

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-187491

(P2005-187491A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int. Cl.⁷

C 1 1 D 17/08

A O 1 N 25/02

A O 1 N 25/30

A O 1 N 31/02

A O 1 N 31/14

F I

C 1 1 D 17/08

A O 1 N 25/02

A O 1 N 25/30

A O 1 N 31/02

A O 1 N 31/14

テーマコード (参考)

4 H O O 3

4 H O 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-426672 (P2003-426672)

(22) 出願日 平成15年12月24日 (2003.12.24)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
〇号

(74) 代理人 100087642

弁理士 古谷 聡

(74) 代理人 100076680

弁理士 溝部 孝彦

(74) 代理人 100091845

弁理士 持田 信二

(74) 代理人 100098408

弁理士 義経 和昌

(72) 発明者 小西 祥博

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 洗浄時や濯ぎ時のぬるつきが改善された抗菌性の液体洗浄剤組成物の提供。

【解決手段】 (a)下記一般式(1)の化合物0.1~10質量%、(b)下記(b1)~(b3)から選ばれる化合物、(c)陰イオン界面活性剤5~50質量%、(d)アミノオキシド型界面活性剤等から選ばれる界面活性剤1~20質量%、並びに水を含む液体洗浄剤組成物。

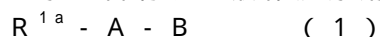
$$R^{1a} - A - B \quad (1) \quad [\text{式中、} R^{1a} \text{は3級炭素等を1つ以上有する炭素数7~10のアルキル基、} A \text{は} - O - \text{等の基、} B \text{はヒドロキシル基を2~10個有する総炭素数3~12の基等の基である。}]$$
 ; (b1)20 の水100 g への溶解度が1 g 以上である、炭素数8~16のアルキル基を有する水溶性カチオン系抗菌性化合物 ; (b2)2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズイミダゾール等から選ばれるもの ; (b3)セドロール等から選ばれるもの

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 下記一般式(1)の化合物を0.1～10質量%、
 (b) 下記(b1)～(b3)から選ばれる化合物、
 (c) 炭素数10～18の炭化水素基を有する陰イオン界面活性剤を5～50質量%、
 (d) 炭素数8～18の炭化水素基を有するアミノオキシド型界面活性剤、両性界面活性剤、及びアルカノールアミド型界面活性剤から選ばれる界面活性剤を1～20質量%、
 並びに水を含む液体洗浄剤組成物。



[式中、 R^{1a} は3級炭素又は4級炭素を1つ以上有する炭素数7～10のアルキル基であり、Aは-O-、-COO-、-CONH-から選ばれる基である。また、Bはヒドロキシ基を2～10個有する総炭素数3～12の基、もしくは $-(R^{1b}O)_a-H$ (ここで R^{1b} は炭素数2又は3のアルキレン基であり、aは平均付加モル数であり、1～5の数を示す)から選ばれる基である。]

(b1) 20における水100gへの溶解度が1g以上である、炭素数8～16のアルキル基を少なくとも1つ有する水溶性カチオン系抗菌性化合物

(b2) 2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズイミダゾール、ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニリド、グルクロン酸クロルヘキシジン、2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及び5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンから選ばれる1又は2以上のもの

(b3) セドロール、ファルネゾール、ゲラニオール、チモール、リモネン、フェニルエチルアルコール、フェノキシエタノール、ベンジルアルコール及びシトラールから選ばれる1又は2以上のもの

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は液体洗浄剤組成物、特に台所まわりや食器や調理器具等の硬質表面の洗浄に適した液体洗浄剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

食器洗い用洗浄剤に洗浄成分と共に抗菌剤を応用する技術は既に知られており(特許文献1～11)、洗浄成分を含む洗浄剤については、アルキルグリセリルエーテルを液体洗浄剤に用いる技術が知られており(特許文献12～14)、ポリオキシアルキレン型非イオン界面活性剤を液体洗浄剤に用いる技術が知られており(特許文献15～19)、ポリヒドロキシ脂肪酸アミドを含む洗浄剤組成物も知られている(特許文献20～23)。

40

【特許文献1】特開2000-26889号公報

【特許文献2】特開2000-26886号公報

【特許文献3】特開2001-254099号公報

【特許文献4】特開2003-113013号公報

【特許文献5】特開2002-53899号公報

【特許文献6】特開2002-322009号公報

【特許文献7】特開2000-96091号公報

【特許文献8】特開平7-188697号公報

【特許文献9】特開平7-197090号公報

【特許文献10】特表2002-511110号公報

50

【特許文献 11】WO 00 / 11956 号公報
 【特許文献 12】特開 2001 - 19993 号公報
 【特許文献 13】特開 2001 - 49291 号公報
 【特許文献 14】特開平 11 - 310792 号公報
 【特許文献 15】特開 2002 - 226887 号公報
 【特許文献 16】特開平 7 - 188697 号公報
 【特許文献 17】特開平 6 - 116587 号公報
 【特許文献 18】特表平 8 - 502540 号公報
 【特許文献 19】特開 2003 - 13092 号公報
 【特許文献 20】特開平 11 - 246890 号公報
 【特許文献 21】特表 2001 - 520265 号公報
 【特許文献 22】特表 2001 - 522930 号公報
 【特許文献 23】特表 2002 - 507239 号公報
 【発明の開示】
 【発明が解決しようとする課題】
 【0003】

近年、界面活性剤の濃度を高めることでコンパクト化した濃縮タイプの液体洗剤が好まれて使用されている。このような濃縮化の傾向があるにもかかわらず、食器洗い用洗剤の使用方法は、以前にも増してスポンジに洗剤を直接塗付して洗浄する方法が一般化してきており、硬質表面に高濃度の界面活性剤が接触しやすくなっている。

