に洗剤製品を装入し、分与装置は製品を洗浄サイクル開始前に洗濯機のドラムに直接導入するために使用される。その容量能力は、洗浄法で常用されるであろうような十分な洗剤製品を含有できるようなものであるべきである。

一旦洗濯機に洗濯物を装入したら、洗剤製品を含有する分与装置は、ドラム内に置く。洗濯機の洗浄サイクルの初めに、水は、ドラムに導入し、ドラムは周期的に回転する。分与装置のデザインは、乾燥洗剤製品の含有を可能にするが、次いでドラムが回転する時に攪拌に応答して洗浄サイクル時およびまた洗浄水との接触の結果としてこの製品の放出を可能にするようなものであるべきである。

洗浄時の洗剤製品の放出を可能にするために、装置は、製品が通過することがある多数の

開口部を有していてもよい。或いは、装置は、液体に対して浸透性であるが固体製品に対して不浸透性であり、溶存製品の放出を可能にするであろう材料から作ってもよい。好ましくは、洗剤製品は、洗浄サイクルの初めに迅速に放出され、それによって洗浄サイクルのこの段階で洗濯機のドラム中で製品の一時的な局部的な高濃度を与えるであろう。

好ましい分与装置は、再使用でき且つ容器一体性が乾燥状態と洗浄サイクル時との両方で維持されるような方式で設計される。本発明の組成物の場合に使用するのに特に好ましい分与装置は、下記の特許に記載されている：英国特許第２，１５７，７１７号明細書、英国特許第２，１５７，７１８号明細書、ＥＰ－Ａ第０２０１３７６号明細書、ＥＰ－Ａ第０２８８３４５号明細書およびＥＰ－Ａ第０２８８３４６号明細書。１９８９年１１月にマニュファクチャリング・ケミストで発行のＪ．ブランドによる論文第４１頁～第４６頁も、「小粒状物（granulette）」として通常既知の種類を有する粒状洗濯製品の場合に使用する特に好ましい分与装置を記載している。本発明の組成物の場合に使用するのに好ましい別の分与装置は、ＰＣＴ特許出願第ＷＯ９３／１１５６２号明細書に開示されている。

特に好ましい分与装置は、欧州特許出願公開第０３４３０６９号明細書および第０３４３０７０号明細書に開示されている。後者の出願は、オリフィス（オリフィスは洗浄法で１洗浄サイクルに十分な製品をバッグに入れるのに適している）を規定する支持リングから延出するバッグの形の可撓性シースを具備する装置を開示している。洗浄媒体の一部分は、オリフィスを通してバッグに流入し、製品を溶解し、次いで、溶液はオリフィスを通して洗濯媒体に外方向に通過する。支持リングは、湿潤未溶解製品の導出を防止するためのマスキング集成装置を備えており、この集成装置は典型的にはスポーク状車輪形状で中心ボスから延出する径方向に延出する壁、または壁が螺旋状形を有する同様の構造物を具備する。

或いは、分与装置は、バッグ、パウチなどの可撓性容器であってもよい。バッグは、内容物を保持するように不透水性保護物質で被覆された繊維状構造を有してもよく、例えば、欧州公開特許出願第００１８６７８号明細書に開示のものであってもよい。或いは、それは、欧州公開特許出願第００１１５００号明細書、第００１１５０１号明細書、第００１１５０２号明細書および第００１１９６８号明細書に開示のような水性媒体中で破断するように設計されたエッジシールまたはクロージャーが設けられた水不溶性合成高分子物質から形成してもよい。好都合な形の水脆性クロージャーは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの不透水性高分子フィルムから形成されたパウチの１エッジに沿って配置され且つシールする水溶性接着剤からなる。

機械皿洗い法

汚れた食卓用器具、特に汚れた銀製品を機械洗浄またはクリーニングするのに好適ないかなる方法も、目的とされる。

好ましい機械皿洗い法は、陶磁器、ガラス製品、深い容器、銀製品および刃物類およびそれらの混合物から選ばれる汚れた物品を、本発明に係る有効量の機械皿洗い組成物が溶解または分与された水性液体で処理することからなる。有効量の機械皿洗い組成物とは、通常の機械皿洗い法で常用されている典型的な製品投与量および洗浄液容量のように容量３～１０リットルの洗浄液に溶解または分散された製品８ｇ～６０ｇを意味する。

組成物用のパッケージ化

漂白組成物の市販品は、紙、厚紙、プラスチック材料および好適なラミネートから作られたものを含めて好適な容器にパッケージ化できる。好ましいパッケージ物は、欧州特許出願第９４９２１５０５．７号明細書に記載されている。

