

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年6月25日 (25.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/078459 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 7/54 (2006.01) *C11D 7/32* (2006.01)
C11D 7/10 (2006.01) *D06L 3/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/073054
- (22) 国際出願日: 2008年12月18日 (18.12.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2007-327957
 2007年12月19日 (19.12.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保園 隆康 (KUBOZONO, Takayasu) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 末國 智成 (SUEKUNI, Tomonari) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 河野 陽介 (KONO, Yosuke) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 岩佐 佑希子 (IWASA, Yukiko) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 金田 英之 (KANEDA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).
- 段ノ上 幸弘 (DANNOUE, Yukihiko) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 原 大陽 (HARA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 平田 靖 (HIRATA, Yasushi) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: OXIDATION CATALYST FOR BLEACHING AND BLEACHING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 漂白用酸化触媒、並びにこれを用いた漂白性組成物

(57) Abstract: An oxidation catalyst for bleaching, characterized by comprising (a) a chelating agent having a coordination number of 5 or less and/or anions generated from the chelating agent and (b) a copper and/or manganese compound. Also provided is a bleaching composition characterized by further containing (c) a binder compound and (d) a hydrogen peroxide compound which generates hydrogen peroxide upon dissolution in water, at least the ingredients (b) and (c) being contained as granules or molded particles obtained by granulating or molding the ingredients together. When added even in a slight amount, the oxidation catalyst enhances the oxidative effect of the hydrogen peroxide compound. The oxidation catalyst is highly effective in inhibiting the hydrogen peroxide compound from decomposing, and the catalyst itself is highly effectively inhibited from causing discoloration. The oxidation catalyst can be used as a component of the bleaching composition.

(57) 要約: (a) 配位座が5以下のキレート剤および/または該キレート剤から生じた陰イオンと、(b) 銅および/またはマンガン化合物を含有することを特徴とする漂白用酸化触媒。および(c) バインダー化合物(d) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化水素系化合物を含有し、少なくとも(b) および(c) が共に造粒または成型された造粒物または成型物として含有することを特徴とする漂白性組成物。本発明によれば、微量で過酸化水素系化合物の酸化効果を促進し、かつ、過酸化水素系化合物の分解抑制、および触媒自身の着色抑制効果に優れた酸化触媒、および該酸化触媒を含有する漂白性組成物として利用することができる。

WO 2009/078459 A1

明 細 書

漂白用酸化触媒、並びにこれを用いた漂白性組成物

技術分野

[0001] 本発明は漂白用酸化触媒、並びにこれを用いた漂白性組成物に関する。

本願は、2007年12月19日に日本に出願された特願2007-327957号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来から衣料、住居等の洗浄には漂白剤組成物や洗剤組成物が使用されている。また、最近では衣料や居住空間を清潔に保つ意識が高まり、洗浄するだけでなく、除菌・殺菌剤組成物を用いて除菌・殺菌を行う場合も増加している。

この様な用途に使用される組成物の漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果は、酸化反応によって発揮される。この様な酸化反応によって漂白効果、洗浄効果及び除菌・殺菌効果の1つ以上を発揮する成分(以下、まとめて酸化反応成分ということがある)としては、過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を遊離する無機の過酸化水素系化合物等の過酸化水素系の化合物や、用途によっては次亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物等が用いられており、最近では、簡便に使用できる点等から過酸化水素等の過酸化水素系の化合物が注目されている。

そして、漂白剤組成物、洗剤組成物または除菌・殺菌剤組成物においては、酸化反応成分だけでは、例えば低温条件下における性能が不十分なことがある。そこで、例えば酸化反応成分と、その酸化反応を促進する特性を有する有機過酸前駆体や金属錯体等の酸化触媒を併用したものが提案されている(例えば特許文献1~16参照)。

特許文献1:特公平6-33431号公報

特許文献2:特公平6-70240号公報

特許文献3:特公平6-99719号公報

特許文献4:特開昭52-155279号公報

特許文献5:特開平1-97267号公報

特許文献6:特開平2-261547号公報
特許文献7:特表平8-503247号公報
特許文献8:特表平8-503248号公報
特許文献9:特公平7-12437号公報
特許文献10:特公平7-65074号公報
特許文献11:特公平7-68543号公報
特許文献12:特公平7-122076号公報
特許文献13:特開平5-263098号公報
特許文献14:特開平6-121933号公報
特許文献15:特開平8-67687号公報
特許文献16:米国特許第5021187号明細書
特許文献17:特開2005-206835号公報
特許文献18:特開2000-153285号公報
特許文献18:特開2005-170797号公報
非特許文献1:Nature, VOL. 369(1994)637~639頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、従来の酸化触媒はその効果が不十分であり、また、酸化触媒を漂白性組成物へ配合すると、保存安定時に過酸化水素系化合物の分解を促進して品質を劣化させたり、触媒自身の着色によって製品の美観を損ねる等の問題があり、さらに新たな酸化触媒、および漂白性組成物が求められている。

したがって、本発明においては新たな酸化触媒、並びにこれを用いた漂白性組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を行った結果、特定のキレート剤と銅および／またはマンガン化合物とを含有する酸化触媒が高い酸化促進効果を発揮し、さらにバインダー化合物を用いて造粒物にすることで、漂白性組成物中でも過酸化水素系化合物や触媒自体の優れた保存安定性が得られ、さらに漂白活性化

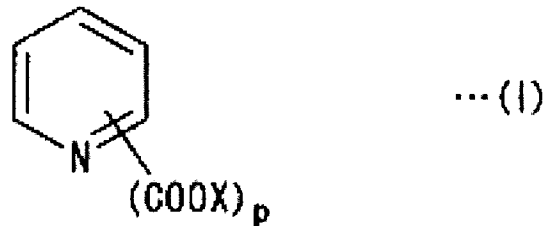
剤を組み合わせることによって漂白効果が得られるとともに、幅広い種類の菌に対する殺菌・除菌効果を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0005] 本発明においては以下の手段を提供する。

[1] (a)配位座が5以下のキレート剤および/または該キレート剤から生じた陰イオンと、(b)銅および/またはマンガン化合物を含有することを特徴とする漂白用酸化触媒。

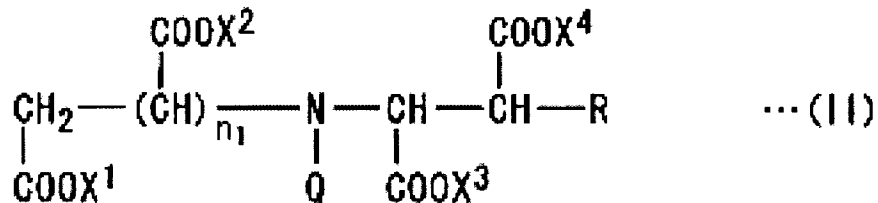
[2] 前記(a)が下記一般式(I)～(III)のいずれかの構造で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の漂白用酸化触媒。

[化1]



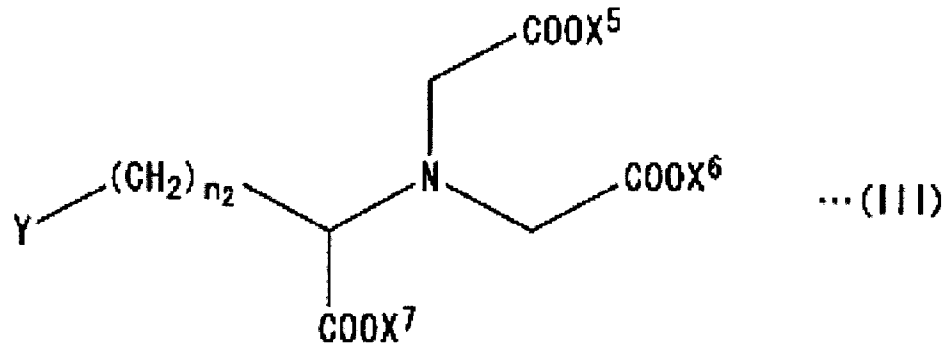
(式中、Xは水素原子、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を表す。pは1または2の整数を表し、pが2の場合、Xは同一のものでも、異なるものでも良い。)

[化2]



(式中、X¹～X⁴は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カチオン性アンモニウム基からなる群より選ばれる1種を表し、Qは水素原子またはアルキル基を表し、Rは水素原子または水酸基を表し、n₁は0または1である。)

[化3]



(式中、Aはアルキル基、カルボキシル基、スルホ基、またはアミノ基、水酸基、または水素原子を表し、X5～X7は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カチオン性アンモニウム基からなる群より選ばれる1種を表し、 n_2 は0から5の整数を表す。)

[3] 前記(a)が前記(b)よりもモル比において、1等量以上であることを特徴とする[1]または[2]に記載の漂白用酸化触媒。

[4] [1]～[3]のいずれか一項に記載の漂白用酸化触媒と、(c)バインダー化合物を含有することを特徴とする酸化触媒粒子。

[5] 前記(a)、(b)および

(c)バインダー化合物

(d)水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化水素系化合物

を含有し、少なくとも(b)および(c)が共に造粒または成型された造粒物または成型物として含有することを特徴とする漂白性組成物。

[6] 前記(c)が(c-1)平均分子量2500～10000であるポリエチレングリコール及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックポリマー、および/または(c-2)Griffinの方法により求められるHLB値が16以上である非イオン性界面活性剤、から選ばれるバインダー化合物であることを特徴とする[4]に記載の漂白性組成物。

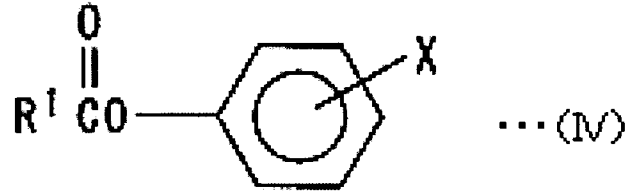
[7] 前記(c-1)が、平均分子量7300～9300のポリエチレングリコール及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックポリマーであることを特徴とする[5]または[6]に記載の漂白性組成物。

[8] 前記(c-2)が、エチレンオキシド付加モル数が40～80であり、Griffinの方法により求められるHLB値が16以上である非イオン性界面活性剤であることを特

徴とする[5]または[6]に記載の漂白性組成物。

[9] (e) 下記一般式(IV)であらわされる漂白活性化剤

[化4]



(R1:炭素数7~18の飽和または不飽和結合を含んでもよい直鎖アルキル

基 X: $-H$ 、 $-COOM$ または $-SO_3M$ (Mは陽イオン))

をさらに含有する[5]~[8]に記載の漂白性組成物。

[10] (f) 界面活性剤

をさらに含有する[5]~[9]に記載の漂白性組成物。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、微量で過酸化水素系化合物の酸化効果を促進し、かつ、過酸化水素系化合物の分解抑制、および触媒自身の着色抑制効果に優れた酸化触媒、および該酸化触媒を含有する漂白性組成物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明について詳細に説明する。

ここで、漂白性組成物とは漂白剤組成物と漂白洗浄剤組成物を包含したものであり、漂白剤組成物とは、主に衣類についての飲食物のシミ汚れや長期間着用後に生じる衣類の黄ばみ汚れ等を落としたりするために、通常15分~2時間程度、桶や洗濯槽等でつけ置いたり、洗濯時に洗剤と共に添加して用いるものである。漂白洗浄剤組成物とは、主に日々着用することにより衣類に付着する皮脂汚れや黒ずみ汚れ、衣類に付着した飲食物の軽度なシミ汚れなどを落としたり、衣類の黄ばみを防止するために、通常洗濯機で5~15分間の洗濯に用いるものをいう。

漂白剤組成物と漂白洗浄剤組成物の違いは、漂白力を重視したのが漂白剤組成物で、漂白剤組成物よりは漂白力は劣るが、洗浄力を重視したのが漂白洗浄剤組成

物である。よって、組成上の違いは、漂白成分(過酸化水素系化合物、漂白用酸化触媒及び/又は漂白活性化剤)の含有量に関しては、漂白剤組成物の方が多く、界面活性剤の含有量に関しては、漂白洗浄剤組成物の方が多くなっていることである。

[0008] <酸化触媒(A)>

本発明の酸化触媒(以下、酸化触媒(A)と呼ぶ。)は、例えば漂白性組成物などにおいて、漂白効果を奏する酸化反応成分とともに使用されることによって、酸化促進効果を発揮するものであって、(a)配位座が5以下のキレート剤および/または該キレート剤から生じた陰イオン(以下、(a)成分と略す。)と、(b)銅および/またはマンガン化合物(以下、(b)成分と略す。)を含有して構成される。

なお、本明細書において「漂白効果」とは、例えば紅茶などの色素が沈着して形成された染みを薄く、または除去できる効果のことを言う。

本発明の酸化触媒(A)は、少なくとも上述した(a)成分と、(b)成分とを含んでいればよく、これらを含む単なる混合物であってもよいし、(a)成分が配位子として配位し、錯形成した錯体であってもよい。また、これらが混在した状態のものであってもよい。

[0009] 「(a)成分」

本発明の酸化触媒(A)を構成する(a)成分は、配位座が5以下のキレート剤および/または該キレート剤から生じた陰イオンであり、1個の分子中に金属への配位可能な配位座を5以下有する化合物であれば特に限定されることはなく、例えば下記の化合物が挙げられる。

トリポリリン酸塩等の無機ポリリン酸塩化合物;1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1-ジホスホン酸またはそれらの塩等のホスホン酸類;シュウ酸、コハク酸、またはそれらの塩等のポリカルボン酸類;クエン酸、リンゴ酸、またはそれらの塩等のヒドロキシカルボン酸類;イソセリンジ酢酸またはそれらの塩等のアミノポリカルボン酸類が好ましく用いられ、特に以下に示す(I)~(III)式で表される化合物であることが好ましい。(I)式で表される化合物としては、2-ピリジンカルボン酸や、2, 6-ピリジンジカルボン酸(ジピコリン酸)またはそれらの塩、(II)式で表される化合物は、イミノジコハク酸や3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノジコハク酸またはそれらの塩、(III)

式で表される化合物は、ニトリロトリ酢酸、メチルグリシンジ酢酸、ジカルボキシメチルグルタミン酸、L-アスパラギン酸-N, N-二酢酸、セリン二酢酸またはそれらの塩等が挙げられ、特にイミノジコハク酸が好ましい。

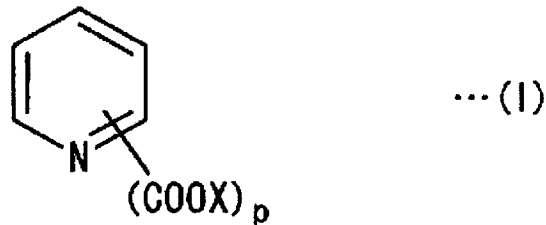
塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩や、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩等が挙げられ、ナトリウム塩、またはカリウム塩が特に好ましい。

[0010] 本発明の酸化触媒(A)を構成する(a)成分は、配位座が5以下のキレート剤および/または該キレート剤から生じた陰イオンであればよいが、下記一般式(I)～(III)のいずれかの構造で示される化合物(以下、化合物(B)～(D)という。)であることが好ましい。

[0011] (化合物(B))

化合物(B)は、下記一般式(I)で示される。

[化5]



化合物(B)において、Xは水素原子、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を表す。アルカリ金属としてはNa、K等が挙げられる。アルカリ土類金属としてはCa(このとき「 $-C(O)O-X$ 」は「 $-C(O)O-Ca_{1/2}$ 」となる)等が挙げられる。

Xがアルカリ金属やアルカリ土類金属である場合を、「 $-C(O)O-M$ 」(Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。)と示すこととし、化合物(A)を水等の溶媒中に投入すると、「 $-C(O)O-M$ 」のうちの一部または全部が「 $-C(O)O-$ 」とアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンとなる。そして、「 $-C(O)O-$ 」は「遷移金属イオン」と錯体を形成する。そのため、Xがアルカリ金属またはアルカリ土類金属であっても、本発明を構成する(a)成分として用いることができる。中でもXは水素原子で

あることが好ましい。

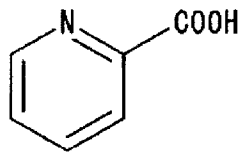
また、化合物(B)において、「-COOX」基の数を表すpは1または2の整数を表し、2であることがより好ましい。pが2の場合、Xは同一のものでも、互いに異なるものでもよい。

pが1のとき、「-COOX」基のピリジン環への結合位置は窒素原子に対して α 位であることが好ましい。pが2のときも、少なくとも1つの「-COOX」基は α 位に結合していることが好ましい。残りの「-COOX」基は $\alpha \sim \gamma$ 位のいずれに結合していてもよいが、もう一方の α 位についていることが、より好ましい。

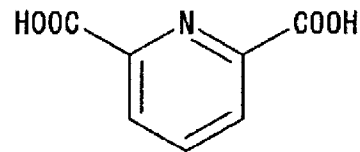
[0012] 化合物(B)の具体例としては、下記一般式(1)、(2)で表される化合物が挙げられる。なお、一般式(1)、(2)においては、代表的な例として、Xは水素Hとして標記しているが、化合物(A)はこの構造に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[化6]

(1)



(2)



[0013] また、化合物(B)のようにピリジン環を有する構造の(a)成分として、一般式(I)において、「-COOX」基がスルホ基(SO_3H)、アミノ基(NH_2)、水酸基(OH)、ニトロ基(NO_2)、カルボキシル基(COOH)、または置換基を有してもよいアルキル基($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)などに置換された構造からなる化合物であってもよい。

アルキル基は直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。アルキル基の炭素数は好ましくは1~30、より好ましくは1~18である。アルキル基は、その水素原子の一部が置換基にて置換されていてもよい。この置換基としては、スルホ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基等が挙げられる。

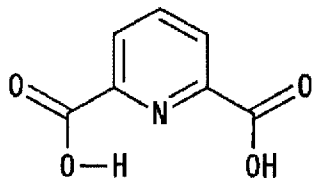
[0014] 具体例としては、下記一般式(3)~(10)で表される化合物が挙げられる。本発明はこの構造に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができる。なお

、代表的な例として、Xは水素Hとして標記している。

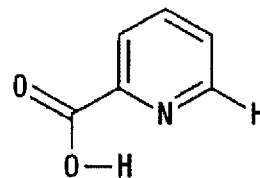
配位が安定し漂白性能が向上する点から、「-COOX」基であることが好ましい。

[化7]

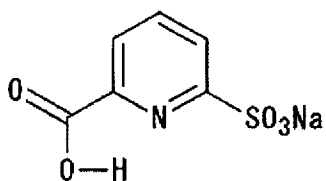
(3)



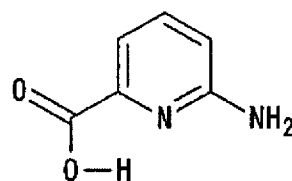
(4)



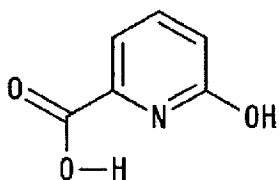
(5)



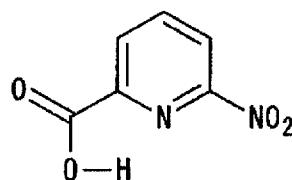
(6)



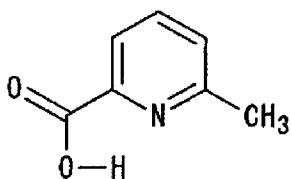
(7)