【0004】

高濃度の界面活性剤と硬質表面の接触は、硬質表面に付着した油汚れを除去しやすくする一方で、過剰な界面活性剤が、特に濯ぎ時におけるぬるつきの問題を発生させる原因となる。ぬるつきとは、指や掌等の身体と洗浄対象表面との間で感じられるものであり、洗剤がまるで油膜として平滑な被洗浄表面に存在するような感触である。基本的にぬるつきは、濯ぎを充分に行なうこと（通常の濯ぎ時間よりも濯ぎ時間を長くすること）で解消できるが、濯ぎ時のなかなか拭えないぬるつき感は好ましいものではなく、濯ぎ時間の増加による濯ぎ水の浪費にも繋がる。

【0005】

ぬるつきの原因としては、食器洗い用洗剤組成物に通常用いられている陰イオン界面活性剤が考えられる。また、起泡性を改善する目的及び油に対する乳化力を向上させて洗浄力を向上させる目的から、アミノオキシド型界面活性剤、両性界面活性剤、及びアルカノールアミド型界面活性剤等を増泡剤として併用することが行われているが、陰イオン界面活性剤及びこれら増泡剤はコンプレックスを形成することが知られており、このようなコンプレックスが油への乳化力及び起泡力を向上させる一方、洗浄時や濯ぎ時のぬるつきの原因と考えられる。

【0006】

また、液体洗剤に抗菌効果を付与することが行われており、特許文献 1 ~ 11 に記載の技術が開示されているが、陰イオン界面活性剤及び上記増泡剤が併用された濃縮タイプの液体洗剤においては、抗菌効果が低下するという課題がある。これは上記コンプレックス等に抗菌性物質が可溶化され、抗菌作用が発現し難くなっているためと推察される。

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、洗浄時や濯ぎ時のぬるつきを改善し、しかも優れた抗菌効果を有する、食器洗い用に好適な液体洗剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、課題の解決手段として、

- (a) 下記一般式 (1) の化合物を 0.1 ~ 10 質量 %、
- (b) 下記 (b1) ~ (b3) から選ばれる化合物、
- (c) 炭素数 10 ~ 18 の炭化水素基を有する陰イオン界面活性剤を 5 ~ 50 質量 %、

10

20

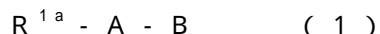
30

40

50

(d) 炭素数 8 ~ 18 の炭化水素基を有するアミノオキシド型界面活性剤、両性界面活性剤、及びアルカノールアミド型界面活性剤から選ばれる界面活性剤を 1 ~ 20 質量%、並びに水を含む液体洗浄剤組成物を提供する。

【0009】



[式中、 R^{1a} は3級炭素又は4級炭素を1つ以上有する炭素数7~10のアルキル基であり、Aは-O-、-COO-、-CONH-から選ばれる基である。また、Bはヒドロキシル基を2~10個有する総炭素数3~12の基、もしくは $-(R^{1b}O)_a-H$ (ここで R^{1b} は炭素数2又は3のアルキレン基であり、aは平均付加モル数であり、1~5の数を示す)から選ばれる基である。]

10

(b1) 20における水100gへの溶解度が1g以上である、炭素数8~16のアルキル基を少なくとも1つ有する水溶性カチオン系抗菌性化合物；

(b2) 2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズイミダゾール、ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニリド、グルクロン酸クロルヘキシジン、2-ブromo-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及び5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンから選ばれる1又は2以上のもの

(b3) セドロール、ファルネゾール、ゲラニオール、チモール、リモネン、フェニルエチルアルコール、フェノキシエタノール、ベンジルアルコール及びシトラールから選ばれる1又は2以上のもの。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明の液体洗浄剤組成物は、食器や調理器具等の洗浄時のぬるつきが抑制されると共に、濯ぎ時にはぬるつきが容易に取り除かれ、更に優れた抗菌効果を発揮できる。

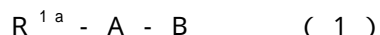
【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

<(a)成分>

本発明の(a)成分は一般式(1)の化合物であり、特定の分岐型アルキル基及び特定の親水基を有する化合物である。

【0012】



[式中、 R^{1a} は3級炭素又は4級炭素を1つ以上有する炭素数7~10のアルキル基であり、Aは-O-、-COO-、-CONH-から選ばれる基である。また、Bはヒドロキシル基を2~10個有する総炭素数3~12、好ましくは3~8の基、もしくは $-(R^{1b}O)_a-H$ (ここで R^{1b} は炭素数2又は3のアルキレン基であり、aは平均付加モル数であり、1~5の数を示す)から選ばれる基である。]

30

R^{1a} は、分岐構造を有するアルキル基であり、好ましくは2-エチルヘキシル基、iso-ノニル基、iso-デシル基、2-エチルヘキサノイル基のカルボニル炭素を除いた残基、iso-ノナノイル基のカルボニル炭素を除いた残基、iso-デカノイル基のカルボニル炭素を除いた基が好ましく、特に2-エチルヘキシル基、又は2-エチルヘキサノイル基のカルボニル炭素を除いた残基が最も好適である。

40

【0013】

Aは R^{1a} とBを連結する基であり、好ましくは-O-である。Bは、具体的には還元糖残基、還元アミノ化糖残基、グリセリンの1つのヒドロキシ基を除いた残基、ポリグリセリン(平均重合度2~4)の1つのヒドロキシ基を除いた残基、及び $-(C_2H_4O)_b-H$ (bは平均付加モル数であり、2~5の数を示す)から選ばれる基である。

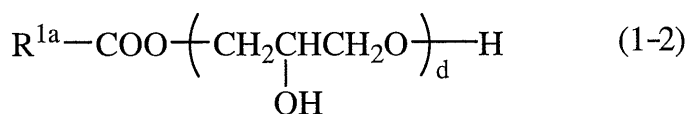
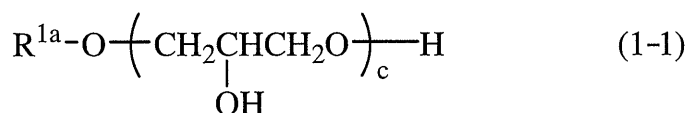
【0014】