下記の実施例において、組成物に使用する各種の成分の略称は、下記の意味を有する。

ＬＡＳ：　直鎖C_{12}アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

$MBAE_xS_z$：　中鎖分枝第一級アルキル（平均合計炭素＝ｚ）エトキシレート（平均ＥＯ＝ｘ）硫酸のナトリウム塩

ＬＭＦＡＡ：　Ｃ12～14アルキルＮ－メチルグルカミド

ＡＰＡ：　Ｃ８～Ｃ10アミドプロピルジメチルアミン

脂肪酸（Ｃ12／14）：　Ｃ12～Ｃ14脂肪酸
脂肪酸（ＴＰＫ）：　トップトパーム核脂肪酸
脂肪酸（ＲＰＳ）：　ナタネ脂肪酸
ホウ砂：　四ホウ酸Ｎａ１０水和物
ＰＡＡ：　ポリアクリル酸（分子量４５００）
ＰＥＧ：　ポリエチレングリコール（分子量４６００）
ＭＥＳ：　アルキルメチルエステルスルホネート
ＳＡＳ：　第二級アルキルサルフェート
ＮａＰＳ：　パラフィンスルホン酸ナトリウム
ＳＴＰＰ：　トリポリリン酸ナトリウム
Ｃ４５ＡＳ：　C_{14}～C_{15}線状アルキル硫酸ナトリウム
ＣxyＥｚＳ：　ｚモルのエチレンオキシドと縮合されたC_{1x}～C_{1y}分枝アルキル硫酸ナトリウム
ＣxyＥｚ：　平均ｚモルのエチレンオキシドと縮合された$C_{1x\sim 1y}$分枝第一級アルコール
ＱＡＳ：　$R_2 \cdot N^+ (CH_3)_2 (C_2H_4OH)$（式中、$R_2 = C_{12}$～$C_{14}$）
ＴＦＡＡ：　C_{16}～C_{18}アルキルＮ－メチルグルカミド
ＳＴＰＰ：　無水トリポリリン酸ナトリウム
ゼオライトＡ：　一次粒径０．１～１０μｍを有する式　$Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$の水和アルミノケイ酸ナトリウム
ＮａＳＫＳ－６：　式　δ－$Na_2Si_2O_5$の結晶性層状シリケート
カーボネート：　粒径２００μｍ～９００μｍを有する無水炭酸ナトリウム
ビカーボネート：　４００μｍ～１２００μｍの粒径分布を有する無水重炭酸ナトリウム
シリケート：　無定形ケイ酸ナトリウム（SiO_2：Na_2O比２．０）
硫酸ナトリウム：　無水硫酸ナトリウム
ＭＡ／ＡＡ：　マレイン酸／アクリル酸１：４の共重合体、平均分子量約７０，０００
ＣＭＣ：　カルボキシメチルセルロースナトリウム
プロテアーゼ：　ノボ・インダストリーズＡ／Ｓによって商品名サビナーゼで販売されている活性４ＫＮＰＵ／ｇのタンパク分解酵素
セルラーゼ：　ノボ・インダストリーズＡ／Ｓによって商品名ケアザイムで販売されている活性１０００ＣＥＶＵ／ｇのセルロース分解酵素
アミラーゼ：　ノボ・インダストリーズＡ／Ｓによって商品名ターマミル６０Ｔで販売されている活性６０ＫＮＵ／ｇのデンプン分解酵素
リパーゼ：　ノボ・インダストリーズＡ／Ｓによって商品名リポラーゼで販売されている活性１００ｋＬＵ／ｇの脂質分解酵素
ＰＢ４：　公称式　$NaBO_2 \cdot 3H_2O \cdot H_2O_2$の過ホウ酸ナトリウム４水和物
ＰＢ１：　公称式　$NaBO_2 \cdot H_2O_2$の無水過ホウ酸ナトリウム漂白剤
ペルカーボネート：　公称式　$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$の過炭酸ナトリウム
ＮａＤＣＣ：　ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム
ＮＯＢＳ：　ナトリウム塩の形のノナノイルオキシベンゼンスルホネート
ＴＡＥＤ：　テトラアセチルエチレンジアミン
ＤＴＰＭＰ：　モンサントによって商品名デクエスト２０６０で市販されているジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホネート）
光活性化漂白剤：　デキストリン可溶性重合体にカプセル化されたスルホン化亜鉛フタロシアニン
増白剤１：　４，４′－ビス（２－スルホスチリル）ビフェニル二ナトリウム
増白剤２：　４，４′－ビス（２－アニリノ－６－モルホリノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）アミノ）スチルベン－２：２′－ジスルホン酸二ナトリウム
ＨＥＤＰ：　１，１－ヒドロキシエタンジホスホン酸
ＳＲＰ１：　オキシエチレンオキシおよびテレフタロイル主鎖を有するスルホベンゾイル末端キャップ化エステル

シリコーン消泡剤：　制泡剤対分散剤の比率１０：１から１００：１を有する分散剤としてシロキサン－オキシアルキレン共重合体と共のポリジメチルシロキサン制泡剤
ＤＴＰＡ：　ジエチレントリアミン五酢酸
下記の実施例においては、すべての量は組成物の重量％として引用する。下記の実施例は、本発明を例示するものであるが、範囲を限定するかさもなければ規定することを意味しない。ここで使用するすべての部、％、および比率は、特に断らない限り、重量％として表現する。

実施例１

本発明に係る下記の洗濯洗剤組成物Ａ～Ｄを調製する。

	A	B	C	D
ＭＢＡＥ0.5 Ｓ（平均合計炭素=16.5）	22	16.5	11	5.5
Ｃ４５ＡＳとＣ４５Ｅ１ＳとＬＡＳとC16ＳＡＳとC14～17ＮａＰＳとC14～18ＭＥＳとの組み合わせ	0	5.5	11	16.5
Ｃ２３Ｅ６．５	1.5	1.5	1.5	1.5
ゼオライトＡ	27.8	27.8	27.8	27.8
ＰＡＡ	2.3	2.3	2.3	2.3
カーボネート	27.3	27.3	27.3	27.3
シリケート	0.6	0.6	0.6	0.6
ペルボレート	1.0	1.0	1.0	1.0
プロテアーゼ	0.3	0.3	0.3	0.3
ケアザイム	0.3	0.3	0.3	0.3
ＳＲＰ	0.4	0.4	0.4	0.4
増白剤	0.2	0.2	0.2	0.2
ＰＥＧ	1.6	1.6	1.6	1.6
サルフェート	5.5	5.5	5.5	5.5
シリコーン消泡剤	0.42	0.42	0.42	0.42
水分および微量成分	残　部			
密度（ｇ／リットル）	663	663	663	663