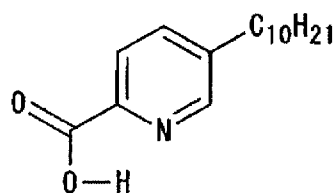
(8)



(9)



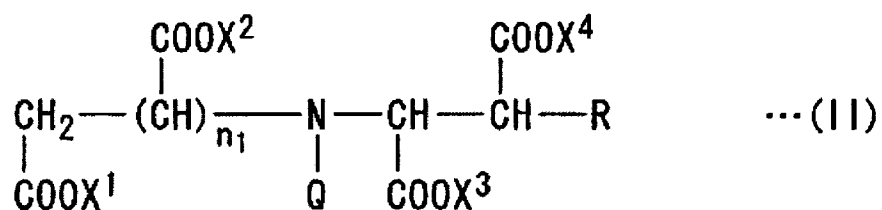
(10)



[0015] (化合物(C))

化合物(C)は、下記一般式(II)で示される。

[化8]



[0016] 化合物(C)において、 $X^1 \sim X^4$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カチオン性アンモニウム基からなる群より選ばれる1種を表す。

$X^1 \sim X^4$ が上記のものであると、本発明の酸化触媒を液状混合物などの形態として製造するにあたって、この化合物(C)を水などの溶媒に投入した場合に、 $-\text{COO}X^1$ 、 $-\text{COOX}^2$ 、 $-\text{COOX}^3$ 、 $-\text{COOX}^4$ が電離して、それぞれ $-\text{COO}^-$ となり、下記一般式(11)で表される陰イオンを生成する。そして、この陰イオンの $-\text{COO}^-$ の部分が(b)成分の銅および/またはマンガン元素と錯形成可能となる。

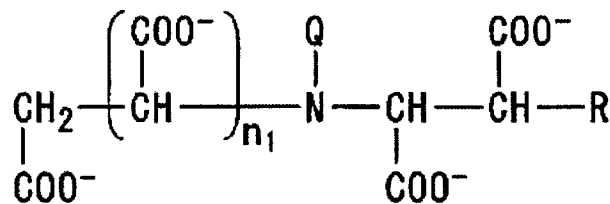
好ましくは、 $X^1 \sim X^4$ はいずれもナトリウムまたはカリウムである。なお、 $X^1 \sim X^4$ のうちの1種以上がアルカリ土類金属Mである場合には、その部分は $-\text{COOM}_{1/2}$ と示されることとなる。

また、Qは水素原子またはアルキル基を表し、好ましくは水素原子である。Rは水素原子または水酸基を表し、好ましくは水酸基である。

n_1 は0または1の整数を表し、好ましくは1である。

[化9]

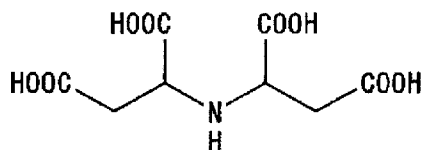
(11)



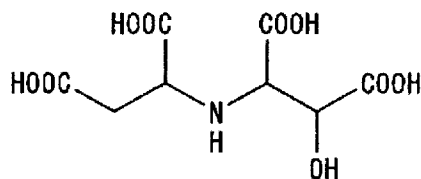
[0017] 化合物(C)の具体例としては、下記一般式(12)～(15)で表される化合物が挙げられる。なお、これら一般式(12)～(15)においては、代表的な例として、 $X^1 \sim X^4$ がいずれも水素Hである場合を示しているが、化合物(C)はこれらの構造に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[化10]

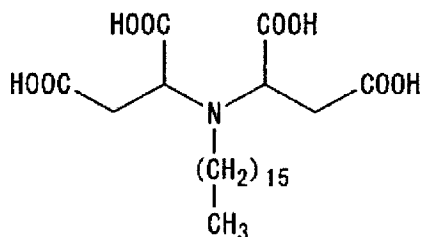
(12)



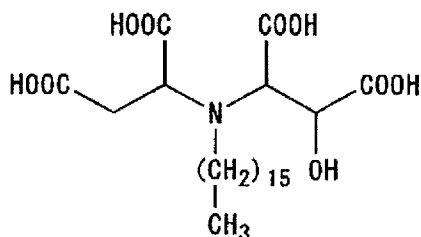
(13)



(14)



(15)

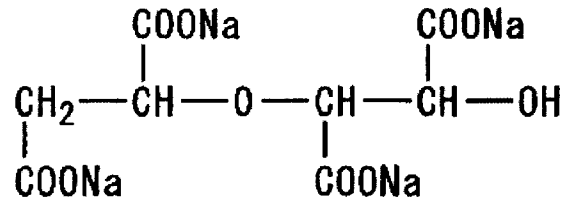


また、化合物(C)と類似した構造の(a)成分として、一般式(II)における窒素原子(N)が、酸素原子(O)などに置換された構造であってもよいが、より高い酸化促進効果が得られる点で窒素であることが好ましい。

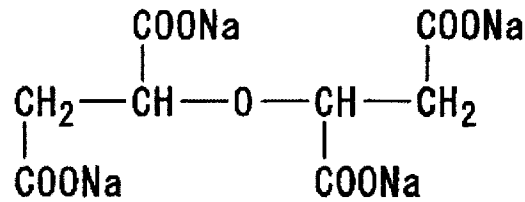
[0018] 具体例としては、下記一般式(16)、(17)で表される化合物が挙げられる。本発明はこの構造に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができる。なお、代表的な例として、 $X^1 \sim X^4$ がいずれもナトリウムである場合を示している。

[化11]

(16)



(17)



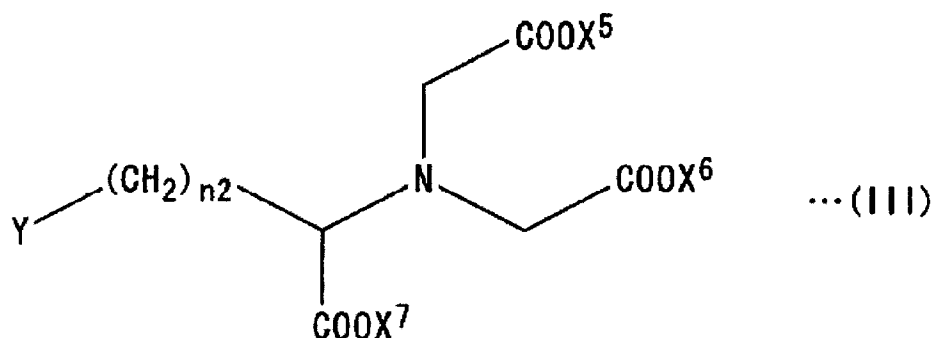
[0019] また、化合物(C)における $-\text{COOX}^1$ 、 $-\text{COOX}^2$ 、 $-\text{COOX}^3$ 、 $-\text{COOX}^4$ が、アルキル基、スルホ基、またはアミノ基などに置換された構造であってもよい。

アルキル基はさらに置換基を有しているアルキル基であってもよく、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。アルキル基の炭素数は好ましくは1~30、より好ましくは1~18である。アルキル基は、その水素原子の一部が置換基にて置換されていてもよい。この置換基としては、スルホ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基等が挙げられる。配位が安定し漂白性能が向上する点から、カルボキシル基であることが最も好ましい。

[0020] (化合物(D))

化合物(D)は、下記一般式(III)で示される。

[化12]



[0021] また、化合物(D)において、Yはアルキル基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、または水素原子を表し、 $X^5 \sim X^7$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カチオン性アンモニウム基からなる群より選ばれる1種を表す。

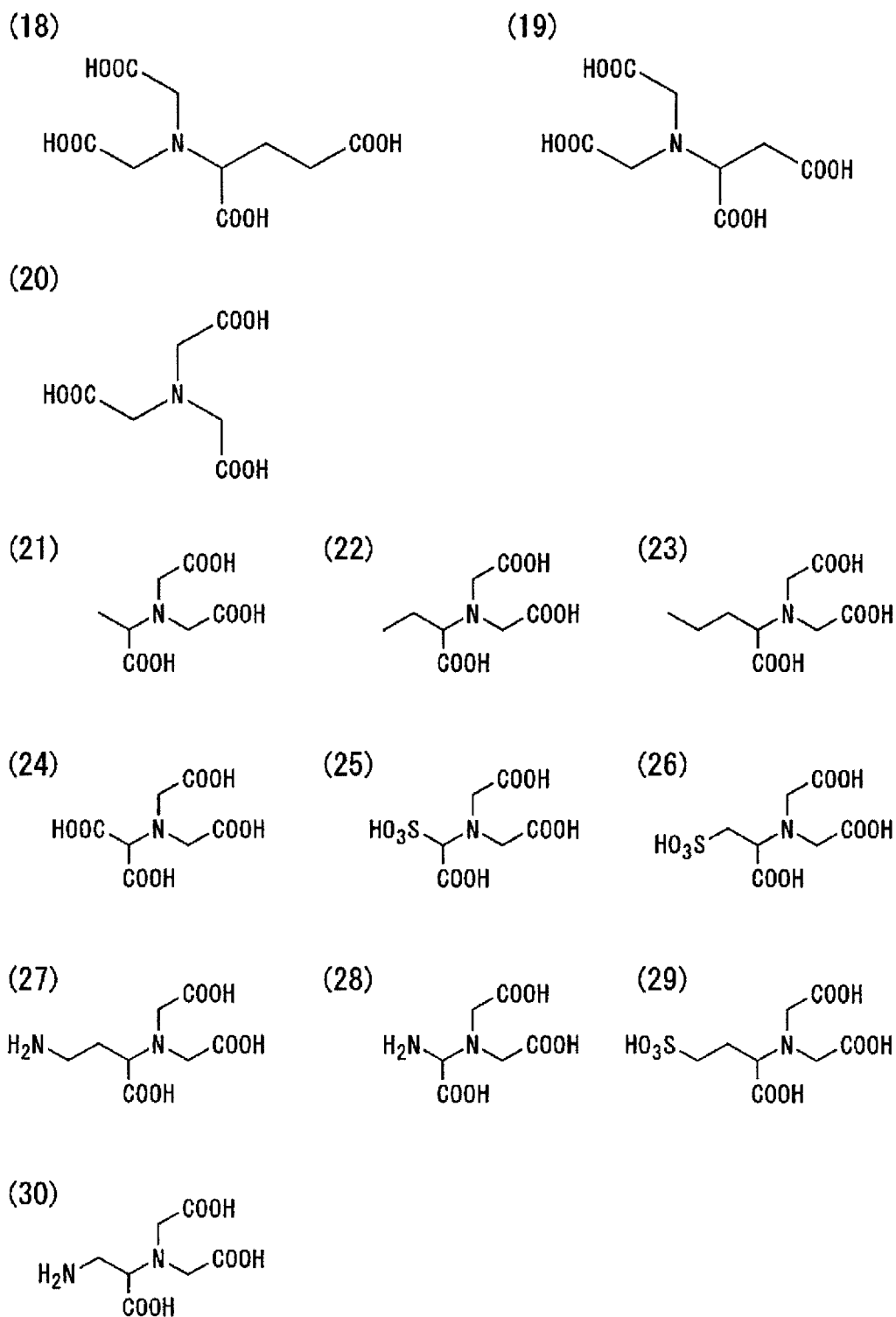
$X^5 \sim X^7$ が上記のものであると、本発明の酸化触媒(A)を液状混合物などの形態として製造するにあたって、この化合物(D)を水などの溶媒に投入した場合に、 $-COOX^5$ 、 $-COOX^6$ 、 $-COOX^7$ が電離して、それぞれ $-COO^-$ となり、下記一般式(2)で表される陰イオンを生成する。そして、この陰イオンの $-COO^-$ の部分が(b)成分の銅および/またはマンガン元素と錯形成可能となる。

好ましくは、 $X^5 \sim X^7$ はいずれもナトリウムまたはカリウムである。なお、 $X^1 \sim X^3$ のうちの1種以上がアルカリ土類金属Mである場合には、その部分は $-COOM_{1/2}$ と示されることとなる。

また、 n_2 は0から5の整数を表し、好ましくは、 n_2 は0から2である。

[0022] 化合物(D)の具体例としては、下記一般式(18)～(30)で表される化合物が挙げられる。なお、これら一般式(18)～(30)においては、代表的な例として、 $X^1 \sim X^3$ がいずれもナトリウムである場合を示しているが、化合物(D)はこれらの構造に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[化13]



[0023] また、化合物(D)における $-\text{COOX}^5$ 、 $-\text{COOX}^6$ 、 $-\text{COOX}^7$ が、アルキル基、スルホ基、またはアミノ基などに置換された構造であってもよい。

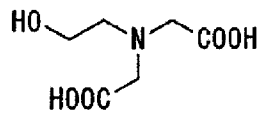
アルキル基はさらに置換基を有しているアルキル基であってもよく、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。アルキル基の炭素数は好ましくは1~30、より好ましくは1~

18である。アルキル基は、その水素原子の一部が置換基にて置換されていてもよい。この置換基としては、スルホ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基等が挙げられる。配位が安定し漂白性能が向上する点から、カルボキシル基であることが最も好ましい。

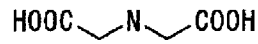
[0024] 上記の化合物の他に、本発明を構成する(a)成分としては、下記一般式(31)～(53)で表される化合物を用いることができる。

[化14]

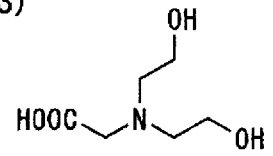
(31)



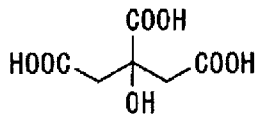
(32)



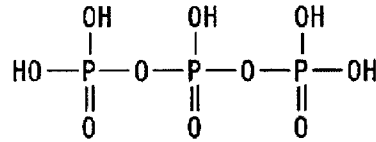
(33)



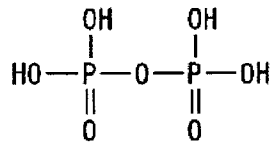
(34)



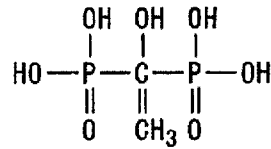
(35)



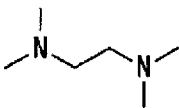
(36)



(37)



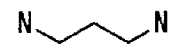
(38)



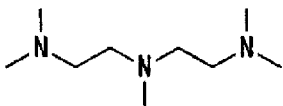
(39)



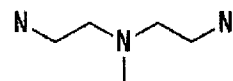
(40)



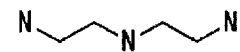
(41)



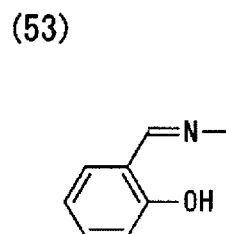
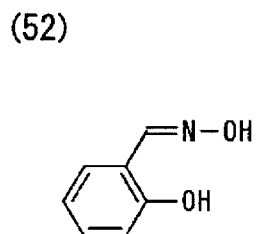
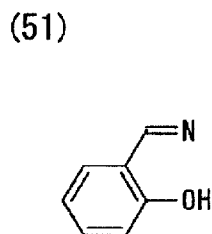
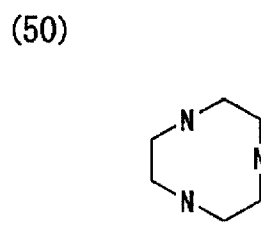
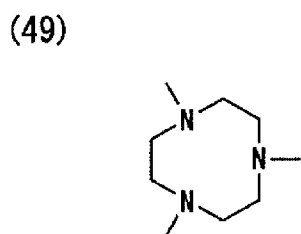
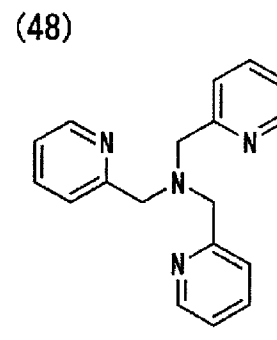
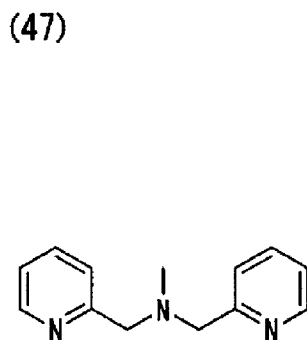
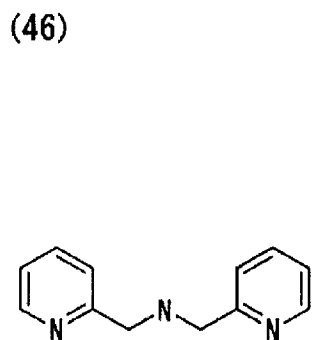
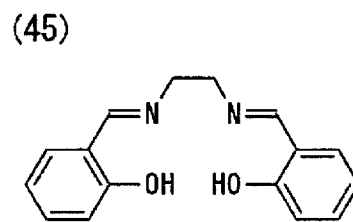
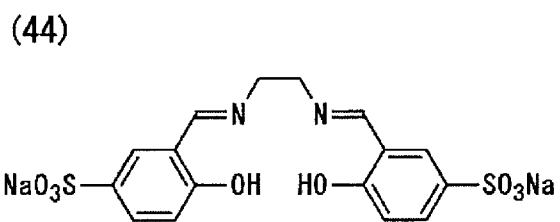
(42)



(43)



[化15]



[0025] 「(b)成分」

本発明の酸化触媒(A)を構成する(b)成分としては、漂白剤組成物や溶媒として水が使用されることが多いため、水に投入された場合にそれらのイオンを発生するのが好ましく、水溶性金属塩が好ましい。水溶性金属塩としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、過塩素酸塩、シアン化塩、塩化アンモニウム塩、酒石酸塩などが挙

げられる。

マンガンの場合には、硝酸マンガン、硫酸マンガン、塩化マンガン、酢酸マンガン、過塩素酸マンガンなどが好ましく、銅の場合には、硝酸銅、硫化銅、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅、シアン化銅、塩化アンモニウム銅、酒石酸銅、過塩素酸銅などが好ましい。これらは1種単独又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0026] (b)成分に対する(a)成分の使用量は1等量以上であり、2モル等量以上がより好ましく、5モル等量以上がさらに好ましい。(a)成分が(b)成分に対して過剰である方が漂白効果、および過酸化水素系化合物の分解抑制の点から好ましい。

[0027] <錯体の製造方法>

錯体の具体的な製造方法としては、まず、溶媒中に、(b)成分と配位子となる(a)成分とを加えて溶解し、さらに必要に応じてアルカリ剤を添加し、好ましくは室温～100℃、さらに好ましくは25℃程度の室温下にて攪拌して、これらを反応させる(反応工程)。攪拌時間は、好ましくは1分間以上、さらには好ましくは1分～5時間、より好ましくは10分間程度である。反応工程終了後、ただちに反応液から溶媒を減圧留去して、反応工程で生成した固体状錯体と副生塩とを混合物の形態で回収する(回収工程)。

[0028] このような製造方法は、製造時間・錯体収率・簡便性などのバランスが優れ、工業的な製造において有利な点で好ましい。また、回収工程で得られた混合物は、副生塩を分離することなく、そのままの状態での酸化触媒として使用できる。ただし、より高純度の錯体として酸化触媒を得る必要がある場合などには、反応工程で得られた反応液を1時間～1週間冷暗所に静置し、生成した沈殿すなわち固体状錯体をろ別によって得る回収方法を採用してもよい。