一般式(1)の化合物の具体的例としては、下記一般式(1-1)~(1-4)の化合物を挙げることができる。

【0015】

50

【化 1】



10

【0016】

$R^{1a} - (G)_e$ (1-3)

$R^{1a} - (C_2H_4O)_f - H$ (1-4)

[R^{1a} は上記と同一の意味を示す。

c は 1 ~ 4 の数であり、好ましくは 1 である。

d は 1 ~ 4 の数であり、好ましくは 1 である。

G は単糖残基、 e は平均値 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3、特に好ましくは 1 ~ 2 の数を示す。

f は平均値 2 ~ 5 の数を示す。]

一般式 (1-1) の化合物は、2 - エチルヘキサノール、*iso* - ノナノール、*iso* - デカノールとエピハロヒドリンやグリシドール等のエポキシ化合物を、 BF_3 等の酸触媒、又はアルミニウム触媒を用いて反応させて製造する方法が一般的である。

20

【0017】

一般式 (1-1) の化合物としては 2 - エチルヘキシルモノグリセリルエーテルが好ましく、上記した製造法により製造する方法が一般的であり、特開 2001 - 49291 号公報に記載されているように複数の生成物を含む混合物である。

【0018】

具体的には、2 - エチルヘキシルモノグリセリルエーテルとして、エポキシ化合物の 1 位に 2 - エチルヘキサノールが付加した化合物〔化合物 1 ; 3 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 1, 2 - プロパンジオール〕、エポキシ化合物の 2 位に付加した化合物〔化合物 2 ; 2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 1, 3 - プロパンジオール〕を挙げることができる。また、副生成物として、前記化合物 1 又は 2 に、更にエポキシ化合物が付加した多付加化合物 (化合物 3) も挙げることができる。

30

【0019】

2 - エチルヘキシルモノグリセリルエーテルは、化合物 3 の含有量が好ましくは 30 質量 % 以下、より好ましくは 10 質量 % 以下、特に好ましくは 1 質量 % 以下のものが好適である。

【0020】

一般式 (1-2) の化合物は、グリセリンと、好ましくは 2 - エチルヘキサン酸、*iso* - ノナン酸、*iso* - デカン酸 (又はこれらの低級アルキルエステル、酸クロライド) とのエステル化反応 (又はエステル交換反応) で得ることができる。但し、この場合、モノエステル化体、ジエステル化体、トリエステル化体の混合物が得られる。本発明においては、これら混合物中のモノエステル化体の含量が 60 モル % 以上、好ましくは 80 モル % 以上のものを用いる。

40

【0021】

一般式 (1-3) の化合物において、 G は単糖残基であり、炭素数が 3 ~ 6 個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースを挙げることができる。具体的にはアピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、グロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができる。

【0022】

50

本発明では、これらの中でも特に炭素数 5 又は 6 のペントース又はヘキソースが好ましく、中でもグルコースが最も好ましい。G としては上記単糖類が示されるが、製造上これら単糖が 2 ~ 5 個、好ましくは 2 又は 3 個縮合したオリゴ糖を用いても差し支えない。さらには単糖とオリゴ糖が混合したものでよく、この場合には平均縮合度は 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3、特に好ましくは 1 ~ 2 が好適であり、1 ~ 1.5 が最も好ましい。

【0023】

一般式 (1-3) の化合物は、2-エチルヘキサノール、iso-ノナノール、iso-デカノールと上記単糖又はオリゴ糖の還元末端とを、酸触媒を用いてアセタール化反応又はケタール化反応することで容易に合成することができる。

【0024】

一般式 (1-4) の化合物は、2-エチルヘキサノール、iso-ノナノール、又は iso-デカノールとエチレンオキシドをアルコール/アルキレンオキシドのモル比を 1/2 ~ 1/5 で反応させて得られ、未反応アルコールを含む f が 0 ~ 10 程度の化合物の混合物である。特に未反応アルコールを含む f の平均値が 2 ~ 5 である化合物が好適である。なお、平均値は、 H^1 -NMR を用い、 R^{1a} の位のプロトンとオキシエチレン基のプロトンとの積分値で容易に求めることができる。これらは蒸留等の操作を行って、未反応アルコール (f = 0 の化合物) 及び f > 5 以上の化合物を除去したものをを用いても差し支えない。

【0025】

本発明の一般式 (1) の化合物では、未反応アルコール又は脂肪酸の含有量は少ない方が、本発明の効果を得る上で好ましい。一般式 (1) の化合物中の未反応アルコール又は脂肪酸の含有量は、好ましくは 10 質量% 以下、より好ましくは 5 質量% 以下、更に好ましくは 3 質量% 以下、最も好ましくは 1 質量% 以下である。

【0026】

(a) 成分としては、特に一般式 (1-1) の化合物において R^{1a} が 2-エチルヘキシル基であり、c = 1 の化合物、及び一般式 (1-3) の化合物において R^{1a} が 2-エチルヘキシル基であり、G がグルコースである化合物が好ましく、一般式 (1-1) の化合物において R^{1a} が 2-エチルヘキシル基であり、c = 1 の化合物が最も好ましい。

【0027】

< (b) 成分 >

本発明の (b) 成分は、下記 (b1) ~ (b3) から選ばれる化合物であり、これらは抗菌性を有する化合物である。

【0028】

(b1) は、20 における水 100 g への溶解度が 1 g 以上である、炭素数 8 ~ 16 のアルキル基を少なくとも 1 つ有する水溶性カチオン系抗菌性化合物であり、特に下記一般式 (2-1) ~ (2-3) の化合物が好ましい。