実施例２

本発明に係る下記の洗濯洗剤組成物Ｅ～Ｆを調製する。

	E	F	G	H	I
ＭＢＡＥ0.5 Ｓ（平均合計炭素=16.5）	14.8	16.4	12.3	8.2	4.1
Ｃ４５ＡＳとＣ４５Ｅ１ＳとＬＡＳとC16ＳＡＳとC14～17ＮａＰＳとC14～18ＭＥＳとの組み合わせ	0	0	4.1	8.2	12.3
ＴＦＡＡ	1.6	0	0	0	0
Ｃ２４Ｅ３	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
ゼオライトＡ	15	15	15	15	15
ＮａＳＫＳ－６	11	11	11	11	11
サイトレート	3	3	3	3	3
ＭＡ／ＡＡ	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
ＨＥＤＰ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カーボネート	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
ペルカーボネート	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7
ＴＡＥＤ	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
プロテアーゼ	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
リパーゼ	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
ケアザイム	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
アミラーゼ	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
ＳＲＰ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
増白剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
サルフェート	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
シリコーン消泡剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
水分および微量成分	残　部				
密度（ｇ／リットル）	850	850		850	850

実施例３

本発明に係る下記の洗濯洗剤組成物Ｊ～Ｏを調製する。

	J	K	L	M	N	O
ＭＢＡＥ0.5Ｓ（平均合計炭素=16.5）	32	32	24	16	16	8
Ｃ45ＡＳとＣ45Ｅ１ＳとＬＡＳと Ｃ16ＳＡＳとＣ14～17ＮａＰＳと Ｃ14～18ＭＥＳとの組み合わせ	0	0	8	16	16	24
Ｃ２３Ｅ６．５	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
ＱＡＳ	-	0.5	-	-	0.5	-
ゼオライトＡ	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ポリカルボキシレート	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
カーボネート	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
シリケート	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
ペルボレート	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
ＮＯＢＳ	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
プロテアーゼ	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
ＳＲＰ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
増白剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ＰＥＧ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
サルフェート	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
シリコーン消泡剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水分および微量成分	残部					
密度（ｇ／リットル）	810	810	810	810	810	810

実施例４

本発明に係る下記の洗濯洗剤組成物Ｏ～Ｒを調製する。

	O	P	Q	R
ＭＢＡＥ0.5 Ｓ（平均合計炭素=16.5）	22	16.5	11	5.5
Ｃ４５ＡＳとＣ４５Ｅ１ＳとＬＡＳとＣ16ＳＡＳとC14～17ＮａＰＳとC14～18ＭＥＳとの組み合わせ	0	5.5	11	16.5
Ｃ２３Ｅ６．５	1.2	1.2	1.2	1.2
ＳＴＰＰ	35.0	35.0	35.0	35.0
カーボネート	19.0	19.0	19.0	19.0
ゼオライトＡ	16.0	16.0	16.0	16.0
シリケート	2.0	2.0	2.0	2.0
ＣＭＣ	0.3	0.3	0.3	0.3
プロテアーゼ	1.4	1.4	1.4	1.4
リポラーゼ	0.12	0.12	0.12	0.12
ＳＲＰ	0.3	0.3	0.3	0.3
増白剤	0.2	0.2	0.2	0.2
水分および微量成分	残部			

実施例５

本発明に係る下記の液体洗濯洗剤組成物ＡＡ～ＤＤを調製する。

	AA	BB	CC	DD
MBAExS（x＝1.8～2.5；アルキル基中の平均合計炭素14.5～15.5）	6.5	11.5	16.5	21.5
C25AExS★Na（x＝1.8～2.5）とC25AS（線状から高2－アルキル）とC14～17NaPSとC12～16SASとC181，4－ジサルフェートとC11.3LASとC12～16MESとの組み合わせ	15	10	5	0
LMFAA	2.5～3.5	2.5～3.5	2.5～3.5	2.5～3.5
C23E9	0.6～2	0.6～2	0.6～2	0.6～2
APA	0～0.5	0～0.5	0～0.5	0～0.5
クエン酸	3.0	3.0	3.0	3.0
脂肪酸（TPKまたはC12／14）	2.0	2.0	2.0	2.0
エタノール	3.4	3.4	3.4	3.4
プロパンジオール	6.4	6.4	6.4	6.4
モノエタノールアミン	1.0	1.0	1.0	1.0
NaOH	3.0	3.0	3.0	3.0
トルエンスルホン酸Na	2.3	2.3	2.3	2.3
ギ酸Na	0.1	0.1	0.1	0.1
ホウ砂	2～2.5	2～2.5	2～2.5	2～2.5

プロテアーゼ	0.9	0.9	0.9	0.9
リパーゼ	0.04～0.08	0.04～0.08	0.04～0.08	0.04～0.08
アミラーゼ	0.15	0.15	0.15	0.15
セルラーゼ	0.05	0.05	0.05	0.05
エトキシ化ＴＥＰＡ	1.2	1.2	1.2	1.2
ＳＲＰ２	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2
増白剤３	0.15	0.15	0.15	0.15
シリコーン消泡剤	0.12	0.12	0.12	0.12
ヒュームドシリカ	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
香料	0.3	0.3	0.3	0.3
染料	0.0013	0.00123	0.0013	0.0013
水分／微量成分	残 部	残 部	残 部	残 部
製品ｐＨ（DI水中10%）	7.7	7.7	7.7	7.7