また、こうして得られた酸化触媒(A)には、さらに(a)成分および/または(b)成分を加えるなどして、銅および/またはマンガンの量や配位子の量を適宜調整してから使用してもよい。

[0029] 錯体を製造する際に使用する溶媒としては極性溶媒が好ましく、室温において(a)成分を溶解させることができ、さらには、200℃以下で減圧留去可能なものが好ましい。具体例としては、水、エタノール、メタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ア

セトン、ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられ、これらのうち1種以上を使用できるが、価格、安全性、留去のし易さなどからは、水、エタノール、メタノールのうちの1種以上が好ましく、特に水が好ましい。

アルカリ剤としては、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどを使用できる。

また、(b)成分としては、溶媒に溶解して銅および／またはマンガンイオンを発生するものが好ましく、先に例示した各種水溶性金属塩の他、使用する溶媒に可溶な他の塩(例えば、有機溶媒可溶性塩など)や、過マンガン酸カリウムなどを用いることもできる。溶媒としては、上述したように、好ましくは水が使用されることから、(b)成分としては水溶性金属塩を使用することが好ましい。

[0030] ここで形成される錯体構造としては、特に制限はなく、銅および／またはマンガン原子1つあたりの配位子の数は1個でも複数個でもよく、1つの錯体を構成する銅および／またはマンガン原子も1個でも複数個でもよい。すなわち、錯体は単核、複核、またはクラスターでもよい。また、多核の錯体である際には、これに含まれる遷移金属は銅および／またはマンガン元素1種のみでもよいし、例えば銅とマンガんとが混在する場合などのように、複数種であってもよい。さらに、多核の錯体の場合には、酸素、硫黄、ハロゲン原子等などの架橋種によって架橋されていてもよい。

[0031] さらに、このような錯体としては、銅および／またはマンガンに対して(a)成分から生じた陰イオンが少なくとも1つ配位していれば、酸化触媒(A)の実際の使用時において他の配位子がさらに配位していてもよい。このような他の配位子としては、漂白用組成物を製造する際に使用される後述の任意成分中の各種官能基や原子(例えば、水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、カルボン酸基、チオール基、ハロゲン原子など)、溶媒の水などが挙げられる。

銅および／またはマンガんと(a)成分からなる配位子とを反応させた後に、未反応の配位子が残存する場合は、必ずしもこれを取り除く必要はなく、そのまま用いてもよい。

[0032] 以上説明した酸化触媒(A)によれば、酸化促進効果に優れ、微量で高い漂白効

果を發揮し、かつ、過酸化水素系化合物の分解抑制効果に優れる。また、この酸化触媒(A)は、特に比較的低温条件下においても高い効果を發揮するので、使用条件を選ばずに使用することができるとともに、上述のように錯体を形成した状態での安定性も良好である。

[0033] 「(c)成分:バインダー化合物」

本発明において、(c)成分は、貯蔵時の保存安定性の点から、(b)成分と共に造粒物又は成型物として配合される。

本発明における(c)成分としては、ポリエチレングリコールや炭素数12~20の飽和脂肪酸や重量平均分子量1000~1000000ポリアクリル酸やアクリル酸とマレイン酸の共重合体やそれらの塩から選ばれることが好ましい。なお、炭素数12~20のポリオキシアルキレンアルキルエーテルを用いることもできる。

ポリエチレングリコールとしては好ましくはポリエチレングリコール1000~20000(平均分子量500~25000)で、より好ましくは平均分子量2600~9300、特に好ましくは平均分子量7300~9300のものが良好である。また、炭素数12~20の飽和脂肪酸としては、好ましくは炭素数14~20、より好ましくは炭素数14~18の飽和脂肪酸であり、炭素数12~20のポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、好ましくはエチレンオキサイド付加モル数が10~50である。なお、本発明におけるポリエチレングリコールの平均分子量は、化粧品原料基準(第2版注解)記載の平均分子量を示す。また、ポリアクリル酸やその塩の重量平均分子量は、ポリエチレングリコールを標準物質とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値である。

[0034] また、該造粒物には洗濯浴中での溶解性を改善するなどのために、オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩又はポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩あるいはこれらの混合物等の界面活性剤と併用してもよく、造粒物中における含有量としては、0~50質量%が好ましく、より好ましくは3~40質量%、さらに好ましくは5~30質量%である。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、アルキル基の炭素数は10~20が好ましく、より好ましくはエチレンオキサイド(以下、EOと略す)及び/又はプロピレンオキサイド(以下、POと略す)の付加体である。平均付加モル数は、EO、PO、ある

いはEOとPOの混合の何れも場合も、合計で好ましくは4~20、より好ましくは5~15であり、EO/POのモル比は、好ましくは5/0~1/5、より好ましくは5/0~1/2である。

オレフィンスルホン酸塩としては、アルキル基の炭素数が14~18である α -オレフィンスルホン酸のナトリウム又はカリウム塩が好ましい。

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、アルキル基の炭素数が10~14である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム又はカリウム塩が好ましい。

また、アルキル硫酸エステル塩としては、アルキル基の炭素数が10~18であり、しかもナトリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましく、特にラウリル硫酸エステルナトリウム又はミリスチル硫酸エステルナトリウムが好ましい。

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩としては、炭素数10~18のアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好ましく、またナトリウム塩が良好である。ここでオキシエチレン基の平均重合度(以下、平均重合度をPOEで示す)は1~10が好ましく、より好ましくは1~5であり、特にポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム(POE=2~5)、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸エステルナトリウム(POE=2~5)が好ましい。

[0035] 本発明では、上記銅および/またはマンガン化合物の造粒物を任意の方法で製造することができる。また、(c)成分は、予め融解して添加することで好ましい結果を得ることができる。このとき(c)成分を融解させる温度は40~100°Cが好ましく、より好ましくは50~100°C、さらに好ましくは50~90°Cである。これらは均一になるまで攪拌混合した後、通常の造粒機により製剤化する。

好ましい造粒法として、押出造粒を挙げることができ、平均粒径が100~1200 μ mの造粒物にすることが好ましく、より好ましくは300~1000 μ mである。また、その他の造粒法としては、ブリケット機による錠剤形状にすることも好ましい造粒法として挙げることができる。

ここで、平均粒径は、後述するふるいを用いて粒度分布を求め、その粒度分布から算出する等の方法によって確認することができる。

[0036] また、銅および/またはマンガン化合物の造粒物には、(c)成分や界面活性剤に

加えて、フィルム形成性重合体、ゼオライト等と混合して造粒物として配合することもできる。造粒物に界面活性剤などを含有する場合は、(c)成分の含有量から界面活性剤の含有量を減らして調整すればよい。

本発明における(c)成分の含有量は、特に制限されるものではないが、漂白剤組成物であれば、組成物中に0.1～5質量%が好ましく、より好ましくは0.3～5質量%である。上記範囲を超えても過酸化水素系化合物の安定性や衣類に対するダメージ抑制効果が高まらない場合があり、上記範囲未満では造粒または成型した効果が得られない場合や、造粒または成型が困難な場合がある。漂白洗浄剤組成物であれば、組成物中に0.01～3質量%が好ましく、より好ましくは0.05～2質量%である。上記範囲を超えても過酸化水素系化合物の安定性や衣類に対するダメージ抑制効果が高まらない場合があると同時に、十分な界面活性剤の含有量が確保できず十分な洗浄効果が得られない場合があり、上記範囲未満では造粒または成型した効果が得られない場合や、造粒または成型が困難な場合がある。

[0037] 本発明において、(a)成分を含まずに、(b)成分および(c)成分を一緒に造粒物中または成型物中にする場合は、(b)成分/(c)成分の造粒物または成型物中の含有量は、過酸化水素系化合物の安定性や衣類に対するダメージの点から、0.05～3質量%/1～99.95質量%が好ましく、0.1～1質量%/1～99.9質量%がより好ましい。

[0038] 本発明において、(a)成分を含まずに、(b)成分および(c)成分を一緒に造粒物または成型物にする場合、漂白性組成物中への造粒物または成型物の配合量は、特に制限されるものではない。

漂白剤組成物であれば、組成物中に1～5質量%が好ましく、より好ましくは3～5質量%である。上記範囲を超えても漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果が高まらない場合があり、上記範囲未満では殺漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果が得られない場合がある。

漂白洗浄剤組成物であれば、組成物中に0.5～3質量%が好ましく、より好ましくは1～3質量%である。上記範囲を超えても漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果が高まらない場合があると同時に、衣類に対するダメージが生じる場合や、十分な界面

活性剤の含有量が確保できず十分な洗浄効果が得られない場合があり、上記範囲未満では漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果が得られない場合がある。

[0039] また、(b)成分による衣類の損傷や退色の抑制、保存安定時における過酸化水素系化合物の分解抑制をより向上させるには、(a)成分と(b)成分ができる限り近くに存在するとより効果的である。その方法としては、(a)成分、(b)成分および(c)成分を含む造粒物、又は(a)成分と(b)成分を錯体化させた後(c)成分で造粒させる方法、あるいは(b)成分と(d)成分を含む造粒物あるいは成型物を予め調製した後、(a)成分又は(a)成分に適宜加えた成分で被覆する等の方法が挙げられる。この中で調製の簡便さと製造コストと考えあわせると、(a)成分、(b)成分および(c)成分を含む造粒物又は成型物として用いるのが特に好ましい。

[0040] また、(b)成分の溶解性を向上させ、効率的に高い殺菌・除菌効果を発揮させるために、(b)成分および(c)成分を水や溶剤に溶解、分散させた後、噴霧し造粒してもよい。

造粒物又は成型物を調製する場合、調製の簡便さと製造コストに加えて、衣類の損傷や退色の抑制、貯蔵時における過酸化水素系化合物の分解抑制、および触媒自身の着色を考慮すると、(c)成分としてポリエチレングリコール6000と(a)成分および(b)成分の組み合わせが好ましい。

さらに、製造性を向上させるために、造粒物又は成型物中に硫酸ナトリウムや炭酸ナトリウムの無機物や、クエン酸ナトリウム等の有機酸塩を添加してもよい。

[0041] 造粒物の製造方法は、特に制限されないが、造粒方法の例としては、(c)成分と共に(a)成分や(b)成分、あるいは銅錯体、必要に応じて界面活性剤や無機塩等を混練機、押出機を用いて、直径1mm程度のヌードル状に押し出したり、ドラムフレーカーで成形した後、粉碎機で粉碎する方法や溶融した(c)成分に(a)成分や(b)成分、必要に応じて後述する(f)成分や無機塩等を溶解、分散させ、ミキサー中で冷却、固化させて、塊状物を調製後、粉碎造粒して造粒物を作製する方法が挙げられる。また、攪拌造粒機、容器回転型造粒機又は流動床造粒機等を用いて、(a)成分、(b)成分、(f)成分や無機塩等を混合した後、(c)成分を添加して造粒する方法も挙げられる。

[0042] 造粒物の粒径は、特に制限されないが、溶解性、安定性等を考慮すれば、平均粒径が100～1200 μ m、特に300～1000 μ mが好ましい。この範囲未満では貯蔵時の過酸化水素系化合物の安定性に悪影響がでる場合があり、またこの範囲を超えると溶解性が悪く、十分な効果が得られない場合がある。ここで平均粒径は、後述するふるいを用いて粒度分布を求め、その粒度分布から算出する等の方法によって確認することができる。

成型物の製造方法は、例えば、(a)成分、(b)成分、(c)成分、あるいは銅またはマンガン錯体と(c)成分、必要に応じて(f)成分や無機塩等を混合機や混練機等で混合、混練した後、押出成型機を用いて、多孔ダイスやスクリーンを通して押出し、切断して、ペレット状の成型物とする方法が挙げられる。

[0043] また、(a)成分、(b)成分、(c)成分、必要に応じて界面活性剤、無機化合物等を混合後、打錠機やブリケットング機で圧縮成形し、必要に応じて、さらに粉砕機で粉砕して大きさを調整する方法も使用できる。この他、漂白剤組成物又は漂白洗浄剤組成物がタブレット型の場合には、(a)成分、(b)成分、(c)成分や必要に応じて他の成分の混合物を予め調製し、該混合物と漂白剤組成物又は漂白洗浄剤組成物中の残りの成分とを打錠機(臼)に供給して、圧縮成形し、漂白剤組成物又は漂白洗浄剤組成物を調製してもよい。

[0044] 本発明において、(a)成分、(b)成分、(c)成分を一緒に造粒物又は成型物にする場合は、(a)成分／(b)成分／(c)成分の造粒物又は成型物中の各々の含有量は、1～50質量％／0.5～10質量％／20～98.5質量％が好ましく、25～45質量％／1～5質量％／30～74質量％がより好ましい。(a)成分は、漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果や保存安定性、衣類に対する損傷や退色、触媒自身の着色の点から上記範囲が好ましく、(b)成分は保存安定性、衣類に対する損傷や退色の点から上記範囲が好ましく、(c)成分は保存安定性、製造性や形状保持、溶解性の点から上記範囲が好ましい。

本発明において、(a)成分、(b)成分を銅またはマンガン錯体として(c)成分と一緒に造粒または成型物にする場合の錯体／(c)成分の造粒物中の含有量は2～60質量％／30～98質量％が好ましく、20～40質量％／30～80質量％がさらに好まし

い。

[0045] 本発明において、(a)成分、(b)成分および(c)成分を一緒に造粒物または成型物にする場合、または(a)成分と(b)成分を銅またはマンガン錯体にしてから(c)成分と一緒に造粒物または成型物にする場合の漂白性組成物中への配合量は、特に制限されるものではない。

漂白剤組成物であれば、組成物中に0.5～5質量%が好ましく、より好ましくは2～5質量%である。上記範囲を超えても殺菌・除菌効果が高まらない場合があると共に過酸化水素系化合物の安定性や衣類へのダメージの点から好ましくない場合があり、上記範囲未満では殺菌・除菌効果が得られない場合がある。

漂白洗浄剤組成物であれば、組成物中に0.1質量%～3質量%が好ましく、より好ましくは0.3～2質量%である。上記範囲を超えても漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果が高まらない場合があると同時に、衣類に対するダメージが生じたり、グラム陽性菌に対する効果が低下したりする場合や、十分な界面活性剤の含有量が確保できず十分な洗浄効果が得られない場合があり、上記範囲未満では漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果が得られない場合がある。

[0046] さらに、衣類の損傷や退色防止効果を高める目的の為に、4-メトキシフェノール等のラジカルトラップ剤を含有する場合は、造粒物又は成型物中1質量%以上10質量%未満含有するのが好ましく、より好ましくは1～5質量%である。また、押出造粒法で造粒物や成型物を調製する場合には、粘度調整を行い、製造性を向上するために、クエン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等の有機又は無機塩を含有する場合や、粉碎助剤としてA型ゼオライト等のアルミノ珪酸塩を含有する場合は、造粒物又は成型物中3～50質量%含有するのが好ましく、より好ましくは5～40質量%である。ラジカルトラップ剤や有機又は無機塩を含有する場合は、他の成分を含有する場合と同様に、(c)成分の含有量からラジカルトラップ剤や有機又は無機塩の含有量を減らして調整すればよい。

[0047] その他に美観を付与の目的の為に、顔料や染料を含有する場合も同様、(c)成分の含有量から顔料や染料の含有量を減らして調整すればよい。

これら(b)成分および(c)成分を含有する造粒物または成型物の中でも、過酸化水

素系化合物の安定性や衣類に対するダメージ、調製の簡便さ、製造コストなどの点から、錯体化せずに(a)成分と(b)成分、(c)成分とを含む造粒物又は成型物として用いるのが特に好ましい。

[0048] 以上説明した(a)成分、(b)成分、(c)成分を組み合わせるにより、微量で高い漂白効果、洗浄効果、除菌・殺菌効果を発揮し、かつ少なくとも(b)成分を(c)成分と共に造粒または成型し、造粒物または成型物として配合することにより過酸化水素系化合物の分解抑制効果に優れる。また、この漂白性組成物は、特に比較的低温条件下においても高い効果を発揮するので、使用条件を選ばずに使用することができる。

[0049] 「(d)成分:水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化水素系化合物」

本発明の(d)成分は、水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化水素系化合物である。(d)成分の具体例としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム・3水和物等が挙げられ、使用時の溶解性や貯蔵時の安定性の点から、過炭酸ナトリウムを用いるのが好ましい。過炭酸ナトリウムは、さらに貯蔵時の安定性を改善するために、被覆過炭酸ナトリウムがより好ましい。特に、ケイ酸及び／又はケイ酸塩とホウ酸及び／又はホウ酸塩とで被覆されたものや、LASなどの界面活性剤と無機化合物とを組み合わせで被覆されたものが好ましい。

[0050] 具体的には、特許第2918991号公報等に記載されているように、ケイ酸及び／又はケイ酸アルカリ金属塩水溶液とホウ酸及び／又はホウ酸アルカリ金属塩水溶液等を噴霧して被覆したものや、特許第2871298号公報などの芳香族炭化水素スルホン酸、及び／又は平均粒径が10～500 μ である珪酸アルカリ塩、炭酸塩、重炭酸塩及び硫酸塩で被覆したもの、パラフィンやワックス等の水不溶性有機化合物で被覆したもの等を用いることや、非危険物化のために炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等種々の無機物等と粉体ブレンドして用いることが好ましい。

[0051] さらに界面活性剤の配合等により組成物中の水分が多い組成物、特に漂白洗浄剤組成物の場合には、過炭酸ナトリウムにケイ酸及びホウ酸ナトリウムでコーティングした被覆過酸化水素系化合物、芳香族炭化水素スルホン酸及び珪酸アルカリ塩、炭酸塩、重炭酸塩及び硫酸塩で被覆したものをを用いるのがより好ましい。これら過酸化

水素系化合物は1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

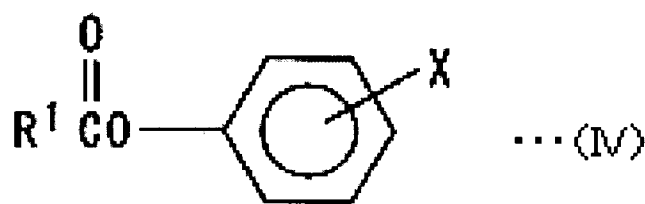
[0052] 被覆過炭酸ナトリウムの製法は、特開昭59-196399号公報、USP4526698号(何れも過炭酸ナトリウムをホウ酸塩で被覆)の他に、特開平4-31498号公報、特開平6-40709号公報、特開平7-118003号公報、特許第2871298号公報に掲載されている方法も挙げることができる。無機過酸化水素系化合物の平均粒径は200~1000 μ mが好ましく、より好ましくは500~1000 μ mである。溶解性及び安定性の両方を満たすために、粒径125 μ m未満の粒子及び1400 μ mを超える粒子は、(d)成分中に10質量%以下であることが好ましい。ここで平均粒径は、後述するふるいを用いて粒度分布を求め、その粒度分布から算出する等の方法によって確認することができる。なお、漂白洗浄剤組成物においては過酸化水素系化合物の安定性を考慮すると、水分が2質量%以下であることが好ましい。