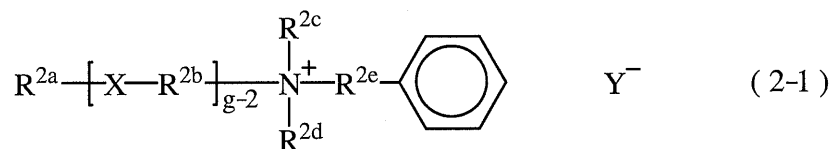
【0029】

10

20

30

【化 2】



10

【0030】

〔式中の各記号の意味は以下のとおり；

R^{2a} 及び R^{3a} は、直鎖又は分岐鎖の炭素数 5 ~ 16、好ましくは炭素数 7 ~ 14 のアルキル基、又はアルケニル基である； 20

R^{2c} 、 R^{2d} は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアルキル基である；

X は、 $-\text{COO}-$ 、 $\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、フェニレン基である；

R^{2b} 、 R^{2e} は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基又は $-(\text{O}-R^{2f})_{g-1}-$ である。ここで R^{2f} はエチレン基又はプロピレン基、好ましくはエチレン基であり、 $g-1$ は 1 ~ 10 の数である；

$R^{4a} \sim R^{4d}$ は、これらの内 2 つ以上は炭素数 8 ~ 12、好ましくは炭素数 8 ~ 10 のアルキル基であり、残りが炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアルキル基である； 30

$g-2$ は、0 又は 1 の数であり、Y は陰イオン基、好ましくはハロゲンイオン、炭素数 1 ~ 3 のアルキル硫酸イオンである。〕

(b2) は、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズイミダゾール、ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニリド、グルクロン酸クロルヘキシジン、2-ブromo-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及び 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンから選ばれる 1 又は 2 以上のものであり、ポリリジンが最も好適である。

【0031】

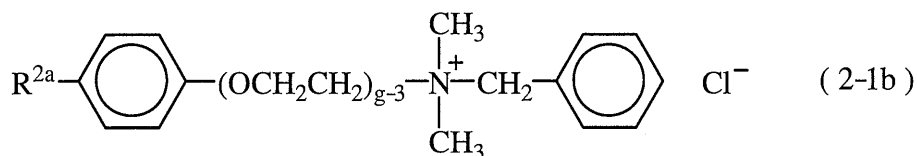
(b3) は、セドロール、ファルネゾール、ゲラニオール、チモール、リモネン、フェニルエチルアルコール、フェノキシエタノール、ベンジルアルコール及びシトラールから選ばれる 1 又は 2 以上のものであり、ゲラニオール、チモール、フェノキシエタノールが好ましく、特にゲラニオールが好適である。 40

【0032】

(b) 成分としては、(b1) 中の一般式 (2-1) の化合物が好ましく、最も好ましい 4 級アンモニウム化合物としては、下記の一般式 (2-1a)、一般式 (2-1b) を挙げることができる。

【0033】

【化 3】



10

【0034】

〔一般式(2-1a)中、 R^{2a} は炭素数12～16のアルキル基を示し、一般式(2-1b)中、 R^{2a} は分岐してもよい炭素数6～12のアルキル基を示し、 $g-3$ は1～5の数を示す。〕

<(c)成分>

本発明の(c)成分は、炭素数10～18の炭化水素基を有する陰イオン界面活性剤であり、好ましい具体例としては炭素数10～15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸又はその塩、炭素数10～16のモノアルキル硫酸エステル塩、炭素数10～16のアルキル基を有し炭素数2又は3のオキシアルキレン基が平均1.0～4.0モル付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、炭素数8～16のオレフィンスルホン酸塩、スルホ脂肪酸(炭素数8～16)低級アルキル(炭素数1～3)エステル塩を挙げることができる。塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、アルカノールアミン塩が挙げられ、特に粘度の点からナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩が好ましい。

20

【0035】

本発明では、特に炭素数10～14のアルキル基を有し、炭素数2又は3のオキシアルキレン基、好ましくはオキシエチレン基が平均1.0～3.0モル、特に好ましくは1.5～3.0モル付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、好ましくはナトリウム塩、カリウム塩、又はマグネシウム塩を用いることが洗浄効果の点から好ましく、また、高濃度の陰イオン界面活性剤を含有する組成物の低温又は高温における貯蔵安定性を改善できるため好ましい。

30

【0036】

(c)成分としてポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を用いる場合、直鎖1-アルケンをヒドロホルミル化して得られたアルコールを原料にして製造された分岐鎖1級アルキル基を有するポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好適である。ここで、ヒドロホルミル化とは、鉄、コバルト又はニッケル等のカルボニル錯体を触媒として用い、直鎖1-アルケンに一酸化炭素を付加させてアルコールを得る方法であり、直鎖アルキル基とメチル分岐アルキル基を含有するアルコールが得られる。

40

【0037】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩はこのようなアルコールに、更にアルキレンオキシド、好ましくはプロピレンオキシド(以下、POと表記する)又はエチレンオキシド(以下、EOと表記する)、より好ましくはEOを付加させ、更に三酸化イオウ又はクロルスルホン酸でスルホン化し、アルカリ剤で中和して得ることができる。平均付加モル数は、洗浄効果の点から、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.5～3.0、特に好ましくは1.5～2.5である。中和に用いるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウムが好ましく、更に好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

50

、水酸化マグネシウムである。

【 0 0 3 8 】

このようにして得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩は分岐鎖アルキル基を含むものであり、全ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩に対するポリオキシアルキレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステル塩の質量比は 5 ~ 80 質量%、更に 10 ~ 70 質量%が優れた洗浄効果を達成するために好ましい。

【 0 0 3 9 】

特にポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を、組成物中に 10 質量%を超えて配合する場合（例えば、15 ~ 40 質量%の濃度で配合する場合）は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩中のポリオキシアルキレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステル塩の含有量は、上記含有量の範囲を満たすことが好ましい。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩自体は、他の界面活性剤よりもぬるつき感の少ない性質を示すが、アミノオキサイド型界面活性剤との併用によるぬるつき感の上昇とともに、高濃度化による増粘やゲル化によって被洗浄表面に残留しやすくなることから、ぬるつき感の増大が懸念されるが、上記した分岐鎖物の含有量範囲を満たすことにより、ぬるつき感が低減されるので好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