実施例６

本発明に係る下記の液体洗濯洗剤組成物ＥＥ～ＩＩを調製する。

	ＥＥ	ＦＦ	ＧＧ	ＨＨ	ＩＩ
ＭＢＡＥｘＳ（ｘ＝1.8 ～2.5;アルキル基中の平均合計炭素14.5～15.5）	2	6.25	10.5	14.75	19
Ｃ２５ＡＥｘＳ★Ｎａ（ｘ＝1.8 ～2.5）とＣ２５ＡＳ（線状から高２－アルキル）とC14～17ＮａＰＳとC12～16ＳＡＳとC181，４－ジサルフェートとC11.3ＬＡＳとC12～16ＭＥＳとの組み合わせ	17	12.75	8.5	4.25	0
ＬＭＦＡＡ	3.5～5.5	3.5～5.5	3.5～5.5	3.5～5.5	3.5～5.5
Ｃ２３Ｅ９	4～6	4～6	4～6	4～6	4～6
ＡＰＡ	0～1.5	0～1.5	0～1.5	0～1.5	0～1.5
クエン酸	1	1	1	1	1
脂肪酸（ＴＰＫまたはC12／14）	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
脂肪酸（ナタネ）	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
エタノール	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
プロパンジオール	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
モノエタノールアミン	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ＮａＯＨ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
トルエンスルホン酸Na	0～2	0～2	0～2	0～2	0～2

ボレート(イオン形)	2～2.5	2～2.5	2～2.5	2～2.5	2～2.5
ＣａＣｌ２	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
プロテアーゼ	0.48～0.6	0.48～0.6	0.48～0.6	0.48～0.6	0.48～0.6
リパーゼ	0.06-0.14	0.06-0.14	0.06-0.14	0.06-0.14	0.06-0.14
アミラーゼ	0.06-0.14	0.06-0.14	0.06-0.14	0.06-0.14	0.06-0.14
セルラーゼ	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
エトキシ化ＴＥＰＡ	0.2～0.7	0.2～0.7	0.2～0.7	0.2～0.7	0.2～0.7
ＳＲＰ３	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2
増白剤４	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
シリコーン消泡剤	0.2～0.25	0.2～0.25	0.2～0.25	0.2～0.25	0.2～0.25
イソフォール１６	0～2	0～2	0～2	0～2	0～2
ヒュームドシリカ	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
染料	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
水分／微量成分	残 部	残 部	残 部	残 部	残 部
製品ｐＨ（DI水中10%）	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6

実施例７

分枝エトキシ化界面活性剤を前記のように適当な分枝アルコールをエチレンオキシドと反応させた後、硫酸化することによって生成させる。分枝アルコールは、適当な触媒への暴露によって分子転位されている線状オレフィン（αおよび／または内部オレフィン）から生成させる。追加の炭素をこの転位において付加しないが、出発オレフィンは、アルキル主鎖に沿って１個以上のアルキル分枝を今や含有するように異性化する。オレフィン部分がこの分子転位全体にわたってそのままである時には、α－CH_2ＯＨ基は、次いで、ヒドロホルミル化化学によって付加する。下記のシェル・リサーチ実験試験アルコール試料をエトキシ化し（平均エトキシ化２）、次いで、硫酸化する。

製造される分枝アルコールの^{13}Ｃ－ＮＭＲ結果

合計炭素数	16	17	18
分子当たりの平均分枝数	2.0	1.7	2.1
ヒドロキシル炭素と比較しての平均分枝位置			
Ｃ４以上における％	56%	55%	52%
Ｃ３における％	26%	21%	25%
Ｃ２における％	18%	24%	23%
分枝の種類			
プロピル以上の％	31%	35%	30%
エチル％	12%	10%	12%
メチル％	57%	55%	58%

以下に示すような洗濯プロトタイプ処方物の溶液を調製する。

洗浄液中の成分ｐｐｍ

	A	B	C	D	E
C11.9アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	92	-	-	-	-
C14～15硫酸のナトリウム塩	110	212	106	106	106
C14～15エトキシ硫酸のナトリウム塩	10	-	-	-	-
ネオドール２３－６．５	15	15	15	15	15
C16分枝エトキシレート（Ｅ２）硫酸のナトリウム塩	50	-	106	-	-
C17分枝エトキシレート（Ｅ２）硫酸のナトリウム塩	50	50	-	106	-
C18分枝エトキシレート（Ｅ２）硫酸のナトリウム塩	-	50	-	-	106
ゼオライトＡ	271	271	271	271	271
炭酸ナトリウム	50	50	50	50	50
硫酸ナトリウム	52	52	52	52	52
過ホウ酸ナトリウム	10	10	10	10	10
ポリアクリル酸（分子量４５００）	22	22	22	22	22
ポリエチレングリコール（分子量４６００）	9	9	9	9	9
ケイ酸ナトリウム	6	6	6	6	6