[0053] 本発明における(d)成分の含有量は、特に制限されるものではないが、漂白剤組成物であれば、組成物中に20~90質量%が好ましく、より好ましくは25~90質量%、さらに好ましくは30~90質量%である。上記範囲を超えても殺菌・除菌効果や衣類についてのシミ汚れ、長期間着用後に生じた衣類の黄ばみ汚れに対して漂白効果が高まらない場合があり、上記範囲未満では殺菌・除菌効果や頑固なしみ汚れに対して十分な漂白効果が得られない場合がある。漂白洗浄剤組成物であれば、組成物中に1~20質量%が好ましく、より好ましくは2~20質量%である。上記範囲以上では殺菌・除菌効果や、軽度なシミ汚れに対する漂白効果や衣類の黄ばみ防止効果がこれ以上高まらない場合があると同時に、十分な界面活性剤の含有量が確保できず十分な洗浄効果が得られない場合がある。また、上記範囲未満では、漂白洗浄剤組成物としては殺菌・除菌効果や漂白効果が十分ではない場合がある。

[0054] 「(e)成分:漂白活性化剤」

本発明における漂白活性化剤は下記一般式(IV)であらわされる漂白活性化剤である。

[化16]



(R1: 炭素数7~18の飽和または不飽和結合を含んでもよい直鎖アルキル基

X: $-H$ 、 $-COOM$ または $-SO_3M$ (Mは陽イオン))

[0055] 本発明において、(a)成分、(b)成分、(d)成分に加えてさらに(e)成分、すなわち上記一般式(IV)で表される漂白活性化剤を併用することで、グラム陰性菌、グラム陽性菌に対する殺菌・除菌効果を発現することが可能となり、幅広い菌に対する高い効果が期待できる。従来から漂白活性化剤による黄色ブドウ球菌などのグラム陽性菌に対する殺菌・除菌効果は知られているが、(d)成分の存在下において(b)成分のような遷移金属塩と併用するとその効果が低下するといった問題があったが、本発明の特定の(a)成分と組み合わせることで、グラム陰性菌、グラム陽性菌の両菌に効果が発現することを見出した。

[0056] 本発明に用いられる(e)成分は有機過酸前駆体であり、過酸化水素系化合物によって有機過酸を発生する化合物である。(e)成分の具体的な例としては、オクタノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、デカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタノイルオキシ安息香酸、ノナノイルオキシ安息香酸、デカノイルオキシ安息香酸、ウンデカノイルオキシ安息香酸、ドデカノイルオキシ安息香酸、オクタノイルオキシベンゼン、ノナノイルオキシベンゼン、デカノイルオキシベンゼン、ウンデカノイルオキシベンゼン、ドデカノイルオキシベンゼン等が挙げられる。

これらの漂白活性化剤の中でも、殺菌除菌効果の点からは、C9~C12の有機過酸を生成するデカノイルオキシ安息香酸、ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム等が好ましく、衣類の退色へ与える影響の点からは、4-デカノイルオキシ安息香酸、4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

[0057] 本発明において、(e)成分は、貯蔵時の保存安定性の点から、造粒物又は成型物として配合されることが好ましい。造粒物又は成型物中における漂白活性化剤の含有量は、好ましくは30～95質量%、より好ましくは50～90質量%である。含有量がこの範囲外では造粒した効果が十分に得られ難くなる場合がある。

これらはポリエチレングリコールや、炭素数12～20の飽和脂肪酸や、重量平均分子量1000～1000000のポリアクリル酸や、その塩から選ばれるバインダー化合物を用いて造粒物又は成型物にすることが好ましい。

ポリエチレングリコールとしては、好ましくはポリエチレングリコール1000～20000(平均分子量500～25000)であり、より好ましくは平均分子量2600～9300、さらに好ましくは平均分子量7300～9300のものである。

また、炭素数12～20の飽和脂肪酸としては、好ましくは炭素数14～20であり、より好ましくは炭素数14～18の飽和脂肪酸である。

なお、本発明におけるポリエチレングリコールの平均分子量は、化粧品原料基準(第2版注解)記載の平均分子量を示す。また、ポリアクリル酸やその塩の重量平均分子量は、ポリエチレングリコールを標準物質とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値である。このようなバインダー物質は造粒物中に0.5～30質量%、好ましくは1～20質量%、より好ましくは5～20質量%使用する。

[0058] また、該造粒物には漂白活性化剤の洗濯浴中での溶解性を改善するために、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、又はポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、あるいはこれらの混合物等の界面活性剤と併用するのが好ましく、造粒物中の含有量は、好ましくは0～50質量%、より好ましくは3～40質量%、さらに好ましくは5～30質量%である。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、アルキル基の炭素数は10～15が好ましく、好ましくはエチレンオキサイド(以下、EOと略す)及び/又はプロピレンオキサイド(以下、POと略す)の付加体である。平均付加モル数は、EO、PO、あるいはEOとPOの混合の何れも場合も、合計で好ましくは4～30、より好ましくは5～15であり、EO/POのモル比は、好ましくは5/0～1/5、より好ましくは5/0～1/2で

ある。

オレフィンスルホン酸塩としては、アルキル基の炭素数が14~18である α -オレフィンスルホン酸のナトリウム塩又はカリウム塩が好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、アルキル基の炭素数が10~14である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩又はカリウム塩が好ましい。また、アルキル硫酸エステル塩としては、アルキル基の炭素数が10~18であることが好ましく、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩がより好ましく、ラウリル硫酸エステルナトリウム又はミリスチル硫酸エステルナトリウムがさらに好ましい。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩としては、炭素数10~18のアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好ましく、より好ましくはナトリウム塩である。ここでオキシエチレン基の平均重合度(以下、平均重合度をPOEで示す)は1~10が好ましく、より好ましくは1~5が良好であり、さらに好ましくはポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム(POE=2~5)、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸エステルナトリウム(POE=2~5)である。

[0059] 本発明では、上記漂白活性化剤の造粒物を任意の方法で製造することができる。また、(c)成分は予め融解して添加することで、より好ましい結果を得ることができる。この時、(c)成分を融解させる温度は40~100°Cが好ましく、より好ましくは50~100°C、さらに好ましくは50~90°Cである。これらは均一になるまで攪拌混合した後、通常の造粒機により製剤化される。好ましい造粒法として、押出造粒を挙げることができ、平均粒径が500~5000 μ m、好ましくは500~3000 μ mの造粒物にすることが好ましい。また、その他の造粒法としてはブリケット機による錠剤形状にすることも好ましい造粒法として挙げることができる。

[0060] ここで、上記漂白活性化剤は、貯蔵中に漂白剤又は漂白洗浄剤中のアルカリ成分と水分の存在により加水分解を生じ、漂白及び殺菌効果が失われることが知られている。そこで、本発明において、上記漂白活性化剤は、このような分解を防ぐために、上記(c)成分や後述する(f)成分や無機塩等に加えて、フィルム形成性重合体、ゼオライト等と混合して造粒物として配合することがより好ましい。

[0061] 本発明の(e)成分は、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物において(a)成分、(b)

)成分、またはそれらの錯体と造粒物又は成型物として使用することもできる。

(e)成分の漂白性組成物中への配合量は、特に制限されるものではないが、漂白剤組成物であれば、組成物中に1～5質量%が好ましく、より好ましくは3～5質量%である。上記範囲を超えても殺菌・除菌効果が高まらない場合があり、上記範囲未満では十分な殺菌・除菌効果が得られない場合がある。漂白洗浄剤組成物であれば、組成物中に0.1～3質量%が好ましく、より好ましくは0.1～2質量%である。上記範囲を超えても殺菌・除菌効果が高まらない場合があると同時に、衣類に対するダメージが生じたり、十分な界面活性剤の含有量が確保できず十分な洗浄効果が得られない場合があり、上記範囲未満では殺菌・除菌効果が得られない場合がある。

[0062] 「(f)成分:界面活性剤」

本発明の(f)成分は界面活性剤である。漂白洗浄剤組成物の場合は(f)成分が必須であり、漂白剤組成物の場合は(f)成分を含むことが好ましい。具体的には、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0063] アニオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げる事ができる。

(1)炭素数8～18のアルキル基を有する直鎖又は分岐鎖のアルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS又はABS)。

(2)炭素数10～20のアルカンスルホン酸塩。

(3)炭素数10～20の α -オレフィンスルホン酸塩(AOS)。

(4)炭素数10～20のアルキル硫酸塩又はアルケニル硫酸塩(AS)。

(5)炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(又はアルケニル)基を有するアルキル(又はアルケニル)エーテル硫酸塩(AES)。

(6)炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均3～30モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(又はアルケニル)基を有するアルキル(又はアルケニル)フェニルエーテル硫酸塩。

(7)炭素数2~4のアルキレンオキサイドのいずれか、又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド(モル比EO/PO=0.1/9.9~9.9/0.1)を、平均0.5~10モル付加した炭素数10~20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(又はアルケニル)基を有するアルキル(又はアルケニル)エーテルカルボン酸塩。

(8)炭素数10~20のアルキルグリセリルエーテルスルホン酸のようなアルキル多価アルコールエーテル硫酸塩。

(9)炭素数8~20の飽和又は不飽和 α -スルホ脂肪酸塩又はそのメチル、エチルもしくはプロピルエステル(α -SF又はMES)。

(10)長鎖モノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸塩。

(11)ポリオキシエチレンモノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸塩。

(12)炭素数10~20の高級脂肪酸塩(石鹼)。

これらのアニオン界面活性剤は、ナトリウム、カリウムといったアルカリ金属塩や、アミン塩、アンモニウム塩等として用いることができる。また、これらのアニオン界面活性剤は混合物として使用してもよい。

アニオン界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)のアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)や、AOS、MES、AS、AESのアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)、高級脂肪酸のアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)等を好適なものとして挙げることができ、特に炭素鎖長14~18のMESを含有することが好ましい。

[0064] ノニオン界面活性剤としては、従来から洗剤に使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のノニオン界面活性剤を使用することができる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げるができる。

(1)炭素数6~22、好ましくは8~18の脂肪族アルコールに炭素数2~4のアルキレンオキサイドを平均3~30モル、好ましくは4~20モル、さらに好ましくは5~17モル付加したポリオキシアルキレンアルキル(又はアルケニル)エーテル。この中でも、ポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル(又はアルケニル)エーテルが好適である。ここで使用される脂肪族アルコールとしては、第1級アルコールや、第2級アルコールが挙げられる。また、

そのアルキル基は、分岐鎖を有していてもよい。脂肪族アルコールとしては、第1級アルコールが好ましい。

(2)ポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)フェニルエーテル。

(3)長鎖脂肪酸アルキルエステルのエステル結合間にアルキレンオキサイドが付加した、例えば下記一般式(V)で表される脂肪酸アルキルエステルアルコキシレート。

[化17]



(式中、 R^9CO は、炭素数6~22、好ましくは8~18の脂肪酸残基を示し、 OA は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の炭素数2~4、好ましくは2~3のアルキレンオキサイドの付加単位を示し、 n はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、一般に3~30、好ましくは5~20の数である。 R^{10} は炭素数1~3の置換基を有してもよい低級アルキル基である。)

(4)ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル。

(5)ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル。

(6)ポリオキシエチレン脂肪酸エステル。

(7)ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油。

(8)グリセリン脂肪酸エステル。

(9)脂肪酸アルカノールアミド。

(10)ポリオキシエチレンアルキルアミン。

(11)アルキルグリコシド。

(12)アルキルアミンオキサイド。

上記のノニオン界面活性剤の中でも、融点が40°C以下でHLBが9~16のポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシレート、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシプロポキシレート等が好適に用いられる。また、これらのノニオン界面活性剤は1種又は2

種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

なお、本発明におけるノニオン界面活性剤のHLBとは、Griffinの方法により求められた値である(吉田、進藤、大垣、山中共編、「新版界面活性剤ハンドブック」、工業図書株式会社、1991年、第234頁参照)。

また、本発明における融点とは、JIS K8001「試薬試験法通則」に記載されている凝固点測定法によって測定された値である。

[0065] カチオン界面活性剤としては、従来から洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種のカチオン界面活性剤を使用することができる。カチオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1)ジ長鎖アルキルジ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

(2)モノ長鎖アルキルトリ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

(3)トリ長鎖アルキルモノ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

(上記長鎖アルキルは炭素数12~26、好ましくは14~18のアルキル基、短鎖アルキルは炭素数1~4、好ましくは1~2のアルキル基、ベンジル基炭素数2~4、好ましくは2~3のヒドロキシアルキル基、又はポリオキシアルキレン基を示す。)

[0066] 両性界面活性剤としては、従来から洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種の両性界面活性剤を使用することができる。

[0067] なお、本発明は上記界面活性剤に限定されるものではなく、これらを1種又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

本発明の漂白性組成物においては、安定性の面から、(f)成分は、界面活性剤含有粒子として、(b)及び(c)成分と別粒子として調製されるのが好ましく、特に、(c)成分の造粒用基剤として用いられる界面活性剤を除いて、(a)、(b)及び(c)成分と別粒子として調製されるのがより好ましい。

[0068] 本発明の漂白性組成物である漂白剤組成物に使用するのに好適な界面活性剤含有粒子の製造方法は、アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子と、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子の2種に大きく分けることができる。

本発明の漂白性組成物である漂白洗浄剤組成物に使用される界面活性剤含有粒

子の製造方法は、アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子と、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子の2種に大きく分けることができる。

[0069] (アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子)

本発明におけるアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子とは、アニオン界面活性剤必須成分とし、粒子中に配合されている界面活性剤成分の中でアニオン界面活性剤の含有量が最も多くなっている粒子を意味する。よって、アニオン界面活性剤以外のノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤も含有量は制限されるものの、好適に配合可能である。

[0070] アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子で用いられるアニオン界面活性剤としては、前述の(f)成分として挙げたように、従来から洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種のアニオン界面活性剤を使用することができる。

アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子において、界面活性剤は、アニオン界面活性剤を主界面活性剤として、通常、アニオン界面活性剤の1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0071] アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子中の全界面活性剤化合物の含有量としては、十分な洗浄性能を付与する点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～70質量%、さらに好ましくは15～50質量%である。また、アニオン界面活性剤/その他界面活性剤の質量比率としては、100/0～50/50であり、好ましくは100/0～55/45、さらに好ましくは95/5～70/30である。

[0072] アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子には、前記各種添加剤及び補助成分を特に限定されることなく、使用することができる。

このうち、無機ビルダーとしては、溶解性向上の効果を併せ持つものとして、炭酸カリウム、硫酸カリウム等のカリウム塩や、塩化カリウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属塩化物が挙げられる。このうち、炭酸カリウムや、塩化カリウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属塩化物が溶解性向上効果とコストのバランスから好ましいものである。

炭酸カリウムを配合する場合、その含有量は溶解性向上効果の点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは1～15質量%、より好ましくは2～12質量%、さらに好ましくは5～10質量%である。

アルカリ金属塩化物を配合する場合、その含有量は溶解性向上効果の点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～8質量%、さらに好ましくは3～7質量%である。

[0073] アニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子の物性値は、特に制限されるものではないが、嵩密度は、通常0.3g/mL以上、好ましくは0.5～1.2g/mL、より好ましくは0.6～1.1g/mLである。

また、平均粒径は、好ましくは200～1500 μ m、より好ましくは300～1000 μ mである。平均粒径が200 μ m未満になると粉塵が発生し易くなる場合があり、一方、1500 μ mを超えると、溶解性が不十分になる場合がある。

さらに、界面活性剤含有粒子の流動性は、安息角として60°以下、特に50°以下が好適である。安息角が60°を超えると粒子の取扱性が悪化する場合がある。なお、安息角は、容器に満たした粒子が流出するときに形成されるすべり面の水平面となす角を測定する、いわゆる排出法による安息角測定法により測定することができる。

[0074] アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子は、大きく以下の2種の方法によって得ることができる。

(1) 中和塩型のアニオン界面活性剤を造粒する方法。

(2) アニオン界面活性剤の酸前駆体をドライ中和して造粒する方法。

[0075] (1) 中和塩型のアニオン界面活性剤を造粒する方法では、以下の造粒方法によって得ることができる。

(1-1) 洗剤成分の原料粉末及びバインダー化合物(界面活性剤、水、液体高分子成分等)を捏和・混練した後、押出して造粒する押出造粒法、

(1-2) 捏和・混練した後、得られた固形洗剤を破碎して造粒する捏和・破碎造粒法、

(1-3) 原料粉末にバインダー化合物を添加し攪拌羽根で攪拌して造粒する攪拌造粒法、

(1-4)原料粉末を転動させつつバインダー化合物を噴霧して造粒する転動造粒法

、

(1-5)原料粉末を流動化させつつ、液体バインダーを噴霧し造粒する流動層造粒法等が挙げられる。

[0076] (2)アニオン界面活性剤の酸前駆体をドライ中和して造粒する方法では、アニオン界面活性剤の酸前駆体とアルカリ性無機粉体を接触・混合させつつ中和し、造粒する必要があるが、基本的には(1)中和塩型のアニオン界面活性剤を造粒する方法で用いられる造粒方法が同様に好適に利用される。具体的方法、装置、条件等は前述した通りである。

好適なアニオン界面活性剤の酸前駆体は、前述した好適に利用できるアニオン界面活性剤の酸前駆体であれば、いずれの酸前駆体も好適に利用可能である。また、中和剤としてのアルカリ性粉体としては特に限定されるものではないが、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属リン酸塩等が挙げられる。アルカリ金属炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム・カリウム等が挙げられ、アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、層状珪酸ナトリウム等が挙げられ、アルカリ金属リン酸塩としては、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中で、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、その中でも特に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム・カリウムが好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0077] 上述した方法により造粒されたアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子は、必要に応じて分級して所望の粒度の界面活性剤含有粒子のみ製品に利用することもできる。

[0078] (ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子)

本発明におけるノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子とは、ノニオン界面活性剤を必須成分として含有し、粒子中に配合されている界面活性剤成分の中でノニオン界面活性剤の含有量が最も多くなっている粒子を意味する。従って、ノニオン界面活性剤以外のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等他の界面活性剤も含有量は制限されるものの、配合することがで

きる。

ノニオン界面活性剤としては、従来から洗剤に使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のノニオン界面活性剤を使用することができる。ノニオン界面活性剤としては、前述の(f)成分に挙げたものと同様のものが利用可能である。ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中のノニオン界面活性剤としては、融点が40°C以下でHLBが9~16のポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシレート、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシプロポキシレートが好ましい。その他、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等他の界面活性剤も、前述の(d)成分に挙げたものと同様のものが好適に利用可能である。上記界面活性剤は1種又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができ、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤として、通常、ノニオン界面活性剤は1種又は2種以上を組み合わせる用いる。

[0079] ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中の、全活性剤化合物の含有量は、十分な洗浄性能を付与する点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは5~85質量%、より好ましくは10~60質量%である。また、ノニオン界面活性剤/その他界面活性剤の質量比率としては、100/0~50/50であり、好ましくは100/0~60/40、さらに好ましくは95/5~70/30である。

[0080] ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中に含まれる(f)成分として、無機及び有機の洗浄ビルダーが挙げられる。洗浄ビルダーとしては前述のアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子に配合可能な洗浄ビルダーが同様に利用可能である。好適な洗浄ビルダー、洗浄ビルダーの含有量についても同様である。

また、ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中には、ノニオン界面活性剤を担持するための吸油性担体や、造粒助剤としての粘土鉱物等を配合することが好ましい。