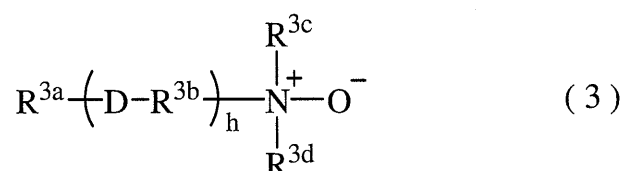
< (d) 成分 >

本発明では、(d) 成分として、炭素数 8 ~ 18 の炭化水素基を有するアミノオキサイド型界面活性剤、両性界面活性剤、及びアルカノールアミド型界面活性剤から選ばれる界面活性剤を用いる。(d) 成分としては、具体的には下記一般式 (3) ~ (5) の化合物を挙げることができる。

20

【 0 0 4 1 】

【 化 4 】



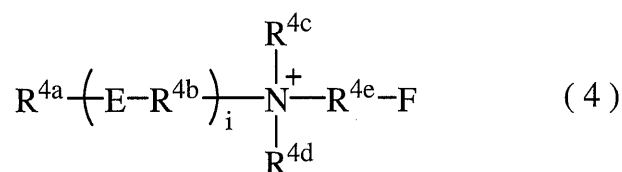
30

【 0 0 4 2 】

〔式中、 R^{3a} は炭素数 8 ~ 16 のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{3b} は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、Dは -COO-、-CONH-、-OCO-、-NHCO- から選ばれる基である。hは 0 又は 1 の数であり、 R^{3c} 、 R^{3d} は、それぞれ炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。〕

【 0 0 4 3 】

【 化 5 】



40

【 0 0 4 4 】

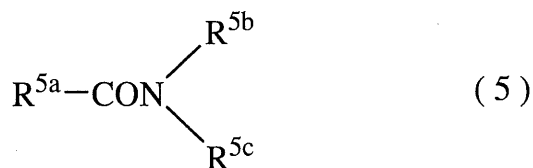
〔式中、 R^{4a} は炭素数 9 ~ 17 のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{4b} は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基である。Eは -COO-、-CONH-、-OCO-、-NHCO-、-O- から選ばれる基であり、iは 0 又は 1 の数である。 R^{4c} 、 R^{4d} は、それぞれ炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、 R^{4e} はヒドロキシ基で置換してい

50

てもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基である。F は $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ から選ばれる基である。]

【0045】

【化6】



10

【0046】

[式中、 $\text{R}^{5a}-\text{CO}-$ は炭素数 8 ~ 20 の飽和又は不飽和のアシル基であり、 R^{5b} はメチル基、エチル基又は $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_j-\text{H}$ である。また、 R^{5c} は $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k-\text{H}$ である。j、k はそれぞれ 0 ~ 5 の数であり、 $j+k$ は 1 ~ 6 である。]

一般式 (3) において、 R^{3a} は、好ましくは炭素数 10 ~ 14 のアルキル基又はアルケニル基であり、特に好ましくはラウリル基 (又はラウリン酸残基) 及び / 又はミリスチル基 (又はミリスチン酸残基) である。D は、好ましくは $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONH}-$ であり、最も好ましくは $-\text{CONH}-$ である。 R^{3b} の炭素数は、好ましくは 2 又は 3 であり、 R^{3c} 、 R^{3d} は、好ましくはメチル基である。

20

【0047】

本発明では、 R^{3a} は単独のアルキル (又はアルケニル) 鎖長でもよく、異なるアルキル (又はアルケニル) 鎖長を有する混合アルキル基 (又はアルケニル基) であってもよい。後者の場合には、ヤシ油、パーム核油から選ばれる植物油から誘導される混合アルキル (又はアルケニル) 鎖長を有するものが好適である。具体的にはラウリル基 (又はラウリン酸残基) / ミリスチル基 (又はミリスチン酸残基) のモル比が 95 / 5 ~ 20 / 80、好ましくは 90 / 10 ~ 30 / 70 であることが洗浄効果、及び泡立ち性の点から好ましい。

【0048】

一般式 (4) において、 R^{4a} は、好ましくは炭素数 9 ~ 15、特に 9 ~ 13 のアルキル基であり、 R^{4b} は、好ましくは炭素数 2 又は 3 のアルキレン基である。E は $-\text{CONH}-$ が好ましい。 R^{4c} 、 R^{4d} は、メチル基、又はヒドロキシエチル基が好ましい。F は $-\text{SO}_3^-$ 、又は $-\text{COO}^-$ が好ましく、F が $-\text{SO}_3^-$ の場合には R^{4e} は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ が好ましく、F が $-\text{COO}^-$ の場合には R^{4e} はメチレン基が好ましい。

30

【0049】

一般式 (5) の化合物において、 $\text{R}^{5a}-\text{CO}-$ は、炭素数 8 ~ 17 の飽和又は不飽和のアシル基が好ましい。好ましい具体的例としては、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、ドコサン酸、リノール酸、2-エチルヘキサン酸、2-オクチルウンデカン酸、イソステアリン酸、オレイン酸から誘導されるアシル基が挙げられ、特に好ましくは、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、オレイン酸から誘導されるアシル基である。

40

【0050】

一般式 (5) の化合物において R^{5b} は、メチル基、エチル基又は $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_j-\text{H}$ であり、洗浄効果の持続性の点から好ましくはメチル基又は水素原子 ($i=0$) である。また、 R^{5c} は $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k-\text{H}$ であり、j は洗浄効果の持続性の点から好ましくは 1 ~ 5、特に好ましくは 1 ~ 3 の数である。