実施例８

以下に示すような洗濯プロトタイプ処方物の溶液を調製する。

洗浄液中の成分ｐｐｍ

	F	G	H
C11.9アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	144	144	144
C14～15硫酸のナトリウム塩	24	24	24
C14～15エトキシ硫酸のナトリウム塩	9	9	9
ネオドール２３－６．５	15	15	15
C16分枝エトキシレート（Ｅ２）硫酸のナトリウム塩	73	-	-
C17分枝エトキシレート（Ｅ２）硫酸のナトリウム塩	-	73	-
C18分枝エトキシレート（Ｅ２）硫酸のナトリウム塩	-	-	73
ゼオライトＡ	260	260	260
炭酸ナトリウム	193	193	193
硫酸ナトリウム	52	52	52
過ホウ酸ナトリウム	10	10	10
ポリアクリル酸（分子量４５００）	22	22	22
ポリエチレングリコール（分子量４６００）	9	9	9
ケイ酸ナトリウム	6	6	6

非水性担体媒体を含むヘビーデューティー液体洗剤組成物、特に布帛洗濯に設計されるものの調製は、以下により詳細に開示する方法で行うことができる。別法においては、このような非水性組成物は、米国特許第４，７５３，５７０号明細書、第４，７６７，５５８号明細書、第４，７７２，４１３号明細書、第４，８８９，６５２号明細書、第４，８９２，６７３号明細書、英国特許第２，１５８，８３８号明細書、英国特許第２，１９５，１２５号明細書、英国特許第２，１９５，６４９号明細書、米国特許第４，９８８，４６２号明細書、米国特許第５，２６６，２３３号明細書、ＥＰ－Ａ第２２５，６５４号明細書（１９８７年６月１６日）、ＥＰ－Ａ第５１０，７６２号明細書（１９９２年１０月２８日）、ＥＰ－Ａ第５４０，０８９号明細書（１９９３年５月５日）、ＥＰ－Ａ第５４０，０９０号明細書（１９９３年５月５日）、米国特許第４，６１５，８２０号明細書、ＥＰ－Ａ第５６５，０１７号明細書（１９９３年１０月１３日）、ＥＰ－Ａ第０３０，０９６号明細書（１９８１年６月１０日）（ここに参考文献として編入）の開示に従って調製できる。このような組成物は、そこに安定に懸濁された各種の粒状洗剤成分（前記のような漂白剤を含めて）を含有できる。このような非水性組成物は、このように以下により詳細に記載され且つ引用文献に記載のような液相および場合によってであるが好ましくは固相を含む。アルコキシ化ジ陰イオンエステルクリーニング剤は、他の洗濯洗剤組成物の調製の場合に前記の量および方法で組成物に配合する。

液相

液相は、一般に、本発明の洗剤組成物の約３５～９９重量％を占めるであろう。より好ましくは、液相は、組成物の約５０～９５重量％を占めるであろう。最も好ましくは、液相

は、本組成物の約４５～７５重量％を占めるであろう。本発明の洗剤組成物の液相は、本質上、或る種の非水性液体希釈剤と組み合わされた比較的高濃度の或る種の陰イオン界面活性剤を含有する。

（Ａ）必須の陰イオン界面活性剤

非水性液相の必須成分として本質上利用する陰イオン界面活性剤は、アルキル基が直鎖または分枝鎖配置に約１０～１６個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩から選ばれるものである〔米国特許第２，２２０，０９９号明細書および第２，４７７，３８３号明細書（ここに参考文献として編入）参照〕。アルキル基中の炭素原子の平均数が約１１～１４である線状直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよび線状直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム（ＬＡＳ）が、特に好ましい。C_{11}～C_{14}ＬＡＳナトリウムが、特に好ましい。

アルキルベンゼンスルホネート陰イオン界面活性剤は、非水性相の第二必須成分を構成する非水性液体希釈剤に溶解するであろう。好適な相安定性および許容可能なレオロジーに必要とされる構造化液相を調製するために、アルキルベンゼンスルホネート陰イオン界面活性剤は、一般に、液相の約３０～６５重量％程度で存在する。より好ましくは、アルキルベンゼンスルホネート陰イオン界面活性剤は、本組成物の非水性液相の約３５～５０重量％を占めるであろう。これらの濃度のこの陰イオン界面活性剤の利用は、全組成物中の陰イオン界面活性剤濃度約１５～６０重量％、より好ましくは約２０～４０重量％（組成物の重量％）に対応する。

（Ｂ）非水性液体希釈剤

洗剤組成物の液相を調製するために、前記アルキルベンゼンスルホネート陰イオン界面活性剤は、２つの必須成分を含有する非水性液体希釈剤と合わせる。これらの２成分は、液体アルコールアルコキシレート物質および非水性低極性有機溶媒である。

（ｉ）アルコールアルコキシレート

本組成物を調製するのに使用する液体希釈剤の１つの必須成分は、アルコキシ化脂肪アルコール物質からなる。このような物質は、それら自体非イオン界面活性剤でもある。このような物質は、一般式

$R^1(OC_mH_{2m})_nOH$

（式中、R^1はC_8～C_{16}アルキル基であり、ｍは２～４であり、ｎは約２～１２である）

に対応する。好ましくは、R^1は、第一級または第二級であってもよく、約９～１５個の炭素原子、より好ましくは約１０～１４個の炭素原子を有するアルキル基である。好ましくはまた、アルコキシ化脂肪アルコールは、１分子当たり約２～１２個のエチレンオキシド部分、より好ましくは１分子当たり約３～１０個のエチレンオキシド部分を含有するエトキシ化物質であろう。

液体希釈剤のアルコキシ化脂肪アルコール成分は、しばしば、親水性親油性バランス（ＨＬＢ）約３～１７を有するであろう。より好ましくは、この物質のＨＬＢは、約６～１５、最も好ましくは約８～１５であろう。