[0081] 吸油性担体としては、JIS-K5101試験方法で表される吸油量が、好ましくは80mL/100g以上、より好ましくは150~600mL/100gの吸油性である物質が好適に用いられる。このような吸油性担体としては、例えば特開平5-125400号公報や特開平5-209200号公報記載の成分が挙げられる。

これらの吸油性担体は、1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。吸油性担体は、ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中、好ましくは0.1~25質量%、より好ましくは0.5~20質量%、さらに好ましくは1~15質量%含有される。

[0082] 粘土鉱物としては、特に、スメクタイト群に属し、その結晶構造がジオクタヘドラル型3層構造又はトリオクタヘドラル型3層構造をとるものが好ましい。本発明の洗剤成分として使用できる粘土鉱物は、好ましくは吸油量が80mL/100g未満、さらに好ましくは30~70mL/100gで、高密度が好ましくは0.1g/mL以上、さらに好ましくは0.2~1.5g/mLのものである。

このような粘土鉱物の具体例としては、特開平9-87691号公報記載の成分が挙げられる。

粘土鉱物は、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子中好ましくは0.1~30質量%、より好ましくは0.5~20質量%、さらに好ましくは1~10質量%含有される。

[0083] 本発明に用いられるノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子には、前記各種添加剤及び補助成分としてアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子に好適に配合可能なものを、同様に用いることができる。

[0084] ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子の物性値は、特に制限されるものではないが、高密度は、通常0.3g/mL以上、好ましくは0.5~1.2g/mL、より好ましくは0.6~1.1g/mLである。また、平均粒径は、好ましくは200~1500 μ m、より好ましくは300~1000 μ mである。平均粒径が200 μ m未満になると粉塵が発生し易くなる場合があり、一方、1500 μ mを超えると溶解性が不十分になる場合がある。さらに、界面活性剤含有粒子の流動性は、安息角として60°

以下、特に50°以下が好適である。60°を超えると粒子の取扱性が悪化する場合がある。

[0085] ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子も、アニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子と同様に、上記の造粒方法によって得ることができる。

このように、界面活性剤含有粒子を用いる場合、本発明の漂白剤組成物である漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、アニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子及び／又はノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子と、それ以外の成分とを混合して調製することができる。

[0086] 最終的に得られた漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の物性値は、特に制限されるものではないが、嵩密度は、通常0.3g/mL以上、好ましくは0.4~1.2g/mL、より好ましくは0.5~1.0g/mLである。また、平均粒径は、好ましくは200~1500 μ m、より好ましくは300~1000 μ mである。200 μ m未満になると粉塵が発生し易くなる場合があり、一方、1500 μ mを超えると溶解性が不十分になる場合がある。さらに、界面活性剤含有粒子の流動性は、安息角として60°以下、特に50°以下が好適である。60°を超えると粒子の取扱性が悪化する場合がある。

[0087] 漂白洗浄剤組成物中に含まれる(f)成分の界面活性剤の含有量は、十分な洗浄性能を付与する点から、漂白洗浄剤組成物中に好ましくは10~50質量%、より好ましくは15~40質量%、さらに好ましくは15~35質量%である。また、アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の合計量は、界面活性剤全量の50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

(f)成分は、漂白剤組成物の場合、造粒物又は成型物中だけでなく、漂白剤組成物中に疎水性成分(香料等)の溶解性向上や衣類への浸透性向上の目的の為にさらに漂白洗浄剤組成物に使用の界面活性剤を配合することができる。その含有量としては、0.1~15質量%が好ましく、より好ましくは0.2~10質量%である。

[0088] (任意成分)

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中には、上記(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)成分に加えて、必要に応じて本発明の効果に悪影響を与えない範囲で各

種添加剤等を配合することができる。具体的には、下記に示す。

[0089] 「洗浄性ビルダー」

また、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中に含まれる(f)成分として、無機及び有機の洗浄性ビルダーが挙げられる。

[0090] (無機ビルダー)

無機ビルダーとしては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、結晶性層状珪酸ナトリウム(例えばクラリアントジャパン社製の商品名[Na-SKS-6](δ -Na₂O·2SiO₂))等の結晶性アルカリ金属珪酸塩、非晶質アルカリ金属珪酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩化物、結晶性アルミノ珪酸塩、無定形アルミノ珪酸塩等が挙げられる。

無機ビルダーの中では、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、アルミノ珪酸塩が好ましい。

アルミノ珪酸塩としては、結晶質、非晶質(無定形)のいずれのものも用いることができるが、カチオン交換能の点から結晶性アルミノ珪酸塩が好ましい。結晶性アルミノ珪酸塩としてはA型、X型、Y型、P型ゼオライト等が好適に配合でき、平均一次粒子径は0.1~10 μmが好ましい。結晶性アルミノ珪酸塩の含有量は、漂白洗浄剤組成物の1~40質量%が好ましく、2~30質量%が洗浄力及び流動性等の粉体物性の点で特に好ましい。

結晶性アルカリ金属珪酸塩を漂白洗浄剤組成物中に配合する場合は、0.5~40質量%が好ましく、より好ましくは1~25質量%、さらに好ましくは3~20質量%、特に好ましくは5~15重量%含有することが洗浄力の点から好ましい。

[0091] (有機ビルダー)

有機ビルダーとしては、たとえば、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルアルコール共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ヒドロキシアクリル酸重合体、デンプン、セルロース、アミロース、ペクチン等の多糖類酸化物やカルボキシメチルセルロース等の多糖類誘導体等が挙げられる。

これらの有機ビルダーの中では、ポリアクリル酸塩、アクリル酸-マレイン酸共重合体が好ましく、特に、分子量が1000~80000のアクリル酸-マレイン酸共重合体の塩、ポリアクリル酸塩が好適である。有機ビルダーの含有量は、漂白洗浄剤組成物中0.5~20質量%が好ましく、より好ましくは1~10質量%、さらに好ましくは2~5質量%である。

[0092] 洗浄性ビルダーは、1種又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。洗浄力、洗濯液中での汚れ分散性を改善する目的から、ポリアクリル酸塩、アクリル酸-マレイン酸共重合体塩等の有機ビルダーとゼオライト等の無機ビルダーとを併用するのが好ましい。洗浄性ビルダーの含有量は、十分な洗浄性を付与するために、漂白洗浄剤組成物中10~80質量%が好ましく、より好ましくは20~75質量%である。

[0093] 「香料」

香料としては、特開2002-146399号公報や特開2003-89800号公報記載の成分が用いることができる。

なお、香料組成物とは、香料成分、溶剤、香料安定化剤等からなる混合物である。本発明の漂白性組成物に上記香料組成物を配合する場合、その含有量は漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中好ましくは0.001~20質量%、より好ましくは0.01~10質量%である。

本発明の漂白性組成物に上記香料成分を配合する場合、上記の界面活性剤含有粒子の調製時に界面活性剤含有粒子あるいは最終的に得られた漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に対して、混合機内で香料成分を噴霧あるいは滴下して用いられるのがよく、噴霧して用いられるのがより好ましい。

[0094] 「色素」

組成物の外観を良好にするために、各種色素を用いることができる。漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に用いられる色素としては、染料や顔料が挙げられるが、中でも保存安定性の点から顔料が好ましく酸化物等耐酸化性を有するものが特に好ましい。好ましい化合物としては、酸化チタン、酸化鉄、コバルトフタロシアニン、群青、紺青等が挙げられる。また、これら色素は、錯体と一緒に造粒するのが好ましく、この

場合、ポリエチレングリコール(PEG)等のバインダー化合物に色素を溶解又は分散したものを用いるのが好ましい。

[0095] 「蛍光増白剤」

本発明の漂白性組成物には、蛍光染料として、4, 4'-ビス-(2-スルホスチリル)-ビフェニル塩、4, 4'-ビス-(4-クロロ-3-スルホスチリル)-ビフェニル塩、2-(スチリルフェニル)ナフトチアゾール誘導体、4, 4'-ビス(トリアゾール-2-イル)スチルベン誘導体、ビス-(トリアジニルアミノスチルベン)ジスルホン酸誘導体等が挙げられる。

商品名としてはホワイトテックスSA、ホワイトテックスSKC(住友化学株式会社製)、チノパールAMS-GX、チノパールDBS-X、チノパールCBS-X(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、Lemonite CBUS-3B(Khyati Chemicals)等を含むことができる。これらの中ではチノパールCBS-X、チノパールAMS-GXがより好ましく、含有量としては、0.001~1質量%が好ましい。これらは1種で用いても、2種以上併用して用いてもよい。

[0096] 「酵素」

酵素(本来的に酵素作用を洗浄工程中になす酵素である)としては、酵素の反応性から分類すると、ハイドrolラーゼ類、オキシドレダクターゼ類、リアーゼ類、トランスフェラーゼ類及びイソメラーゼ類を挙げることができるが、本発明にはいずれも適用できる。特に好ましいのは、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼ、ヌクレアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ及びペクチナーゼ等である。プロテアーゼの具体例としては、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲナーゼ、ケラチナーゼ、エラスターゼ、スプチリシン、BPN、パパイン、プロメルン、カルボキシペプチターゼA及びB、アミノペプチターゼ、アスパルギロペプチターゼA及びB等であり、市販品として、サビナーゼ、アルカラーゼ、エバラーゼ、カンナーゼ(ノボザイムズ社製)、API21(昭和電工株式会社製)、マクサカル、マクサペム(ジェネンコア社製)、特開平5-25492号公報記載のプロテアーゼK-14もしくはK-16等を挙げることができる。エステラーゼの具体例としては、ガストリックリパーゼ、バンクレアチックリパーゼ、植物リパーゼ類、ホスホリパーゼ類、コリンエステラーゼ類及びホスホターゼ類等を挙げることができる。リパーゼ

の具体例としては、リポラーゼ、ライペックス(ノボザイムズ社製)、リポサム(昭和電工株式会社製)等の市販のリパーゼを挙げることができる。また、セルラーゼとしては市販品のセルザイム(ノボザイムズ社製)、特開昭63-264699号公報の請求項4記載のセルラーゼ等を挙げることができる。アミラーゼとしては市販のターマミル、デュラミル(ノボザイムズ社製)等を挙げることができる。酵素はこれらを1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。なお、酵素は別途安定な粒子として造粒したものを、洗剤生地(粒子)にドライブレンドした状態で使用すると好適である。

[0097] 「酵素安定剤」

本発明の漂白性組成物は、酵素安定剤として、カルシウム塩、マグネシウム塩、ポリオール、蟻酸、ホウ素化合物等を配合することができる。これらの中では、4ホウ酸ナトリウム、塩化カルシウム等がより好ましく、含有量としては組成物中に0.05~2質量%が好ましい。これらは1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0098] 「その他のポリマー類」

高密度化する場合におけるバインダーや粉末物性剤として、さらには疎水性微粒子に対する再汚染防止効果を付与するため、平均分子量が200~200,000のポリエチレングリコールや重量平均分子量1000~100000のアクリル酸及び/又はマレイン酸のポリマー、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等を配合することができる。また、汚れ放出剤としてテレフタル酸とエチレングリコール及び/又はプロピレングリコール単位とのコポリマー又はターポリマー等を配合することや、色移り防止効果を付与するため、ポリビニルピロリドン等を配合することができる。これらの中では、平均分子量1500~7000のポリエチレングリコールが好ましく、含有量としては0.05~5質量%が好ましい。これらは1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0099] 「ケーキング防止剤」

ケーキング防止剤として、パラトルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、酢酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、微粉末シリカ、粘土、酸化マグネシウム等を配合することができる。

[0100] 「消泡剤」

消泡剤としては、従来から知られている例えばシリコーン／シリカ系のものを挙げる
ことができ、この消泡剤は、次に説明する特開平3-186307号公報4頁左下欄に記
載の方法を用いて製造した消泡剤造粒物としてもよい。まず、日澱化学株式会社製
マルトデキストリン(酵素変性デキストリン)100gに消泡成分としてダウコーニング社製
シリコーン(コンパウンド型、PSアンチフォーム)を20g添加し混合し、均質混合物を
得る。次に、得られた均質混合物50質量%、ポリエチレングリコール(PEG-6000、
融点58°C)25質量%及び中性無水芒硝25質量%を70~80°Cで混合後、不二パワ
ダル株式会社製押出造粒機(型式EXKS-1)により造粒し、造粒物を得る。

- [0101] 本発明の漂白性組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、さらに、一般に衣料
用洗浄剤、殺菌・除菌剤に配合される成分であれば必要に応じて配合することがで
きる。
- [0102] 本発明の漂白性組成物の使用方法は、特に制限されないが、使用方法としては組
成物が漂白剤組成物であれば、洗濯機に洗剤と共に0.02~0.5質量%の溶液に
なるように投入し被洗物を洗濯したり、0.02~2質量%溶液に被洗物を浸け置く等
の方法が好適であり、特に浸け置き時間が15分~12時間程度、好ましくは15~60
分程度の浸け置きに使用することができる。漂白洗浄剤組成物であれば、洗濯機に
0.02~0.2質量%の溶液になるように投入して被洗物を洗濯したり、0.02~2質
量%溶液に被洗物を浸け置く等の方法が好適であり、特に洗濯機に投入して5~20
分間洗濯を行うのに好適に使用することができる。
- [0103] 本発明の漂白性組成物の形態は、粉末、顆粒、タブレット、ブリケット、シート又はバ
ー等の固体であり、より好ましくは粉末である。本発明の漂白性組成物の調製法は、
特に限定されず、例えば上述したように、必要に応じて上記成分を適宜造粒したり、
成型する以外は、各形態の常法に準じて調製することができる。また、製品化の際は
、それぞれの使い勝手や安定性等を考慮した容器が使用されるが、特に湿度や光に
よる過酸化水素系化合物の分解への影響が少ない容器を選ぶことが好ましい。
- [0104] 本発明の漂白性組成物は、その被洗物、使用方法が特に制限されるものではなく
、例えば衣類、布巾、シーツ、カーテン等の繊維製品、木材パルプ等の紙製品、食
器やガラス、洗濯槽等の硬表面等に通常漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物と

同様に使用することによって、これらについての菌などの微生物やしみ、有機物汚れ、黄ばみ物質、ステイン、カビ等を漂白、洗浄、殺菌・除菌することができる。

実施例

[0105] 以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

[0106] <錯体製造例>

「銅錯体L1の製造」

イオン交換水300ml中に、硫酸銅(II)5水和物(関東化学株式会社製)1.0gと、3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸4ナトリウム塩(日本触媒社製)19gとを添加し、室温で10分間攪拌した。その後、150°Cに保持された油浴上で水を減圧留去し、乾燥した固体を回収することにより、3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸銅錯体と3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸との混合物(銅錯体L1)を得た。

[0107] 「銅錯体L2の製造」

イオン交換水300ml中に、硫酸銅(II)5水和物(関東化学株式会社製)1.0gと、メチルグリシンジ酢酸3ナトリウム塩(BASF製)19gとを添加し、室温で10分間攪拌した。その後、150°Cに保持された油浴上で水を減圧留去し、乾燥した固体を回収することにより、メチルグリシンジ酢酸銅錯体とメチルグリシンジ酢酸との混合物(銅錯体L2)を得た。

[0108] 「銅錯体L3の製造」

イオン交換水300ml中に、硫酸銅(II)5水和物(関東化学株式会社製)1.0gと、2,6-ピリジンジカルボン酸(MERCK社製)19gとを添加し、室温で10分間攪拌した。その後、150°Cに保持された油浴上で水を減圧留去し、乾燥した固体を回収することにより、2,6-ピリジンジカルボン酸銅錯体と2,6-ピリジンジカルボン酸との混合物(ピリジンジカルボン酸-Cu錯体(銅錯体L3))を得た。

[0109] 「銅錯体L4の製造」

イオン交換水300ml中に、硫酸銅(II)5水和物(関東化学株式会社製)1.0gと、2,2'-イミノジコハク酸4ナトリウム塩(ランクセス製)19gとを添加し、室温で10分間攪拌した。その後、150°Cに保持された油浴上で水を減圧留去し、乾燥した固体を

回収することにより、2, 2'-イミノジコハク酸銅錯体と2, 2'-イミノジコハク酸との混合物(銅錯体L4)を得た。

[0110] 「マンガン錯体M1の製造」

イオン交換水300ml中に、硫酸マンガン(II)5水和物(関東化学株式会社製)1.0gと、2, 2'-イミノジコハク酸4ナトリウム塩(ランクセス製)19gとを添加し、室温で10分間攪拌した。その後、150°Cに保持された油浴上で水を減圧留去し、乾燥した固体を回収することにより、2, 2'-イミノジコハク酸マンガン錯体と2, 2'-イミノジコハク酸との混合物(マンガン錯体M1)を得た。

[0111] 「マンガン錯体M2の製造」

硫酸銅(II)5水和物0.84gの代わりに、硫酸マンガン(II)5水和物0.82gを使用した以外は、合成例1と同様にし、2, 2'-イミノジコハク酸マンガン錯体を得た。イオン交換水300ml中に、硫酸マンガン(II)5水和物(関東化学株式会社製)1.0gと、メチルグリシンジ酢酸3ナトリウム塩(BASF製)19gとを添加し、室温で10分間攪拌した。その後、150°Cに保持された油浴上で水を減圧留去し、乾燥した固体を回収することにより、メチルグリシンジ酢酸マンガン錯体とメチルグリシンジ酢酸との混合物(マンガン錯体M2)を得た。

[0112] <漂白洗浄剤組成物1の調整>

(a)成分(b)成分(c)成分、および必要に応じてその(f)成分を用いて、以下に示す方法で、表3ではキレート/金属(Cu、MnまたはCo)/バインダー造粒物1~11を、表4ではキレート/金属(CuまたはMn)/バインダー造粒物1~20を製造した。各成分の組成を表3と表4に示す。なお、表3のキレート/金属(Cu)/バインダー造粒物7、8、9について、表4のキレート/金属(Cu)/バインダー造粒物14については、(a)成分、(b)成分の代わりに下記錯体製造例にて製造した錯体(キレート剤含む)を用いた。

[0113] <Cu/バインダー造粒物I、IIの製造例>

(b)銅化合物、(c)バインダー化合物の各成分を用いて、以下に示す方法でCu/バインダー造粒物I、IIを製造した。各成分の組成を表1に示す。

[表1]

	金属		バインダー	
	種類	割合	種類	割合
造粒物I	CuSO ₄	2.5	PEG6000	97.5
造粒物II	CuSO ₄	10	PEG6000	90

(b)成分、(c)成分、合計500gを表1の比率となるようにあらかじめ粉体混合したものを連続ニーダー(KRS-S1型、株式会社クリモト鉄工所製)に投入し、65°Cにて混練後、直径1mmの多孔性スクリーンを通して押し出すことにより、ヌードル状の固形物を得た。

この固形物を粉砕機(NEW SPEED MILL、岡田精工株式会社製)を用いて破砕することにより、Cu/バインダー造粒物I、IIを得た。

得られたCu/バインダー造粒物I、IIは、いずれも篩分けを行い、粒子径300~700nmのものを用いて以下に示す評価を実施した。

[0114] <Cu/バインダー造粒物IIIの製造例>

(b)成分、(c)成分、(f)成分などの各成分を用いて、以下に示す方法でCu/バインダー造粒物IIIを製造した。各成分の組成を表2に示す。

[表2]