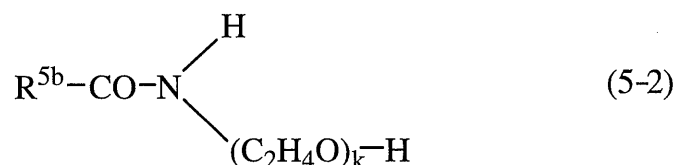
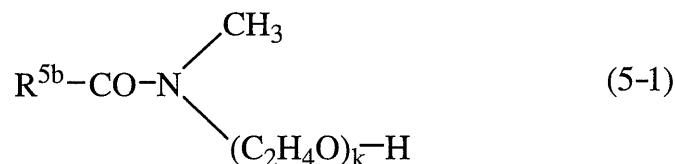
【0051】

一般式 (5) の化合物の好ましい具体的例としては、一般式 (5-1) 及び一般式 (5-2) を挙げることができる。

【0052】

50

【化 7】



10

【0053】

〔式中、 R^{5b} 及び k は上記と同じ意味である。〕

<その他の成分>

本発明では、(c)成分の乳化力を向上させ、洗浄効果を強化する目的から、マグネシウム〔以下、(e)成分という〕を配合することが好ましく、マグネシウムは塩又は遊離したイオンとして系中に存在するものであり、(c)成分の対イオンとして配合してもよく、また水溶性のマグネシウム化合物として配合することができる。水溶性マグネシウム化合物としては、化学便覧基礎編II(改定3版)、166頁、表8.42、及び190頁、表8.47に記載のマグネシウム化合物において20における水への溶解度が1g/100g以上、好ましくは10g/100g以上の化合物が好適である。これらの中でも本発明では、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウムが最も好適である。

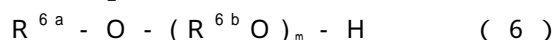
20

【0054】

本発明では、洗浄力を強化する目的から、(c)成分及び(d)成分以外の界面活性剤〔以下、(f)成分という〕を含有することが好ましく、非イオン界面活性剤を用いることが好適である。(f)成分として好ましい非イオン界面活性剤としては、下記一般式(6)の化合物を挙げることができる。

30

【0055】



〔式中、 R^{6a} は、炭素数11~18、好ましくは11~15のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{6b} は炭素数2又は3のアルキレン基、好ましくはエチレン基である。 m は6~100、好ましくは6~20の数を示す。〕

本発明では、貯蔵安定性を向上させる目的でハイドロトロブ剤〔以下、(g)成分という〕を含有することが好ましい。ハイドロトロブ剤としては、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸及びこれらのナトリウム、カリウム又はマグネシウム塩が良好であり、特にp-トルエンスルホン酸が良好である。但し、(b2)の化合物として前記化合物を含有するときは不要であり、十分な貯蔵安定性の向上効果を得るために不足している場合には不足分に相当する量を含むればよい。

40

【0056】

本発明では、貯蔵安定性を改善する目的、及び粘度調節剤として、(a)成分以外の溶剤〔以下、(h)成分という〕を含有することができる。溶剤の具体的例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルから選ばれる水溶性有機溶媒が好ましい。

【0057】

本発明の液体洗浄剤組成物中における(a)~(d)成分の含有量は、以下のとおりで

50

ある。

【0058】

(a)成分の含有量は、洗浄時や濯ぎ時のぬるつき改善の点から、0.1～10質量%、好ましくは0.3～7質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0059】

(b)成分の含有量は、抗菌性の点から、0.00001～2質量%、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.0001～1質量%である。

【0060】

(c)成分の含有量は、洗浄効果の点から、5～50質量%、好ましくは10～45質量%、より好ましくは10～40質量%である。

10

【0061】

(d)成分の含有量は、泡立ち性及び泡立ち持続性の点から、1～20質量%、好ましくは2～10質量%、より好ましくは3～8質量%である。

【0062】

上記したとおり、液体洗浄剤組成物において、(b)成分の抗菌性を示す化合物を(c)成分の陰イオン界面活性剤と併用した場合、陰イオン界面活性剤等の影響を受け、期待される抗菌効果が得られにくいという課題がある。(b1)や(b2)(特にポリリジン)の化合物は、陰イオン界面活性剤とのコンプレックスの形成が抗菌作用に影響し、(b3)の化合物は親油性であるため、(c)成分や増泡剤となる(d)成分とのコンプレックス中に可溶化されて、水相中に溶存するフリーの抗菌成分が大幅に低減するために抗菌効果が発現しにくくなる。

20

【0063】

しかし、本発明の組成物では、(b)～(d)成分と共に(a)成分を併用することにより、期待される抗菌作用を得ることができる。本願出願時にはこのような抗菌効果が発現される詳細な作用機構は不明であるが、菌表面がリポ多糖からなるグラム陰性菌(代表菌：大腸菌)によく抗菌作用を示すことや、アルキル鎖が直鎖よりもよりバルキーな分岐鎖で抗菌効果が得られること、更に最適なアルキル鎖長が存在すること等から、(a)成分がリポ多糖からなる菌の細胞膜に採り込まれることで膜構造が乱れ、その結果、水相中に存在するごく僅かな抗菌成分が効率よく菌の体内に採り込まれることで、十分な抗菌効果が得られるものと考えられる。なお、抗菌効果は、下記方法により評価することができる。

30

【0064】

< 抗菌効果の評価 >

寒天平板培地上、 37 ± 1 で24時間培養した大腸菌を用いて、0.3%ニュートリント培地、3°DH硬水中で、菌濃度が $3.5 \times 10^7 \sim 3.5 \times 10^8$ cfu/mlになるように調整する。