本組成物で非水性液体希釈剤の必須成分の１つとして有用な脂肪アルコールアルコキシレートの例としては、炭素数１２～１５のアルコールから生成し且つエチレンオキシド約７モルを含有するものが挙げられるであろう。このような物質は、シェル・ケミカル・カンパニーによって商品名ネオドール（Neodol）２５－７およびネオドール２３－６．５で市販されている。他の有用なネオドールとしては、ネオドール１－５、エチレンオキシド約５モルを有するアルキル鎖中に平均１１個の炭素原子を有するエトキシ化脂肪アルコール；ネオドール２３－９、エチレンオキシド約９モルを有するエトキシ化第一級C_{12}～C_{13}アルコールおよびネオドール９１－１０、エチレンオキシド約１０モルを有するエトキシ化C_9～C_{11}第一級アルコールが挙げられる。この種のアルコールエトキシレートは、シェル・ケミカル・カンパニーによってドバノール（Dobanol)の商品名でも市販されている。ドバノール９１－５はエチレンオキシド平均５モルを有するエトキシ化C_9～C_{11}脂肪アルコールであり且つドバノール２５－７は脂肪アルコール１モル当たりエチレンオキシ

ド平均７モルを有するエトキシ化C_{12}～C_{15}脂肪アルコールである。
好適なエトキシ化アルコールの他の例としては、タージトール（Tergitol）１５－Ｓ－７およびタージトール１５－Ｓ－９が挙げられ、それらの両方ともユニオン・カーバイド・コーポレーションによって市販されている線状第二級アルコールエトキシレートである。前者はC_{11}～C_{15}線状第二級アルカノールとエチレンオキシド７モルとの混合エトキシ化生成物であり且つ後者はエチレンオキシド９モルが反応されている以外は同様の生成物である。
本組成物で有用な他の種類のアルコールエトキシレートは、高級脂肪アルコールの同様のエチレンオキシド縮合物であるネオドール４５－１１（高級脂肪アルコールは１４～１５個の炭素原子を有し且つ１モル当たりのエチレンオキシド基の数は約１１である）などの高分子量非イオン界面活性剤である。このような生成物も、シェル・ケミカル・カンパニーによって市販されている。
本発明の非水性組成物の液体希釈剤の一部分として必須に利用するアルコールアルコキシレート成分は、一般に、液相組成物の約１～６０重量％程度存在するであろう。より好ましくは、アルコールアルコキシレート成分は、液相の約５～４０重量％を占めるであろう。最も好ましくは、必須に利用するアルコールアルコキシレート成分は、洗剤組成物液相の約５～３０重量％を占めるであろう。液相中のこれらの濃度のアルコールアルコキシレートの利用は、全組成物中のアルコールアルコキシレート濃度約１～６０重量％、より好ましくは約２～４０重量％、最も好ましくは約５～２５重量％（組成物の重量％）に対応する。

（ii）非水性低極性有機溶媒

本発明の洗剤組成物の液相の一部分を構成する液体希釈剤の第二の必須成分は、１種以上の非水性低極性有機溶媒からなる。「溶媒」なる用語は、組成物の液相の非界面活性担体または希釈剤部分を意味するようにここで使用される。本組成物の必須成分および／または任意成分の若干は、実際に、「溶媒」含有液相に溶解してもよいが、他の成分は、「溶媒」含有液相内に分散された粒状物質として存在するであろう。このように、「溶媒」なる用語は、溶媒物質が添加される洗剤組成物成分のすべてを実際に溶解することができることを必要とすることを意味しない。
本発明の溶媒として使用する非水性有機物質は、低極性の液体であるものである。本発明の目的で、「低極性」液体は、本組成物で使用する好ましい種類の粒状物質の１つ、即ち、過酸素漂白剤、過ホウ酸ナトリウムまたは過炭酸ナトリウムを溶解する傾向をほとんど有していない（もしあったとしても）ものである。このように、エタノールなどの比較的極性の溶媒は、利用すべきではない。本発明の非水性液体洗剤組成物で有用な好適な種類の低極性溶媒としては、非vic-C_4～C_8アルキレングリコール、アルキレングリコールモノ低級アルキルエーテル、低分子量ポリエチレングリコール、低分子量メチルエステルおよびアミドなどが挙げられる。
本組成物で使用するのに好ましい別の種類の非水性低極性溶媒は、非vic-C_4～C_8分枝または直鎖アルキレングリコールからなる。この種の物質としては、ヘキシレングリコール（４－メチル－２，４－ペンタンジオール）、１，６－ヘキサンジオール、１，３－ブチレングリコールおよび１，４－ブチレングリコールが挙げられる。ヘキシレングリコールが、最も好ましい。
ここで使用するのに好ましい別の種類の非水性低極性溶媒は、モノ－、ジ－、トリ－、またはテトラ－C_2～C_3アルキレングリコールモノC_2～C_6アルキルエーテルからなる。このような化合物の特定例としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノブチルエーテルが挙げられる。ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノブチルエーテルが、特に好ましい。この種の化合物は、商品名ダウアノール（Dowanol)、カルビトール（Carbitol）およびセロソルブ（Cellosolve）で市販されている。
ここで有用な別の好ましい種類の非水性低極性有機溶媒は、低分子量ポリエチレングリコ