成分	種類	割合
金属	CuSO ₄	0.1
バインダー	ポリマーA	1.5
その他	MES	11
	LAS-Na	0.7
	LAS-K	0.3
	石鹼	4
	ノニオン界面活性剤	4
	A型ゼオライト	15
	炭酸ナトリウム	バランス
	炭酸カリウム	5
	蛍光増白剤	0.1
	硫酸ナトリウム	13
	香料	0.2
	水分	7.0

まず、攪拌装置を装備したジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を60°Cに調整した。これにMESとノニオン界面活性剤とを除いた、残りの界面活性剤及び硫酸銅を添加し、10分間攪拌した。続いてアクリル酸/マレイン酸共重合体のナトリウム(ポリマーA)を添加し、さらに10分間攪拌した後、粉末A型ゼオライトの一部(7.0%相当量(対各粒子群、以下同じ。))の捏和時添加用のA型ゼオライト、3.2%相当量の粉碎助剤用A型ゼオライト、および1.5%相当量の表面被覆用のA型ゼオライトを除く)、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムを添加した。そして、さらに20分間攪拌して水分38%の噴霧乾燥用スラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用いて熱風温度280°Cの条件で噴霧乾燥し、平均粒子径290 μm、高密度0.32g/mL、水分5%の噴霧乾燥粒子を得た。

[0115] 「平均粒子径の測定方法」

平均粒子径の測定方法として、まず、測定対象物(サンプル)について、目開き1, 680 μm、1, 410 μm、1, 190 μm、1, 000 μm、710 μm、500 μm、350 μm、

250 μ m、149 μ mの9段の篩と受け皿を用いて分級操作を行った。

分級操作は、まず受け皿の上方に該9段の篩を、上に向かって目開きが次第に大きくなるように積み重ね、最上部の目開き1, 680 μ mの篩の上から100g/回のサンプルを入れた。次いで、蓋をしてロータップ型ふるい振盪機(飯田製作所社製、タッピング:156回/分、ローリング:290回/分)に取り付け、10分間振動させた後、それぞれの篩および受け皿上に残留したサンプルを篩目ごとに回収して、サンプルの質量を測定した。

受け皿と各篩との質量頻度を積算していくと、積算の質量頻度が、50%以上となる最初の篩の目開きをa μ mとし、a μ mよりも一段大きい篩の目開きをb μ mとし、受け皿からa μ mの篩までの質量頻度の積算をc%、またa μ mの篩上の質量頻度をd%として、下記数式(1)により平均粒子径(質量50%)を求めた。

[0116] [数1]

平均粒子径 (50質量%粒径)

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

[0117] 一方、MESの水性スラリー(水分濃度25%)に、ノニオン界面活性剤の一部(MESに対して25%)を添加し、水分を11%になるまで薄膜式乾燥機で減圧濃縮して、MESとノニオン界面活性剤の混合濃縮物を得た。

[0118] 前述の乾燥粒子、この混合濃縮物、7.0%相当量のA型ゼオライト、0.5%相当量の噴霧添加用を除く残りのノニオン界面活性剤、蛍光増白剤及び水を連続ニーダー(株式会社栗本鐵工所製、KRC-S4型)に投入し、捏和能力120kg/h、温度60°Cの条件で捏和し、界面活性剤含有混練物を得た。この界面活性剤含有混練物を穴径10mmのダイスを装備したペレッターダブル(不二パウダル株式会社製、EXDF JS-100型)を用いて押出しつつ、カッターで切断し(カッター周速は5m/s)長さ5~30mm程度のペレット状界面活性剤含有成型物を得た。

[0119] 次いで、得られたペレット状界面活性剤含有成型物に粉砕助剤としてのA型ゼオライトを3.2%相当量添加し、冷風(10°C、15m/s)共存下で直列3段に配置したフィッツミル(ホソカワミクロン株式会社製、DKA-3)を用いて粉砕した(スクリーン穴径:

1段目/2段目/3段目=12mm/6mm/3mm、回転数:1段目/2段目/3段目いずれも4700rpm)。最後に水平円筒型転動混合機(円筒直径585mm、円筒長さ490mm、容器131.7Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス20mm、高さ45mmの邪魔板を2枚有するもの)で、充填率30容積%、回転数22rpm、25°Cの条件で1.5%相当量のA型ゼオライト加え、0.5%相当量のノニオン界面活性剤と香料を噴霧しつつ、1分間転動し表面改質して、Cu/バインダー造粒物III(平均粒子径550 μ m、嵩密度0.86g/mL)を得た。

[0120] <酸化触媒粒子1~11(表3)、2、4、9、11、12、14(表4)の製造例>

(a)~(c)成分、必要に応じて(f)成分500gを表3、および表4の比率となるように株式会社クリモト鉄工所製連続ニーダーKRS-S1型に投入し、65°Cで混練後、直径1mmの多孔性スクリーンを通して押し出すことにより、ヌードル状の固形物を得た。この固形物を、岡田精工株式会社製NEW SPEED MILLを用いて破碎することにより、酸化触媒粒子を得た。

得られた酸化触媒造粒物を篩い分けし、粒径300~700nmのものを用いて以下に示す評価を実施した。

[0121] <酸化触媒粒子1、3、5~8、10、13、15~20(表4)の製造例>

合計100gを表4の比率となるように100mlビーカーに(c)成分を入れ、50度の湯浴中で溶解させた後、(a)、(b)成分、必要に応じてホワイトカーボンを除くその他の成分を溶解した(c)成分に添加した。ガラス棒にて十分均一に攪拌し、20×25cmのステンレスバット上にできるだけ均一になるように流しいれ、ラップをかぶせ12時間室温で放置することにより、板状の固形物を得た。

この固形物を大きさ0.5~3cm程度に手で割り、粉碎機(Tri Blender、TRIO SCIENCE製)を用いて破碎することにより、キレート/金属/バインダー造粒物1、3、5~8、10、13、15~20を得た。なお、ホワイトカーボンは必要に応じて、固形物と共に粉碎機に投入し粉碎をおこなった。

得られたキレート/金属/バインダー造粒物1、3、5~8、10、13、15~18は、いずれも篩分けを行い、粒子径300~700nmのものを用いて以下に示す評価を実施した。

[表3]

	金属 (b)		キレート剤 (a)		バインダー (c)		その他	
	種類	割合	種類	割合	種類	割合	種類	割合
造粒物 1	CuSO ₄	2.5	HIDS	35	PEG6000	62.5		
造粒物 2	CuSO ₄	2.5	IDS	35	PEG6000	62.5		
造粒物 3	CuSO ₄	2.5	MGDA	35	PEG6000	62.5		
造粒物 4	CuSO ₄	10	HIDS	20	PEG6000	70		
造粒物 5	CuSO ₄	0.5	HIDS	30	PEG6000	69.5		
造粒物 6	CuSO ₄	5	HIDS	35	PEG6000	40	芒硝	20
造粒物 7		銅錯体L1		20	PEG6000	80		
造粒物 8		銅錯体L2		40	PEG6000	60		
造粒物 9		銅錯体L3		50	PEG6000	50		
造粒物 1 0	MnCl ₂	2.5	HIDS	35	PEG6000	62.5		
造粒物 1 1	CoCl ₂	2.5	HIDS	35	PEG6000	62.5		

[表4]

	金属 (b)		キレート剤 (a)		バインダー (c)		その他		変色
	種類	割合	種類	割合	種類	割合	種類	割合	
造粒物 1	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	PEG4000	57.5			○
造粒物 2	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	PEG8000	57.5			◎
造粒物 3	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	EO/PO	57.5			◎
造粒物 4	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	C16/18-50	57.5			◎
造粒物 5	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	C18-40	57.5			◎
造粒物 6	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	C18-30	52.5	ホワイトカーボン	5	○
造粒物 7	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	C16/18-80	52.5			◎
造粒物 8	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	硬化ひまし油-80	52.5	ホワイトカーボン	5	◎
造粒物 9	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	硬化ひまし油-100	57.5			◎
造粒物 1 0	CuSO ₄	2.5	IDS	40	PEG8000	57.5			◎
造粒物 1 1	CuSO ₄	2.5	HIDS	40	PEG4000	57.5			○
造粒物 1 2	CuSO ₄	2.5	HIDS	40	PEG8000	57.5			◎
造粒物 1 3	MnCl ₂	5	MGDA	40	PEG8000	55			○
造粒物 1 4		銅錯体L2		42.5	PEG4000	57.5			○
造粒物 1 5 (比較品)	CuSO ₄	2.5	-	-	PEG8000	57.5	芒硝	40	×
造粒物 1 6 (比較品)	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	-	-	パルミチン酸	57.5	△
造粒物 1 7 (比較品)	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	PEG1540	57.5			×
造粒物 1 8 (比較品)	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	C18-20	52.5	ホワイトカーボン	5	×
造粒物 1 9 (比較品)	CuSO ₄	2.5	MGDA	40	C22-30	52.5	ホワイトカーボン	5	×
造粒物 2 0 (比較品)	CuSO ₄	2.5	EDTA	40	PEG8000	52.5			◎

表中の略称成分は以下のものを用いた。

[0122] <(a)成分>

- ・HIDS:3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸4ナトリウム塩(株式会社日本触媒製)
- ・IDS:2,2'-イミノジコハク酸4ナトリウム塩(ランクセス株式会社製)
- ・MGDA:メチルグシリン3ナトリウム塩(BASF株式会社製)

また、比較例として下記のキレート剤を用いた。

- ・EDTA:エチレンジアミン4酢酸ナトリウム(関東化学株式会社製)

<(b)成分>

- ・CuSO₄:硫酸銅(II)5水和物(関東化学株式会社製)
- ・MnCl₂:塩化マンガン(II)4水和物(関東化学株式会社製)

また、比較例として下記のコバルト化合物を用いた。

- ・CoCl₂:塩化コバルト(II)(米山薬品工業株式会社製)

<(c)成分>

- ・PEG6000:ポリエチレングリコール #6000M(ライオン株式会社製)
- ・PEG4000:ポリエチレングリコール #4000(ライオン株式会社製)
- ・EO/PO:GENAPOL PF 80 POWDER(クラリアントジャパン株式会社製)
- ・C16/18-50:Lutensol AT50POWDER(BASFジャパン株式会社製)
- ・C16/18-80:Lutensol AT80POWDER(BASFジャパン株式会社製)
- ・C18-40:EMALEX640(日本エマルジョン株式会社製)
- ・C18-30:EMALEX630(日本エマルジョン株式会社製)
- ・硬化ひまし油-80:EMALEX HC-80(日本エマルジョン株式会社製)
- ・硬化ひまし油-100:EMALEX HC-100(日本エマルジョン株式会社製)

また、比較例として下記のバインダー化合物を用いた。

- ・PEG1540:ポリエチレングリコール #1540(ライオン株式会社製)
- ・C18-20:EMALEX620(日本エマルジョン株式会社製)
- ・C22-30:EMALEX BHA-30(日本エマルジョン株式会社製)

<その他の成分>

- ・ホワイトカーボン:トクシールN(株式会社トクヤマ製)
- ・パルミチン酸:パルミチン酸 特級試薬(関東化学株式会社製)、融点60~63度)
- ・芒硝:中性無水芒硝(四国化成工業株式会社製)

[0123] 続いて、界面活性剤含有粒子、表面処理無機粒子、および漂白活性化剤粒子を調整した。これらに過炭酸ナトリウム、キレート/金属/バインダー造粒物、炭酸ナトリウム、酵素を粉体で均一に混合し、表5、および表6に示す漂白洗浄剤組成物を作製した。尚、表5は表3の造粒物を用いた結果で、表6は表4の造粒物を用いた結果である。

[表5]

[表6]

	実施例																				比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6		
過酸化塩1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	6	45	6	6	6	6	6	6		
過酸化塩2															6											
過酸化塩3																										
1	1																									
2	1														1	2	0.5	3								
3		1																								
4			1																							
5				1																						
6					1																					
7						1																				
8							1																			
9								1																		
10									1																	
11										1																
12											1															
13												1														
14													1													
15(比較品)																										
16(比較品)																										
17(比較品)																										
18(比較品)																										
19(比較品)																										
20(比較品)																										
活性化剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5								
界面活性剤含有粒子	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	76	81.5	10	82	82	82	82	82	82		
炭酸ナトリウム																		35.8								
表面処理皮覆粒子	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10			
酵素	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
漂白剤果(ケルケミン)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
造粒物の変色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×			
溶解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

キレート/金属/バインダー造粒物

[0124] 「界面活性剤含有粒子の調整」

表7に示す組成に従って、以下の手順で界面活性剤を含有する粒子(界面活性剤含有粒子)を調整した。

[表7]

界面活性剤含有粒子の成分	配合量
MES	11
LAS-Na	0.7
LAS-K	0.3
石鹼	4
ノニオン界面活性剤	4
A型ゼオライト	15
炭酸ナトリウム	バランス
炭酸カリウム	5
蛍光増白剤	0.1
ポリマーA	2
硫酸ナトリウム	13
香料	0.2
水分	7.0

まず、攪拌装置を装備したジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を60°Cに調整した。これにMESとノニオン界面活性剤とを除いた、残りの界面活性剤を添加し、10分間攪拌した。続いてアクリル酸/マレイン酸共重合体のナトリウム(ポリマーA)を添加し、さらに10分間攪拌した後、粉末A型ゼオライトの一部(7.0%相当量(对各粒子群、以下同じ。))の捏和時添加用のA型ゼオライト、3.2%相当量の粉碎助剤用A型ゼオライト、および2.0%相当量の表面被覆用のA型ゼオライトを除く)、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムを添加した。そして、さらに20分間攪拌して水分38%の噴霧乾燥用スラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用いて熱風温度280°Cの条件で噴霧乾燥し、平均粒子径290 μ m、嵩密度0.32g/m³L、水分5%の噴霧乾燥粒子を得た。

[0125] 「平均粒子径の測定方法」

まず、測定対象物(サンプル)について、目開き1,680 μm 、1,410 μm 、1,190 μm 、1,000 μm 、710 μm 、500 μm 、350 μm 、250 μm 、149 μm の9段の篩と受け皿を用いて分級操作を行った。分級操作は、まず受け皿の上方に該9段の篩を、上に向かって目開きが次第に大きくなるように積み重ね、最上部の目開き1,680 μm の篩の上から100g/回のサンプルを入れた。次いで、蓋をしてロータップ型ふるい振盪機(飯田製作所社製、タッピング:156回/分、ローリング:290回/分)に取り付け、10分間振動させた後、それぞれの篩および受け皿上に残留したサンプルを篩目ごとに回収して、サンプルの質量を測定した。

受け皿と各篩との質量頻度を積算していくと、積算の質量頻度が、50%以上となる最初の篩の目開きを $a\mu\text{m}$ とし、 $a\mu\text{m}$ よりも一段大きい篩の目開きを $b\mu\text{m}$ とし、受け皿から $a\mu\text{m}$ の篩までの質量頻度の積算を $c\%$ 、また $a\mu\text{m}$ の篩上の質量頻度を $d\%$ として、上記数式(1)より平均粒子径(質量50%)を求めた。

[0126] 一方、MESの水性スラリー(水分濃度25%)に、ノニオン界面活性剤の一部(MESに対して25%)を添加し、水分を11%になるまで薄膜式乾燥機で減圧濃縮して、MESとノニオン界面活性剤の混合濃縮物を得た。

[0127] 上述の乾燥粒子と、この混合濃縮物、7.0%相当量のA型ゼオライト、0.5%相当量の噴霧添加用を除く残りのノニオン界面活性剤、蛍光増白剤及び水を連続ニーダー(株式会社栗本鐵工所製、KRC-S4型)に投入し、捏和能力120kg/h、温度60°Cの条件で捏和し、界面活性剤含有混練物を得た。この界面活性剤含有混練物を穴径10mmのダイスを装備したペレッターダブル(不二パウダル株式会社製、EXDF JS-100型)を用いて押出しつつ、カッターで切断し(カッター周速は5m/s)長さ5~30mm程度のペレット状界面活性剤含有成型物を得た。

[0128] 次いで、得られたペレット状界面活性剤含有成型物に粉砕助剤としてのA型ゼオライトを3.2%相当量添加し、冷風(10°C、15m/s)共存下で直列3段に配置したフィッツミル(ホソカワミクロン株式会社製、DKA-3)を用いて粉砕した(スクリーン穴径:1段目/2段目/3段目=12mm/6mm/3mm、回転数:1段目/2段目/3段目いずれも4700rpm)。最後に水平円筒型転動混合機(円筒直径585mm、円筒長さ

490mm、容器131. 7Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス20mm、高さ45mmの邪魔板を2枚有するもの)で、充填率30容積%、回転数22rpm、25°Cの条件で2. 0%相当量のA型ゼオライト加え、1. 0%相当量のノニオン界面活性剤と香料を噴霧しつつ、1分間転動し表面改質して、界面活性剤含有粒子(平均粒子径550 μ m、嵩密度0. 86g/mL)を得た。

[0129] 表中の略称成分は、以下のものを使用した。

(界面活性剤)

- MES:炭素数16:炭素数18=80:20の脂肪酸メチルエステルスルフォネートのナトリウム塩(ライオン株式会社製、AI=70%、残部は未反応脂肪酸メチルエステル、硫酸ナトリウム、メチルサルフェート、過酸化水素、水等)
- LAS-K:直鎖アルキル(炭素数10~14)ベンゼンスルホン酸(ライオン株式会社製ライポンLH-200(LAS-H純分96%)を界面活性剤組成物調製時に48%水酸化カリウム水溶液で中和する)。表7中の配合量は、LAS-Kとしての質量%を示す。
- LAS-Na:直鎖アルキル(炭素数10~14)ベンゼンスルホン酸(ライオン株式会社製ライポンLH-200(LAS-H純分96%)を界面活性剤組成物調製時に48%水酸化ナトリウム水溶液で中和する)。表7中の配合量は、LAS-Naとしての質量%を示す。
- 石鹼:炭素数12~18の脂肪酸ナトリウム(ライオン株式会社製、純分:67%、タイター:40~45°C、脂肪酸組成:C12:11. 7%、C14:0. 4%、C16:29. 2%、C18F0(ステアリン酸):0. 7%、C18F1(オレイン酸):56. 8%、C18F2(リノール酸):1. 2%、分子量:289)
- ノニオン界面活性剤:ECOROL26(ECOGREEN社製炭素数12~16のアルキル基をもつアルコール)の酸化エチレン平均15モル付加体
- PEG6000:ライオン株式会社製ポリエチレングリコール、商品名PEG # 6000M(平均分子量7300~9300)

[0130] (蛍光増白剤)

- 蛍光増白剤:チノパールCBS-X(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

[0131] (ビルダー)

- ・ 硫酸ナトリウム: 中性無水芒硝(四国化成工業株式会社製)
- ・ 炭酸カリウム: 炭酸カリウム(旭硝子株式会社製)
- ・ A型ゼオライト: A型ゼオライト(水澤化学株式会社製)
- ・ ポリマーA: アクリル酸/マレイン酸共重合体のナトリウム塩、BASF社製、商品名ソカランCP7

[0132] (香料)

- ・ 香料: 特開2002-146399号公報[表11]~[表18]に示す香料組成物B

[0133] (過炭酸塩)