【0065】

次に、容量110mlのねじ口瓶に入っている、直径2.4cm、高さ3cmの円柱状に加工した食器用スポンジに、0.5mlの上記菌液を接種させ、滅菌ガラス棒で均一に揉み込んだ。瓶を密閉後、25 で1時間馴染ませ、評価用試料0.5mlをスポンジに接種する。〔このとき、対照として菌の発育に影響しない0.05%のポリオキシエチレンソルビタンモノオレート(Tween#80, 東京化成工業(株)製)を用いる。〕次に、新しい滅菌ガラス棒で均一にスポンジに揉み込み、再び密閉し、25 で18時間放置する。

40

【0066】

放置後、ねじ口瓶に20mlの中和剤を添加し、滅菌ガラス棒で均一にスポンジに揉み込む。この液を用いて希釈系列を作成し、平板塗抹法によりコロニー数を測定する。

【0067】

なお、抗菌効果は、対照試料の菌数の常用対数値から上記試験後の菌数の常用対数値を引くことにより得られる数値(除菌活性値)を用いて判断する。数値が大きいほど抗菌効

50

果が高いことを示し、2以上の除菌活性値を示せば、洗浄剤として適用した場合の抗菌効果があるものと判断される。

【0068】

本発明の液体洗浄剤組成物中における(a)～(d)成分以外の成分の含有量は、以下のとおりである。

【0069】

(e)成分は、(c)成分との相互作用により高い洗浄効果を得ることができ、更に(a)成分と併用することで、ぬるつきをより低減化することができるため好ましい。(e)成分の含有量は、マグネシウムとして、好ましくは0.01～2質量%、より好ましくは0.05～1質量%、特に好ましくは0.1～1質量%である。また、(c)成分及び(e)成分(マグネシウムとして)のモル比[(c)/(e)]は、好ましくは300/1～1/1、より好ましくは100/1～1/1、特に好ましくは50/1～2/1である。

10

【0070】

(f)成分は、洗浄効果の増強、及び貯蔵安定性を改善する目的から含有することが好ましく、特に一般式(9)の化合物は、泡立ち性を改善することができる。しかしながら、多量配合は食器洗浄時のぬるつきを助長し、(a)成分の効果を減じる傾向にある。このために(f)成分の含有量は、好ましくは0.1～20質量%、更に0.5～15質量%、特に1.0～15質量%が好適である。

【0071】

(g)成分は、貯蔵安定性の点から含有することが好ましく、(g)成分の含有量は、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは1～10質量%、特に好ましくは2～6質量%である。なお、(b)成分として(b2)の化合物を用いたときは、(b2)の化合物の含有量と関連して(g)成分の含有量を調整する。

20

【0072】

(h)成分は、貯蔵安定性の向上の点で好ましく、また粘度調節剤としても有効である。(h)成分の含有量は、好ましくは1～20質量%、より好ましくは5～20質量%、特に好ましくは5～15質量%である。

【0073】

本発明の組成物は、上記した成分を水に溶解又は分散させた液状の形態であり、水の含有量は、貯蔵安定性の点から、好ましくは20～60質量%、より好ましくは30～60質量%、更に好ましくは40～60質量%、特に好ましくは45～55質量%である。

30

【0074】

本発明の組成物の20におけるpHは、好ましくは6～8、より好ましくは6.5～7.5にすることが貯蔵安定性や皮膚への安全性の点から好ましい。

【0075】

pH調整剤としては、塩酸や硫酸等無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸等の有機酸等の酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン塩等、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ剤を単独もしくは複合して用いることが好ましく、特に塩酸、硫酸、クエン酸から選ばれる酸と水酸化ナトリウムや水酸化カリウムから選ばれるアルカリ剤を用いることが好ましい。いずれの化合物も、粘度特性に対し大きな影響のない範囲で配合される。

40

【0076】

本発明の組成物は、使い勝手の点から、20における粘度は、好ましくは10～1000mPa・s、より好ましくは30～700mPa・s、特に好ましくは50～500mPa・sである。このような粘度の範囲は、例えば上記(g)成分、(h)成分等を用いて調整することができる。

【0077】

本発明でいう粘度は、以下のようにして測定する。まずTOKIMEC・INC製B型

50

粘度計モデル B M に、ローター番号 N o . 2 のローターを備え付けたものを準備する。試料をトルビーカーに充填し、恒温槽内にて 2 0 に調整する。恒温に調整された試料を粘度計にセットする。ローターの回転数を 6 0 r / m に設定し、回転を始めてから 6 0 秒後の粘度を本発明の粘度とする。

【 0 0 7 8 】

その他の成分としては、粘度特性に影響のない限り、通常液体洗浄剤に配合されている成分、例えば、香料成分、(b) 成分以外の抗菌乃至は除菌成分、防腐剤、濁り剤、着色剤を配合することができる。

【 0 0 7 9 】

本発明の液体洗浄剤組成物は、食器、調理器具の洗浄、台所回りの洗浄等の硬質表面用 (特に台所用) の液体洗浄剤組成物として好適である。 10

【 0 0 8 0 】

本発明の液体洗浄剤組成物は、スポンジ等の可撓性材料 (好ましくは水を含む) に染み込ませ、直接食器や調理用器具等の硬質表面に接触させて洗浄を行う方法において、泡立ち性及び泡の持続性に優れ、洗浄時の食器や調理用器具のぬるつきを抑制することができ、濯ぎ時にはぬるつきが速やかに除去できると共に、抗菌効果を発揮できる。

【 実施例 】

【 0 0 8 1 】

表 1 に示す成分を用いて本発明の液体洗浄剤組成物を調製した。本発明の組成物の洗浄時の感触及び濯ぎ時の感触は、ぬるつきが抑制された好ましいものである。また、本発明の組成物は、上記した抗菌効果の評価で判断される好適な抗菌効果を示す。 20