ール（ＰＥＧ）からなる。このような物質は、分子量少なくとも約１５０を有するものである。分子量約２００～６００のＰＥＧが、最も好ましい。
なお別の好ましい種類の無極性非水性溶媒は、低分子量メチルエステルからなる。このような物質は、一般式　$R^1-C(O)-OCH_3$（式中、R^1は１～約１８である）のものである。好適な低分子量メチルエステルの例としては、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、オクタン酸メチルおよびドデカン酸メチルが挙げられる。
使用する１種以上の非水性低極性有機溶媒は、勿論、本発明の液体洗剤組成物で使用する他の組成物成分、例えば、漂白剤および／または活性化剤と相容性であるべきであり且つ非反応性であるべきである。このような溶媒成分は、一般に、液相の約１～７０重量％の量で利用されるであろう。より好ましくは、非水性低極性有機溶媒は、液相の約１０～６０重量％、最も好ましくは組成物の液相の約２０～５０重量％を占めるであろう。液相中のこれらの濃度のこの有機溶媒の利用は、全組成物中の溶媒濃度約１～５０重量％、より好ましくは約５～４０重量％、最も好ましくは約１０～３０重量％（組成物の重量％）に対応する。
（iii）アルコールアルコキシレート対溶媒の比率
液体希釈剤内のアルコールアルコキシレート対有機溶媒の比率は、結局調製する洗剤組成物のレオロジー性を変化するように使用できる。一般に、アルコールアルコキシレート対有機溶媒の重量比は、約５０：１から１：５０であろう。より好ましくは、この比率は、約３：１から１：３であろう。
（iv）液体希釈剤濃度
アルキルベンゼンスルホネート陰イオン界面活性剤混合物の濃度と同様に、本発明の非水性液相中の合計液体希釈剤の量は、他の組成物成分の種類および量により且つ所望の組成物の性質により決定されるであろう。一般に、液体希釈剤は、本組成物の非水性液相の約３５～７０重量％を占めるであろう。より好ましくは、液体希釈剤は、非水性液相の約５０～６５重量％を占めるであろう。これは、全組成物中の非水性液体希釈剤濃度約１５～７０重量％、より好ましくは約２０～５０重量％（組成物の重量％）に対応する。
固相
本発明の非水性洗剤組成物は、液相に分散され且つ懸濁される固相の約１～６５重量％、より好ましくは約５～５０重量％の粒状物質も必須に含む。一般に、このような粒状物質は、大きさが約０．１～１５００μｍであろう。より好ましくは、このような物質は、大きさが約５～２００μｍであろう。
ここで利用する粒状物質は、粒状形で組成物の非水性液相に実質上不溶性である１種以上の洗剤組成物成分からなることができる。利用できる粒状物質の種類は、次の通り詳細に記載する。
組成物調製および用途
本発明の非水性液体洗剤組成物は、必須成分および任意成分を好都合な順序で合わせ、得られた成分組み合わせを混合し、例えば、攪拌して本発明の相安定な組成物を調製することによって製造できる。このような組成物を製造するための典型的な方法においては、必須成分および或る好ましい任意成分は、特定の順序で或る条件下で合わせるであろう。
このような典型的な製法の第一工程においては、アルキルベンゼンスルホネート陰イオン界面活性剤と非水性希釈剤の２つの必須成分との混合物は、これらの物質の組み合わせを約３０℃～１００℃の温度に加熱することによって調製する。
第二プロセス工程においては、前記のように調製した加熱混合物は、約４０℃～１００℃の温度で剪断攪拌下に約２分～２０時間維持する。場合によって、真空は、この時点で混合物に適用できる。この第二プロセス工程は、陰イオン界面活性剤を非水性液相に完全に溶解するのに役立つ。
第三プロセス工程においては、物質のこの液相組み合わせは、約０℃～３５℃の温度に冷却する。この冷却工程は、本発明の洗剤組成物の粒状物質が添加でき且つ分散できる構造化界面活性剤含有液体ベースを調製するのに役立つ。
粒状物質は、第四プロセス工程において粒状物質を剪断攪拌の条件下に維持される液体ベ

ースと合わせることによって加える。１種より多い粒状物質を加えるべきである時には、或る添加順序を遵守することが好ましい。例えば、剪断攪拌を維持しながら、固体粒状形の任意界面活性剤の本質上すべては、大きさが約０．２～１，０００μｍの粒子の形で添加できる。任意界面活性剤粒子の添加後、有機ビルダー、例えば、サイトレートおよび／または脂肪酸、および／またはアルカリ度源、例えば、炭酸ナトリウムの実質上すべての粒子は、組成物成分のこの混合物を剪断攪拌下に維持し続けながら添加できる。次いで、他の固体形の任意成分は、組成物にこの時点で添加できる。混合物の攪拌は、続け、必要ならば、この時点で増大して液相内の不溶性固相粒状物の均一な分散液を調製できる。

前記固体物質の若干またはすべてをこの攪拌混合物に加えた後、漂白剤の粒子は、再度混合物を剪断攪拌下に維持しながら、組成物に添加できる。漂白剤物質を最後に加えることにより、または他の成分のすべてまたは大部分を加えた後、特にアルカリ度源粒子を加えた後に、漂白剤に望ましい安定性上の利益は、実現できる。酵素プリルを配合するならば、好ましくは、非水性液体マトリックスに最後に加える。

最終プロセス工程として、粒状物質のすべての添加後、混合物の攪拌は、必要な粘度および相安定性特性を有する組成物を調製するのに十分な時間続ける。しばしば、このことは、約１～３０分間の攪拌を包含するであろう。