- ・ 過炭酸塩1: ケイ酸とホウ酸ナトリウムでコーティングした被覆過炭酸ナトリウム(三菱ガス化学株式会社製 商品名: SPC-D、有効酸素量13.2%、平均粒径760 μ m)
- ・ 過炭酸塩2: Zhejiang JINKE CHEMICALS社製 商品名: SPCC、有効酸素量13.8%、平均粒径870 μ m
- ・ 過炭酸塩3: 三菱ガス化学株式会社製 商品名: SPC-Z、有効酸素量: 10.9%、(非危険物化のために、過炭酸ナトリウム/炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム=7/3/20でブレンドされたもの)

[0134] (酵素)

- ・ 酵素: エバラーゼ8T(ノボザイムズ製)/LIPEX50T(ノボザイムズ製)/ターマミル60T(ノボザイムズ製)/セルザイム
0.7T(ノボザイムズ製)=5/2/1/2(質量比)の混合物

[0135] 「表面処理無機粒子の調製」

炭酸ナトリウム85質量%、MA/AA剤3質量%、ラウリン酸7質量%、および残部が水からなる表面処理無機アルカリ剤粒子を以下の工程で調製した。

MA/AA剤は、アクリル酸/無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩(製品名: アクアリックTL-400、日本触媒株式会社製、純分40質量%水溶液)を用い、ラウリン酸は日本油脂株式会社製、製品名: NAA-122(融点43°C)を用いた。

[0136] (第1工程)

炭酸ナトリウムを、鋤刃状ショベルを具備し、ショベラー壁面間クリアランスが5mmのローシェアーミキサー(大太平洋機工株式会社製)に投入し(充填率30容積%)、主軸150rpmで攪拌を開始した(チョッパー回転数:1015rpm、ブレード先端速度(周速):6.9m/s)。攪拌開始後10秒後にMA/AA剤を噴霧角115度の加圧ノズル(フラットノズル)で180秒噴霧添加し、造粒・被覆操作を行って粒子を製造した。さらに、この第1工程で調製された粒子全量における水分量が10質量%を超えていた場合には、上記装置に熱風を導入して乾燥し、粒子全体の水分量を10質量%以下に調整した。

[0137] (第2工程)

引き続き上記ローシェアーミキサーの攪拌を継続しつつ、ラウリン酸を噴霧角60度の加圧ノズル(フルコーンノズル)で180秒噴霧添加し、被覆操作を行った。30秒間攪拌を続け粒子を得た。

[0138] (第3工程)

次いで、第2工程で得られた粒子を、流動層(Glatt-POWREX、型番FDWRT-20、株式会社パウレックス製)に充填し、充填後15°Cの風(空気)を流動層内に送り、粒子の冷却操作を行い、20°Cまで冷却された粒子を得た。流動層内風速は流動化状態を確認しながら0.2~10.0m/sの範囲で調整した。得られた粒子を目開き2000 μ mの篩を用いて分級し、目開き2000 μ mの篩を通過する粒子群を表面処理無機粒子として得た。

[0139] 「漂白活性化剤粒子(OBS)の調製」

まず、漂白活性化剤として4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムを合成した。原料としてp-フェノールスルホン酸ナトリウム(関東化学株式会社製 試薬)、N,N-ジメチルホルムアミド(関東化学株式会社製 試薬)、ラウリン酸クロライド(東京化成工業株式会社製 試薬)、アセトン(関東化学株式会社製 試薬)を用い、以下の方法で合成を行った。予め脱水処理したp-フェノールスルホン酸ナトリウム100g(0.51mol)をジメチルホルムアミド300g中に分散させ、マグネチックスターラーで攪拌しながらラウリン酸クロライド111g(0.51mol)を50°Cで30分かけて滴下した。滴下終了後3時間反応を行い、ジメチルホルムアミドを減圧下(0.5~1mmHg)、

100°Cで留去し、アセトン洗浄後、水／アセトン(=1／1mol)溶媒中にて再結晶させた。収率は90%であった。

[0140] こうして得られた4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム70質量部、PEG〔ポリエチレングリコール # 6000M(ライオン株式会社製)〕20質量部、炭素数14の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム粉末品(リポランPJ-400(ライオン株式会社製))5質量部の割合になるようにホソカワミクロン社製、エクストールド・オーミックスEM-6型に供給し、混練押出し(混練温度60°C)することにより径が0.8mm ϕ のヌードル状の押出し品を得た。この押出し品(冷風により20°Cに冷却)を、ホソカワミクロン社製フィッツミルDKA-3型に導入し、また助剤としてA型ゼオライト粉末5質量部を同様に供給し、粉碎して平均粒子径約700 μ mの漂白活性化剤粒子(OBS)を得た。

[0141] 「漂白活性化剤粒子(OBC)の調製」

漂白活性化剤として4-デカノイルオキシ安息香酸(三井化学株式会社製)70質量部、PEG〔ポリエチレングリコール # 6000M(ライオン株式会社製)〕20質量部、炭素数14の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム粉末品(リポランPJ-400(ライオン株式会社製))5質量部の割合になるようにホソカワミクロン社製エクストールド・オーミックスEM-6型に供給し、混練押出し(混練温度60°C)することにより径が0.8mm ϕ のヌードル状の押出し品を得た。この押出し品(冷風により20°Cに冷却)を、ホソカワミクロン社製フィッツミルDKA-3型に導入し、また助剤としてA型ゼオライト粉末5質量部を同様に供給し、粉碎して平均粒径約700 μ mの漂白活性化剤粒子(OBC)を得た。

[0142] 「除菌力評価」

除菌剤組成物が0.07質量%濃度の液状の試験液9.9mLを調製した。試験液へ菌数が108個/mLとなるように調整された大腸菌母液(IFO3972)0.1mLを添加し、均一に攪拌した。10分後に1mL採取し、9mLのSCDLP培地(Soybean-Casein Digest Broth with Lectin & Polysorbate 80:和光純薬工業株式会社製)に加え、10倍希釈液とした。得られた希釈液をさらに10倍に希釈する操作を4回繰り返し、10倍から100000倍の希釈を得た。これら各希釈液から1.0mLをシャーレ

に採取し、SCDLP寒天培地(Soybean—Casein Digest Ager with Lectin & Polysorbate 80:和光純薬工業株式会社製)15mLを加えて均一化し、37°Cで2日間培養した後、コロニー数70~300の範囲にあるものを選んでコロニーをカウントして生存菌数を求め、初菌数の対数値と試験後の生存菌数の対数値との差を除菌数とした。

[0143] (除菌力評価基準)

除菌剤組成物(K)未配合の場合と比較して、以下の4段階で除菌力を評価した。

×:除菌数1桁未満

△:除菌数1桁以上2桁未満

○:除菌数2桁以上3桁未満

◎:除菌数3桁以上

結果を表5、8、9、10に示す。

[0144] 「過酸化水素安定性評価1」

上記除菌剤組成物について以下の方法で過酸化水素安定性試験を行った。容器(外側からコートボール紙(坪量:350g/m²)、ワックスサンド紙(坪量30g/m²)、クラフトパルプ紙(坪量:70g/m²)の3層からなる紙容器(透湿度25g/m²・24時間(40°C、90%RH))で3辺が155mm、95mm、145mmの箱型容器。)に、除菌剤組成物100gを入れ、45°C、25°Cリサイクル条件(45°C・湿度85%16h、25°C・湿度65%8h)にて2W保存後、ヨードメトリー法にて過酸化水素(過炭酸ナトリウム)の安定性評価を行った。

[0145] (過酸化水素安定性評価基準)

過炭酸ナトリウムの残存率の数値から、以下の5段階で過酸化水素安定性を評価した。

5点:90%超過

4点:80%超過~90%以下

3点:70%超過~80%以下

2点:60%超過~70%以下

1点:40%超過~60%以下

0点:0%~40%以下

結果を表8~10、12~14に示す。

[0146] <表3、および表5の結果のまとめ>

以上の結果から、実施例1~23では、除菌効果、過酸化水素安定性ともに高い評価が得られた。また、実施例1~3は、造粒物に含有される銅の量が異なるために、他の成分含有量は同じであるが、過酸化水素安定性に違いが見られた。これは、銅の量が多いと過酸化水素の安定性を妨げるからである。

実施例1、4、5に比べ、実施例6、7、8はキレート剤と銅が同一粒子中に存在しているため過酸化水素の安定性が向上した。

実施例9は造粒物中の銅の含有量が多く、銅と過酸化水素との接触頻度が増すため、過酸化水素の安定性が低下傾向にあった。

実施例10はキレート剤／銅の比率が高く、比率が高すぎても効果が低下してしまうため、除菌効果が低下傾向にあった。また、造粒物の配合量が多く、銅と過酸化水素との接触頻度が増すため過酸化水素の安定性が低下傾向にあった。

実施例11は造粒物に無機物(芒硝)を含有しても同程度の効果が発現した。

実施例12~13は錯体化しても同程度の効果が発現した。

実施例14は、キレート剤としてジピコリン酸を用いると効果は低下傾向にあった。

実施例15~17は過酸化水素の種類や量、造粒物の量を変えても同程度の効果が発現した。

実施例18~23では、活性化剤を含有しているために、黄色ブドウ球菌に対しても高い除菌効果が得られた。

実施例20はキレート剤／銅の比率が低く、銅と過酸化水素との接触頻度が増すため、過酸化水素の安定性が低下した。また、洗濯液中で錯体を形成していない銅の存在確率が増加し、活性酸素により活性化剤を無力化してしまうので、活性化剤の効果にも悪影響を与えた。

実施例22は造粒物の配合量が多すぎて、銅と過酸化水素との接触頻度が増すため、過酸化水素の安定性が低下傾向にあった。また、洗濯液中で錯体を形成していない銅の存在確率が増加し、活性酸素により活性化剤を無力化してしまうため、活性化

剤の効果にも悪影響を与えた。

[0147] これらに対し、比較例1は過酸化物を含有していないために、除菌効果は無かった。比較例2はバインダー化合物を含有していないために、過酸化物安定性が低かった。比較例3は銅を含んでいないので過酸化物の安定性は良かった。比較例4は造粒していないために、過酸化物安定性が低かった。比較例5は銅をバインダーで造粒して添加しているので、安定性は比較的良好であるが、本発明のキレート剤が含まれていないので除菌効果が低かった。

また、比較例6、7は、銅の代わりにそれぞれマンガン、コバルトを含有する造粒物を用いたために、除菌効果は得られなかった。また、比較例8はキレート剤を含有していないために、除菌効果が低かった。また、比較例9は配位座が6のキレート剤を用いたために、除菌効果が得られなかった。

[0148] 「クルクミン汚染布漂白力評価」

(クルクミン汚染布の調製)

0.002%クルクミン(MERCK-Schuchardt社製)／炭酸ナトリウム水溶液に25×30cmの油化協布(洗濯科学協会より購入)5枚を浸し、20分間浸漬させた。布を取り出し、2分間水道水で流水すすぎをおこない、脱水し、自然乾燥した後、2×2cmの試験片とし、実験に供した。

[0149] (クルクミン汚染布の漂白試験)

上記漂白剤組成物2gを25℃水道水198gに添加し、2分間溶解(200mlビーカー、長さ3cmの攪拌子を用いて、100rpmにて攪拌)することで試験液を調製し、これに上記で得られた汚染布3枚を30分間つけ置きした。その後、イオン交換水ですすぎ3分、脱水1分を行い、25℃で12時間風乾した。

原布及び洗浄前後の反射率は日本電色工業株式会社製 NDR-101DPで460nmのフィルターを使用して測定し、下記数式(2)により洗浄漂白力を求め、漂白性能の評価を行った。漂白力は5枚の汚染布に対する漂白力の平均値を求め、下記に示す3段階の評価基準により評価した。

[数2]

$$\text{漂白力 (\%)} = \frac{\text{漂白処理後の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}} \times 100 \quad \dots (2)$$

(クルクミン漂白力 評価基準)

△:比較例1に比べて漂白力が低いか+5%未満

○:比較例1に比べて漂白力が高く、+5%以上10%未満

◎:比較例1に比べて漂白力が著しく高く、+10%以上

結果を表6に示す。

[0150] 「造粒物の変色試験」

漂白性組成物について以下の方法で造粒物の変色(製品の外観維持)試験を行った。

ガラス容器(SV-50A、日電理化学硝子株式会社製)に表6の漂白性組成物10gを入れ、キャップを半開きにして45°C、25°Cリサイクル条件(45°C・湿度85%16h, 25°C・湿度65%8h)にて10日間保存後、各漂白性組成物の外観を目視にて確認、下記に示す3段階の基準により評価した。

[0151] (造粒物の変色 評価基準)

×:漂白性組成物が著しく変色しており、黒色や濃い茶色に変色した粒が存在する

○:漂白性組成物がわずかに変色しており、薄茶色に変色した粒が存在する

◎:漂白性組成物がほとんど変色なく、黒色や茶色に変色した粒が存在しない

結果を表6に示す。

[0152] 「溶解性試験」

漂白性組成物について以下の方法で溶解性試験を行った。

2Lビーカーに20度の水道水を1L、5×5cmのポリエステルジャージ(染色試材株式会社製)5枚入れ、4cm×2cm(厚さ1mm)の羽根を4枚具備(羽根角度45度)したパドルスターラーで120rpmにて攪拌(羽根底部の高さはビーカーの底から1cmの位置)をおこなっている中へ表6に示す漂白性組成物を1g添加し、10分間攪拌をおこなった。その後、黒色のろ紙を用いて吸引ろ過をおこない、ろ紙上の溶け残りを目視にて観察し、下記に示す2段階の基準により評価した。

[0153] (漂白性組成物の溶解性 評価基準)

×:粒状の溶け残りが存在する(ゼオライトやホワイトカーボンの粉状の残留物は除く)

○:粒状の溶け残りが存在しない(ゼオライトやホワイトカーボンの粉状の残留物は除く)

結果を表6に示す。

[0154] <表4、および表6の結果のまとめ>

以上の結果から、実施例1～18では、漂白効果、造粒物の変色防止効果、溶解性ともに高い評価が得られた。比較例1はキレート剤を含有していないため造粒物の変色防止効果が低かった。比較例3～5は本発明のバインダーではないために造粒物の変色防止効果が低かった。比較例6は本発明における(b)成分に該当しないキレート剤を用いたために漂白効果が低かった。

[0155] <漂白洗浄剤組成物2の調整>

(a)成分として、[0122]に記載したキレート剤を用いた。

(b)成分として、上記硫酸銅(II)5水和物、塩化コバルト、錯体L1、L2に加えて下記の化合物を用いた。

・ CuCl_2 :塩化銅(II)2水和物(関東化学株式会社製)

・グルコン酸Cu:グルコン酸銅(II)(東京化成株式会社製)

(c)成分として、ポリエチレングリコール #6000M(ライオン株式会社製)、およびアクリル酸/無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩(製品名:アクアリックTL-400、日本触媒(株)製、純分40質量%水溶液)(以後MA剤と表記)を用いた。

[0156] (a)～(c)成分と、溶解促進剤、表面被覆剤を用いて、以下に示す3通りの方法で酸化触媒粒子を製造した。各成分の組成を表8～10に示す。

[表8]

	実施例												比較例										
	攪拌造粒			押出造粒			破碎造粒						攪拌造粒			押出造粒			破碎造粒				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
銅化合物 (b)	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%															
CuSO ₄ · 5H ₂ O																							
銅錯体																							
銅錯体L4																							
銅錯体L2									50%														
ジピコリン酸					47.5%																		
キレート剤 (a)	25%		47.5%			47.5%																	
IDS																							
HIDS							47.5%																
MGDA		25%		47.5%																			
比較キレート剤 (配位座6)																							
EDTA																							
PEG6000																							
バインダー化合物 (c)	10%		50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%							
MA剤	57.5%	10%																					
溶解促進剤		57.5%																					
表面被覆剤	5%	5%																					
a/b (モル比)	7.4	9.2	14.1	17.5	28.4	14.1	13.5	17.5	14.1	17.5													
大腸菌除菌力	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×	△	×	△	×
過酸化水素安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	1	4	1	4	1	4	

[表10]

	実施例						比較例					
	破砕造粒						破砕造粒					
	21	22	23	7	8	9	10	11	12			
銅化合物 (b)	CuSO ₄ · 5H ₂ O 2.5%					2.5%						
	CuCl ₂ · 2H ₂ O 1.7%											
	グルコン酸Cu 4.5%											
金属化合物 (銅以外)	CoSO ₄ · 7H ₂ O				2.8%							
キレート剤 (a)	IDS 47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%	47.5%					
バインダー化合物 (c)	PEG6000 50%	50.8%	48%	50.1%	49.7%	50%	50%	50%	50%			
溶解促進剤	芒硝					47.5%	2.5%	50%				
a/b (モル比)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	-	-	-	-			
大腸菌除菌力	⊙	⊙	⊙	×	×	△	×	×	×			
過酸化水素安定性	4	4	4	5	3	1	5	4	4			

[0157] 「酸化触媒粒子の製造」

(攪拌造粒法による粒子製造)

(a)成分750g、(b)成分75g、硫酸ナトリウム(四国化成工業株式会社製中性無水芒硝)1725gを株式会社マツボー社製レディゲミキサーM20型に投入し、攪拌させながら(c)成分300gをゆっくりと滴下し、更に攪拌させながら微粉シリカ(株式会社トクヤマ製トクシール)150gを添加することにより、目的の酸化触媒粒子を得た。

[0158] (押出造粒法による粒子製造)

(a)～(c)成分、合計500gを表8の比率となるように株式会社クリモト鉄工所製連続ニーダーKRS-S1型に投入し、65℃にて混練後、直径1mmの多孔性スクリーンを通して押し出すことにより、ヌードル状の固形物を得た。この固形物を、岡田精工株式会社製NEW SPEED MILLを用いて破砕することにより、酸化触媒粒子を得た。

[0159] (破砕造粒法による粒子製造)

(a)～(c)成分、合計500gを表8～10の比率となるように、押出造粒法と同様に65℃にて混練後、多孔性スクリーンを通さずに押し出すことにより、塊状の固形物を得た。この塊状固形物を数センチ角の塊に粉砕後、押出造粒法と同様に破砕することにより、酸化触媒粒子を得た。得られた酸化触媒粒子は、いずれも篩分けを行い、粒径300～700nmのものを用いて以下に示す評価を実施した。

[0160] 続いて、表11に示す組成に従って、過炭酸ナトリウム(上記過炭酸塩1)、上記界面活性含有剤粒子、上記酵素、炭酸ナトリウム(旭硝子株式会社製、ソーダ灰)、および上記漂白活性化剤粒子(OBS)を水平円筒型転動混合機(円筒直径585mm、円筒長さ490mm、容器131.7Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス20mm、高さ45mmの邪魔板を2枚有するもの)で、充填率30容積%、回転数22rpm、25℃の条件で1分間転動し混合し、ベース組成物を得た。

ベース組成物1000gに上記酸化触媒粒子10gを配合し、均一に混合することにより、漂白洗浄剤組成物2を得た。

[表11]

ベース組成物	配合量
過炭酸ナトリウム	5.0
界面活性剤含有粒子	77.5
炭酸ナトリウム	15
酵素	2
漂白活性化剤粒子	0.5

[0161] 「除菌力評価」

[0142]と同様の方法にて大腸菌に対する除菌力を評価した。結果を表8～10に示す。

[0162] 「過酸化水素安定性評価」

[0144]と同様の方法にて過酸化水素安定性試験を行った。結果を表8～10に示す。

[0163] <表8～10の結果のまとめ>

以上の結果、実施例1～23では、いずれも除菌力、過酸化水素安定性ともに十分な値を示した。また、表9に示すように、(a)成分と(b)成分のモル比(a/b)を0.74～91.2の範囲で変化させた実施例11～20を比較すると、a/bの値が大きいほど除菌力、過酸化水素安定性ともに高くなることがわかった。