【 0 0 8 2 】

【表 1】

配合成分(質量%)			配 合 例					
			1	2	3	4	5	6
液体洗剤組成物	(a)	GE-2EH	3	3	—	—	—	—
		MG-2EH	—	—	3	—	—	—
		AG-2EH	—	—	—	3	—	—
		EO-2EH	—	—	—	—	—	3
		AG-ID	—	—	—	—	3	—
	(b)	ε-ポリリジン	0.01	—	—	—	—	—
		ゲラニオール	—	2	—	—	2	—
		カチオンー1	—	—	2	—	—	—
		フェノキシエタノール	—	—	—	2	—	—
		2-メチル-4-イソアゾリン-3-オン	—	—	—	—	—	0.05
	(c)	ES-I	—	15	—	23	23	23
		ES-II	17	—	17	—	—	—
	(d)	AO-I	8.5	5	8.5	4	4	4
		AO-II	0.5	—	—	1	1	1
		スルホベタイン	4	4	4	4	4	4
	(e)	塩化マグネシウム・6水塩	—	—	—	3	3	3
	(f)	ノニオンー1	4	4	4	3	3	3
		ノニオンー2	5	5	5	3	3	3
	(g)	p-TS	2	2	2	2	2	2
	(h)	PG	—	—	—	5	5	5
		エタノール	7	7	7	4	4	4
		防腐剤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		香 料	0.5	0.3	0.3	0.35	0.35	0.35
		イオン交換水及びpH調節剤	残 部					
		合 計	100					
		pH(20℃)	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6

10

20

30

【0083】

(注) 表中の記号は以下のものを表す。

・GE-2EH: 2-エチルヘキシルモノグリセリルエーテル(モノグリセリルエーテル99質量%以上)

・GE-isoC5: イソアミルモノグリセリルエーテル(モノグリセリルエーテル99質量%以上)

・GE-C8: n-オクチルモノグリセリルエーテル(モノグリセリルエーテル99質量%以上)

・GE-C10: n-デシルモノグリセリルエーテル(モノグリセリルエーテル99質量%以上)

・MG-2EH: 2-エチルヘキサン酸モノグリセライド(ジグリセライド、トリグリセライドの混合物、グリセライド中のモノグリセライドの含有量は80%)

・AG-2EH: アルキル基が2-エチルヘキシル基であるアルキルグリコシド、グルコースの平均縮合度は1.3

・EO-2EH: ポリエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコ

40

50

ール平均付加モル数 4

・ A G - I D : アルキル基が i s o - デシル基であるアルキルグリコシド、グルコースの平均縮合度は 1 . 3

・ カチオン 1 : N , N - ジメチル - N - オクチル - N - ベンジルアンモニウムクロリド

・ E S - I : ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム〔原料アルコールは、1 - デセン及び 1 - ドデセン 5 0 / 5 0 (質量比) を原料にヒドロホルミル化して得られたアルコールである。このアルコールに E O を平均 2 モル付加させた後、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した。全ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム中の全ポリオキシエチレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステルナトリウムの割合は 4 2 質量 % であった。〕

10

・ E S - II : ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (E O 平均付加モル数 4 モル)

・ A O - I : N - ラウリル - N , N - ジメチルアミンオキシド

・ A O - II : N - ミリスチル - N , N - ジメチルアミンオキシド

・ A O - III : N - ラウリン酸アミドプロピル - N , N - ジメチルアミンオキシド

・ スルホベタイン : N - ラウリル - N , N - ジメチル - N - (2 - ヒドロキシ - 1 - スルホプロピル) アンモニウムスルホベタイン

・ ノニオン - I : 炭素数 1 2 、 1 3 混合アルキル 2 級アルコールに、E O を平均 7 モル付加させたもの (ソフトノール 7 0 H 、日本触媒株式会社製)

・ ノニオン - II : アルキル基の組成が炭素数 1 2 / 炭素数 1 4 = 6 0 / 4 0 (モル比) 混合アルキルで、グリコシド平均縮合度 1 . 5 のアルキルグリコシド

20

・ p - T S : p - トルエンスルホン酸ナトリウム・1水和物

・ P G : プロピレングリコール

・ 防腐剤 : プロキセル B D N (アビシア株式会社製)

・ 香料 : 表 2 の香料成分

・ p H : 1 N - 硫酸水溶液又は 1 N - 水酸化ナトリウムを用いて調整した。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

香 料 成 分	含有量(質量%)
リナロール	2.0
d-シトロネラル	1.2
ユーカリオイル	0.3
プロピオン酸トリシクロデセニル	0.6
イソ酪酸シトロネリル	0.2
酢酸イソアミル	0.1
カプロン酸エチル	0.2
メチルフェニルグリシド酸エチル	0.1
2-メチル酪酸エチル	0.4
2-ペンチロキシグリコール酸アリル	0.2
シス-3-ヘキセノール	0.6
アルコール C-6	0.7
γ-ターピネン	5.5
オレンジペラ	80.0
デシルアルデヒド	1.5
酪酸メチル	0.4
サリチル酸シス-3-ヘキセニル	0.0
酢酸ヘキシル	1.0
ターピネオイル	1.0
ネロール	1.5
酢酸リナリル	2.0
イソシクロシトラール	0.3
シトラール	0.2
合 計	100.0

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
A 0 1 N 33/12	A 0 1 N 33/12	1 0 1
A 0 1 N 43/80	A 0 1 N 43/80	1 0 2
A 0 1 N 63/00	A 0 1 N 63/00	A
C 1 1 D 1/52	C 1 1 D 1/52	
C 1 1 D 1/75	C 1 1 D 1/75	
C 1 1 D 3/20	C 1 1 D 3/20	
C 1 1 D 3/32	C 1 1 D 3/32	
C 1 1 D 3/48	C 1 1 D 3/48	

(72)発明者 西田 浩平

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

F ターム(参考) 4H003 AB31 AC05 AC09 AC13 AC15 AC17 AD05 BA12 DA05 DA17
 EA19 EB06 EB17 EB22 ED02 ED28 FA26 FA34
 4H011 AA02 BA01 BA05 BB03 BB04 BB10 BB19 BC03 BC04 BC05
 BC06 BC07 BC08 BC19 BC22 DA13 DH03