前記組成物の製法の変形として、固体成分の１種以上は、液体成分の１種以上の少ない部分と予備混合された粒子のスラリーとして攪拌混合物に添加してもよい。このように、小部分のアルコールアルコキシレートおよび／または非水性低極性溶媒と有機ビルダー物質の粒子および／または無機アルカリ度源の粒子および／または漂白活性化剤の粒子とのプレミックスは、別個に調製し、スラリーとして組成物成分の攪拌混合物に加えてもよい。このようなスラリープレミックスの添加は、それ自体類似の方法で調製されるプレミックススラリーの一部分であってもよい漂白剤および／または酵素粒子の添加に先行すべきである。

前記のように調製される本発明の組成物は、布帛の洗濯および漂白で使用するための水性洗浄液を調製するために使用できる。一般に、有効量のこのような組成物は、水に加え、好ましくは通常の布帛洗濯自動洗濯機中で水に加えて、このような水性洗濯／漂白液を調製する。次いで、そのように調製された水性洗浄／漂白液は、それで洗濯し且つ漂白すべき布帛と、好ましくは攪拌下に、接触する。

水に加えて水性洗濯／漂白液を調製する有効量の本発明の液体洗剤組成物は、水溶液で組成物約５００～７，０００ｐｐｍを構成するのに十分な量を占めることができる。より好ましくは、本発明の洗剤組成物約８００～３，０００ｐｐｍは、水性洗浄／漂白液で与えられるであろう。

実施例９

表Ｉに示すような組成を有する漂白剤含有非水性液体洗濯洗剤の非限定例は、調製する。

表Ｉ

成分	重量%	範囲（重量%）
液相		
C_{12}直鎖アルキルベンゼンスルホン酸Ｎａ(LAS)	25.3	18～35
$MBAE_2S_{16.5}$	2.0	1～10
$C_{12\sim14}$ＥＯ５アルコールエトキシレート	13.6	10～20
ヘキシレングリコール	27.3	20～30
香料	0.4	0～1.0
固体		
プロテアーゼ酵素	0.4	0～1.0
無水クエン酸三ナトリウム	4.3	3～6
過ホウ酸ナトリウム	3.4	2～7
ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム（ＮＯＢＳ）	8.0	2～12
炭酸ナトリウム	13.9	5～20
ジエチルトリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）	0.9	0～1.5
増白剤	0.4	0～0.6
抑泡剤	0.1	0～0.3
微量成分	残部	残部

得られた組成物は、通常の布帛洗濯操作で使用する時に優秀なしみ抜きおよび汚れ除去性能を与える安定な無水ヘビーデューティー液体洗濯洗剤である。

下記の実施例は、手皿洗い液体に関して本発明を更に例示する。

実施例１０

成分	%（重量）	範囲（重量%）
$MBAE_2S_{16.5}$	2.0	0.15 ～15
$C_{12\sim13}$アルキル硫酸アンモニウム	7.0	2～35
C_{12}～C_{14}エトキシ（1）サルフェート	20.5	5～35
ココナツアミンオキシド	2.6	2～5
ベタイン／テトロニック７０４®★★	0.87 ～0.10	0～2 （最大）
アルコールエトキシレート$C_{9\sim11}E_9$	5.0	2～10
キシレンスルホン酸アンモニウム	4.0	1～6
エタノール	4.0	0～7
クエン酸アンモニウム	0.06	0～1.0
塩化マグネシウム	3.3	0～4.0
塩化カルシウム	2.5	0～4.0
硫酸アンモニウム	0.08	0～4.0
過酸化水素	200ppm	10～300ppm
香料	0.18	0～0.5
マキサターゼ®プロテアーゼ	0.50	0～1.0
水および微量成分	残部	残部

★★ココアルキルベタイン

下記の実施例は、粒状ホスフェート含有自動皿洗い洗剤に関して本発明を更に例示する。

実施例１１

活性物質の重量%

成分	A	B
ＳＴＰＰ（無水）[1]	31	26
$MBAE_2S_{16.5}$	1	1
炭酸ナトリウム	22	32
シリケート（SiO_2%として）	9	7
界面活性剤（非イオン界面活性剤）	3	1.5
ＮａＤＣＣ漂白剤[2]	2	-
過ホウ酸ナトリウム	-	5
ＴＡＥＤ	-	1.5
サビナーゼ（Ａｕ／ｇ）	-	0.04
ターマミル（Ａｍｕ／ｇ）		425
サルフェート	25	25
香料／微量成分	残部(100% とする)	

[1] トリポリリン酸ナトリウム

[2] ジクロロシアヌル酸ナトリウム

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/032,035
(32)優先日 平成8年11月26日(1996.11.26)
(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ダニエル、ステッドマン、コナー
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、セイジメドー、ドライブ、９２１７
(72)発明者 トーマス、アンソニー、クライプ
アメリカ合衆国オハイオ州、ラブランド、スリー、チムニーズ、レイン、５９９
(72)発明者 フィリップ、カイル、ビンソン
アメリカ合衆国オハイオ州、フェアーフィールド、ウインダミアー、レイン、５８０３
(72)発明者 ケネス、ウイリアム、ウィルマン
アメリカ合衆国オハイオ州、フェアーフィールド、ウイリアムズバーグ、ウェイ、５６０３
(72)発明者 ジェームズ、チャールズ、ティー．アール．バーケット―セント、ローレント
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ギデオン、レイン、１１４７７

合議体
審判長 原 健司
審判官 鈴木 紀子
審判官 天野 宏樹

(56)参考文献 特表２０００－５０３７００（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C11D1/29,C07C305/04,305/10,B01F17/02,17/18,17/42