また、比較例1、3、5、9では(a)成分を含まないために、除菌力、過酸化水素安定性ともに低く、比較例2、4、6ではキレート剤として配位座が6のEDTAを用いたために、過酸化水素安定性は高いものの除菌力が低かった。比較例8では(b)成分の代わりにCo化合物を用いたために、過酸化水素安定性は十分であるものの除菌力が低かった。比較例11では(a)成分、および(b)成分ともに含まないために、過酸化水素安定性は高いものの除菌力が低かった。なお、比較例12は、(a)～(c)成分をいずれも含まないベース組成物であり、過酸化水素安定性は十分であるが、除菌力はない。

[0164] <漂白剤組成物の調整>

(a)成分として、[0122]に記載したキレート剤に加えて以下の化合物を用いた。

- ・ジピコリン酸:2、6-ピリジンジカルボン酸(メルク株式会社製)

・NTA3Na:ニトリロトリ酢酸3ナトリウム塩(関東化学株式会社)

・STPP:トリポリリン酸ナトリウム(関東化学株式会社)

(b)成分として上記硫酸銅5水和物、錯体L1、L2に加えて、

・ MnSO_4 :硫酸マンガン(II)5水和物(関東化学株式会社製)

および以下に示す錯体を用いた。

(c)成分として、上記PEG6000、PEG4000、およびMA剤を用いた。

[0165] 「酸化触媒粒子の製造」

[0157]に示した3通りの方法で酸化触媒粒子を製造した。各成分の組成を表12～14に示す。

[表12]

[表13]

		実施例										
		破砕造粒										
		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
遷移金属化合物 (b)	MnSO ₄ · 5H ₂ O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
キレート剤 (a)	IDS	1.1		1.4		2.8		7.0		55.8		
	MGDA		0.9		1.2		2.2		5.6		45	
バインダー化合物 (c)	PEG6000	50	50	50	50	50	50	50	50	43.2	50	
溶解促進剤	芒硝	47.9	48.1			46.2	46.8	42	43.4		4	
a/b (モル比)		0.8	0.8	1.0	1.1	2	2	5	5	40	40	
カレール漂白力		○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	
過酸化水素安定性		3	3	4	4	5	5	5	5	5	5	

[表14]

	実施例										比較例														
	33	34	35	36	37	38	39	7	8	9	10														
遷移金属化合物 (b)	MnSO ₄ · 5H ₂ O	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5				
キレート剤 (a)	IDS	47.5	47.5																			47.5			
	シビコリン酸																								
	MGDA			47.5																					
	NTA3Na				47.5																				
	GLDA4Na					47.5																			
	クエン酸3Na					47.5																			
	STPP							47.5																	
	EDTA																								
比較キレート剤 (配位座6)																									
バインダー化合物 (c)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
溶解促進剤																									
a/b (モル比)	13.6	27.4	16.9	17.8	13.5	17.8	12.5	12	47.5	2.5	12	12.5	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
紅茶漂白力	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
過酸化水素安定性	5	5	5	5	4	4	4	5	5	4	4	4	5	5	4	4	4	5	5	4	4	5	5	4	

[0166] (漂白剤組成物1の調整)

表15に示す組成物500gに上記漂白助剤粒子12gを配合し、均一に混合することにより、漂白剤組成物1(実施例1~32、比較例1~6)を得た。

[表15]

組成物	配合割合
過炭酸Na	50%
酵素	1%
ポリキシエチレンアルキルエーテル(8E.O.)	0.50%
ソーダ灰(軽灰)	2.50%
ソーダ灰(粒灰)	46%

[0167] (漂白剤組成物2の調整)

表16に示す組成物700gに上記漂白助剤粒子7gを配合し、均一に混合することにより、漂白剤組成物2(実施例33~39、比較例7~10)を得た。

[表16]

組成物	配合割合
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル	2%
シリコーンコンパウンド	0.50%
炭酸ナトリウム	20%
酵素	1.50%
無水ケイ酸	1.50%
過炭酸Na	20%
テトラアセチルアチレンジアミン	1%
無水硫酸Na	53.50%

[0168] 「カレー汚染布漂白試験」

(カレー汚染布の調製)

5分間熱湯で温めたレトルトカレー(ボンカレーゴールド中辛(大塚食品株式会社製、内容量200g/1パック))5パック分を、カーゼを用いてろ過し、固形物を取り除き、その液に25×30cmの平織り木綿布(#100)5枚を浸し、30分間温めながら均一

に付着させた。布を取り出し、洗液に色の付かなくなるまで水道水ですすぎ、脱水し、自然乾燥した後、5×5cmの試験片とし、実験に供した。

[0169] (カレー染み漂白試験)

上記漂白剤組成物1が0.5質量%濃度(25°Cの脱イオン水及び塩化カルシウムを用いて3° DH硬水に調製)の試験溶液200mLを調製し、これに上記で得られた汚染布5枚を1時間つけ置きした。その後、水道水すすぎ2分、脱水1分を行い、25°Cで12時間風乾した。原布及び洗浄前後の反射率は日本電色工業株式会社製 NDR-101DPで460nmのフィルターを使用して測定し、前記数式(2)により洗浄漂白力を求め、漂白性能の評価を行った。漂白力は5枚の汚染布に対する漂白力の平均値を求め、下記に示す4段階の評価基準により評価した。

[0170] (カレー漂白力評価基準)

基準組成(25°C、3° DH、30分間つけ置き)

過炭酸ナトリウム50%、炭酸ナトリウム50%(漂白率45%)

×:基準組成に比べて漂白力が低い

△:基準組成に比べて漂白力が同等以上0%以上+10%未満

○:基準組成に比べて漂白力が高く、+10%以上15%未満

◎:基準組成に比べて漂白力が著しく高く、+15%以上

結果を表12および表13に示す。

[0171] 「紅茶汚染布漂白試験」

(紅茶汚染布の調製)

紅茶汚染布日東紅茶(黄色パッケージ)84gを4Lの水道水にて15分間煮沸した後、糊抜きしたサラシ木綿でこし、この液に35×35cmの平織り木綿布(#100)120gを浸し、15分間煮沸した。そのまま火よりおろし、2時間放置後、自然乾燥させ、洗液に色の付かなくなるまで水道水で洗浄し、脱水し、プレスした後、5×5cmの試験片とし、実験に供した。

[0172] (紅茶染み漂白試験)

上記の紅茶汚染布5枚を自動食器洗い乾燥機「松下電器産業株式会社製、機種NP-40SX2」に装填し、調製した漂白剤組成物2を6g使用して標準コース洗浄を

行った。仕上がり具合をそれぞれの評価基準に基づいて官能評価した。漂白力はカレー染みと同様に評価した。

[0173] (紅茶染み漂白試験)

カレー汚染布漂白試験と同様に、上記漂白剤組成物2が0.5質量%濃度(25°Cの脱イオン水及び塩化カルシウムを用いて3° DH硬水に調製)の試験溶液200mLを調製し、これに上記で得られた汚染布5枚を1時間つけ置きした。その後、水道水すすぎ2分、脱水1分を行い、25°Cで12時間風乾した。原布及び洗浄前後の反射率は、日本電色工業株式会社製 NDR-101DPで460nmのフィルターを使用して測定し、上記数式(1)により洗浄漂白力を求め、漂白性能の評価を行った。漂白力は5枚の汚染布に対する漂白力の平均値を求め、下記に示す4段階の評価基準により評価した。

[0174] (紅茶漂白力評価基準)

基準組成(25°C、3° DH、30分間つけ置き)

過炭酸ナトリウム50%、炭酸ナトリウム50%(漂白率45%)

×:基準組成に比べて漂白力が低い

△:基準組成に比べて漂白力が同等以上0%以上+10%未満

○:基準組成に比べて漂白力が高く、+10%以上15%未満

◎:基準組成に比べて漂白力が著しく高く、+15%以上

結果を表14に示す。

[0175] 「過酸化水素安定性評価2」

上記漂白剤組成物1または漂白剤組成物2について、以下の方法で過酸化水素安定性試験を行った。

容器(詰替えパウチ3層構造 外からポリエチレン/ポリプロピレン/ナイロン=130μm/25μm/15μm、直径0.3mmのピンホール有り)に、漂白剤組成物400gを入れ、45°C、25°Cリサイクル条件(45°C・湿度85%16h, 25°C・湿度65%8h)にて2W保存後、ヨードメトリー法にて過酸化水素(過炭酸ナトリウム)の安定性評価を行った。

[0176] (過酸化水素安定性評価基準)

過炭酸ナトリウムの残存率の数値から、以下の5段階で過酸化水素安定性を評価した。

5点:90%超過

4点:80%超過～90%以下

3点:70%超過～80%以下

2点:60%超過～70%以下

1点:40%超過～60%以下

0点:0%～40%以下

結果を表12～14に示す。

[0177] <表12～14の結果のまとめ>

以上の結果、実施例1～39では、いずれも漂白力、過酸化水素安定性ともに十分な値を示した。また、表13に示すように、(a)成分と(b)成分のモル比(a/b)を0.8～40の範囲で変化させた実施例23～32を比較すると、a/bの値が大きいほど漂白力、過酸化水素安定性ともに高くなることがわかった。

比較例1、2、7では(a)成分の代わりに、配位座が6のキレート剤であるEDTAを用いたために、過酸化水素安定性は高いものの漂白力が低かった。比較例3、4、8では(a)成分を含まないために、漂白力、過酸化水素安定性ともに低かった。比較例5、9では(a)成分を含まず、比較例10では(a)成分、(b)成分をともに含まないために、過酸化水素安定性は高いものの漂白力が低かった。なお、比較例6は、(a)～(c)成分をいずれも含まないベース組成物であり、過酸化水素安定性は十分であるが、漂白力は無い。

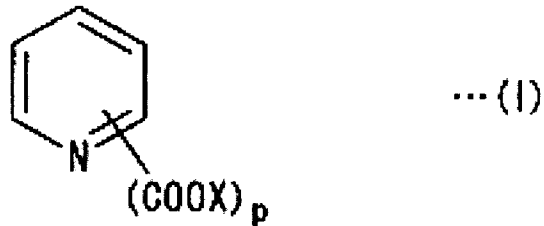
産業上の利用可能性

[0178] 本発明によれば、微量で過酸化水素系化合物の酸化効果を促進し、かつ、過酸化水素系化合物の分解抑制、および触媒自身の着色抑制効果に優れた酸化触媒、および該酸化触媒を含有する漂白性組成物として利用することができる。

請求の範囲

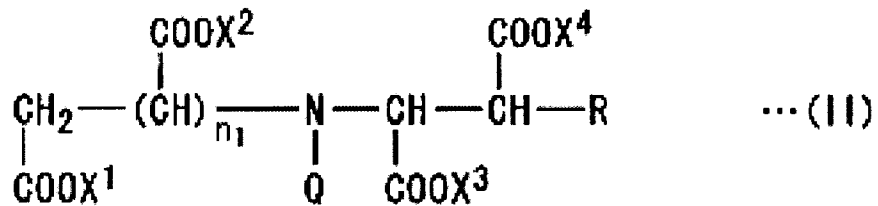
- [1] (a)配位座が5以下のキレート剤および／または該キレート剤から生じた陰イオンと、(b)銅および／またはマンガン化合物を含有することを特徴とする漂白用酸化触媒。
- [2] 前記(a)が下記一般式(I)～(III)のいずれかの構造で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の漂白用酸化触媒。

[化1]



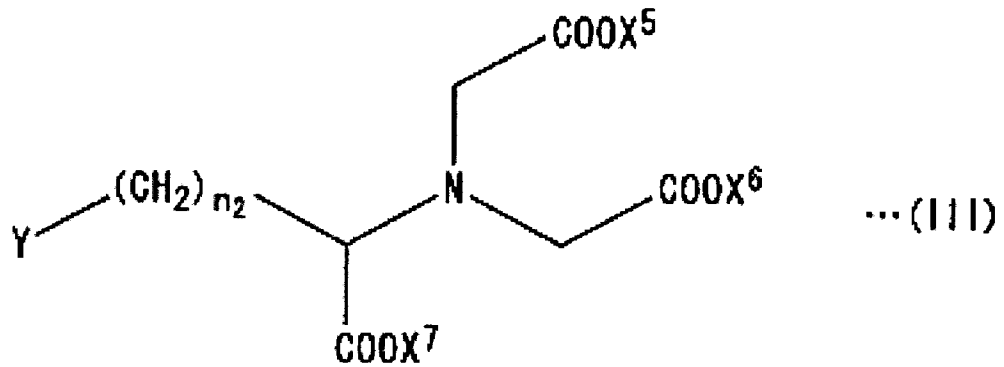
(式中、Xは水素原子、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を表す。pは1または2の整数を表し、pが2の場合、Xは同一のものでも、異なるものでも良い。)

[化2]



(式中、X₁～X₄は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カチオン性アンモニウム基からなる群より選ばれる1種を表し、Qは水素原子またはアルキル基を表し、Rは水素原子または水酸基を表し、n₁は0または1である。)

[化3]



(式中、Aはアルキル基、カルボキシル基、スルホ基、またはアミノ基、水酸基、または水素原子を表し、 $X^5 \sim X^7$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カチオン性アンモニウム基からなる群より選ばれる1種を表し、 n_2 は0から5の整数を表す。)

- [3] 前記(a)が前記(b)よりもモル比において、1等量以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の漂白用酸化触媒。
- [4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の漂白用酸化触媒と、(c)バインダー化合物を含有することを特徴とする酸化触媒粒子。
- [5] 前記(a)、(b)および
(c)バインダー化合物
(d)水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化水素系化合物
を含有し、少なくとも(b)および(c)が共に造粒または成型された造粒物または成型物として含有することを特徴とする漂白性組成物。
- [6] 前記(c)が(c-1)平均分子量2500～10000であるポリエチレングリコール及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックポリマー、および/または(c-2)Griffinの方法により求められるHLB値が16以上である非イオン性界面活性剤、から選ばれるバインダー化合物であることを特徴とする請求項4に記載の漂白性組成物。
- [7] 前記(c-1)が、平均分子量7300～9300のポリエチレングリコール及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックポリマーであることを特徴とする請求項5または6に記載の漂白性組成物。

[8] 前記(c-2)が、エチレンオキサイド付加モル数が40~80であり、Griffinの方法により求められるHLB値が16以上である非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項5または6に記載の漂白性組成物。

[9] (e) 下記一般式(IV)であらわされる漂白活性化剤

[化4]



(R¹:炭素数7~18の飽和または不飽和結合を含んでもよい直鎖アルキル基

X: -H、-COOMまたは-SO₃M (Mは陽イオン))

をさらに含有する請求項5~8に記載の漂白性組成物。

[10] (f) 界面活性剤

をさらに含有する請求項5~9に記載の漂白性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/073054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D7/54 (2006.01) i, *C11D7/10* (2006.01) i, *C11D7/32* (2006.01) i, *D06L3/02* (2006.01) i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D7/54, *C11D7/10*, *C11D7/32*, *D06L3/02*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 3532634 A (UNITED STATES BORAX & CHEMICAL CORP.), 06 October, 1970 (06.10.70), Claims; column 1, lines 66 to 69; column 2, lines 5 to 8; column 2, lines 16 to 49 & GB 1182143 A1 & DE 1594877 A1 & FR 1515338 A & BE 694721 A & CH 497595 A & NL 6703189 A & AT 277143 B & SE 346021 B	1-3 4-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 March, 2009 (18.03.09)	Date of mailing of the international search report 31 March, 2009 (31.03.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 3583924 A (YVON Demangeon), 08 June, 1971 (08.06.71), Claims; column 3, lines 13 to 15; column 3, lines 60 to 70; example 7 & GB 1192524 A & DE 1692006 A1 & FR 1515237 A & BE 709224 A & CH 488801 A & NL 6800909 A & SE 319258 B & DK 130178 B	1-3 4-10
Y	JP 2007-506853 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 22 March, 2007 (22.03.07), Claims; Par. Nos. [0043] to [0059], [0155] & US 2007/0072787 A1 & EP 1625196 A & WO 2004/104155 A1 & DE 602004005849 D & AT 359351 T & KR 10-2006-0015610 A & CN 1791665 A & ES 2284012 T	4-10
P,X P,A	JP 2008-1736 A (Lion Corp.), 10 January, 2008 (10.01.08), Claims; Par. Nos. [0026], [0027], [0080] (Family: none)	1-5, 9, 10 6-8
P,X P,A	JP 2008-37885 A (Lion Corp.), 21 February, 2008 (21.02.08), Claims; Par. Nos. [0021] to [0025], [0058] (Family: none)	1-5, 9, 10 6-8
P,X P,A	JP 2008-104920 A (Lion Corp.), 08 May, 2008 (08.05.08), Claims; Par. Nos. [0022], [0029], [0033], [0034] (Family: none)	1-3 4-10
A	JP 11-106790 A (Kao Corp.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims; Par. Nos. [0012] to [0020] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D7/54(2006.01) i, C11D7/10(2006.01) i, C11D7/32(2006.01) i, D06L3/02(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D7/54, C11D7/10, C11D7/32, D06L3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 3532634 A (UNITED STATES BORAX & CHEMICAL CORPORATION) 1970.10.06, 特許請求の範囲、第1欄第66-69行、第2欄第5-8行、 第2欄第16-49行 & GB 1182143 A1 & DE 1594877 A1 & FR 1515338 A & BE 694721 A & CH 497595 A & NL 6703189 A & AT 277143 B & SE 346021 B	1-3 4-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.03.2009

国際調査報告の発送日

31.03.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

4047

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 3583924 A (YVON Demangeon) 1971. 06. 08, 特許請求の範囲、第3欄第13-15行、第3欄第60-70行、 例7 & GB 1192524 A & DE 1692006 A1 & FR 1515237 A & BE 709224 A & CH 488801 A & NL 6800909 A & SE 319258 B & DK 130178 B	1-3 4-10
Y	JP 2007-506853 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2007. 03. 22, 特許請求の範囲、段落【0043】-【0059】、【0155】 & US 2007/0072787 A1 & EP 1625196 A & WO 2004/104155 A1 & DE 602004005849 D & AT 359351 T & KR 10-2006-0015610 A & CN 1791665 A & ES 2284012 T	4-10
P, X P, A	JP 2008-1736 A (ライオン株式会社) 2008. 01. 10, 特許請求の範囲、段落【0026】、【0027】、【0080】 (ファミリーなし)	1-5, 9, 10 6-8
P, X P, A	JP 2008-37885 A (ライオン株式会社) 2008. 02. 21, 特許請求の範囲、段落【0021】-【0025】、【0058】 (ファミリーなし)	1-5, 9, 10 6-8
P, X P, A	JP 2008-104920 A (ライオン株式会社) 2008. 05. 08, 特許請求の範囲、段落【0022】、【0029】、【0033】、 【0034】 (ファミリーなし)	1-3 4-10
A	JP 11-106790 A (花王株式会社) 1999. 04. 20, 特許請求の範囲、段落【0012】-【0020】 (ファミリーなし)	1-10