

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年8月13日(13.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/099244 A1

- (51) 国際特許分類:
CIID 3/395 (2006.01) *CIID 3/34* (2006.01)
CIID 1/83 (2006.01) *CIID 3/37* (2006.01)
CIID 3/04 (2006.01) *CIID 3/39* (2006.01)
CIID 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052344
- (22) 国際出願日: 2009年2月5日(05.02.2009)
- (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 2008-028483 2008年2月8日(08.02.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10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): 牧昌孝(MAKI, Masataka) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 多勢雄一郎(TASE, Yuichiro) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 石塚仁(ISHIZUKA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 山口進可(YAMAGUCHI, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 古谷聡, 外(FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 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, MK, 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(条約第21条(3))



WO 2009/099244 A1

(54) Title: LIQUID BLEACH COMPOSITION

(54) 発明の名称: 液体漂白剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a liquid bleach composition which comprises (a) hydrogen peroxide, (b1) a nonionic surfactant, (b2) an anionic surfactant, (c) a bleach activator, (d) at least one compound selected from boric acid, borax and a boric acid salt and (e) a compound having at least one site where a hydroxyl group is attached to each of adjacent carbon atoms. In the liquid bleach composition, the content of the component (b1), the content of the component (b2) and the ratio of the content of the component (b2) to the content of the component (b1) by mass (i.e., a (b2)/(b1) ratio by mass) fall within specified ranges. The liquid bleach composition has a pH value of 2.5 to 4.5 at 20°C.

(57) 要約: 本発明は、(a) 過酸化水素、(b1) 非イオン界面活性剤、(b2) 陰イオン界面活性剤、(c) 漂白活性化剤、(d) ホウ酸、ホウ砂及びホウ酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、(e) 隣り合う炭素原子の両方にそれぞれ1つヒドロキシル基を有する部位が1つ以上存在する化合物を含有し、(b1)成分の含有量、(b2)成分の含有量、(b2)成分/(b1)成分の質量比が、それぞれ特定範囲にあり、20°CにおけるpHが2.5~4.5である液体漂白剤組成物である。

明細書

液体漂白剤組成物

技術分野

本発明は、液体漂白剤組成物、及びこれを用いた洗浄方法に関する。

背景技術

過酸化水素を主基剤とする液体酸素系漂白剤は、染料・繊維等の損傷性が低く、また汚れに直接塗布出来るなど簡便性が高いことから、衣料用漂白剤の主流となっている。しかし、その漂白力は塩素系漂白剤に比べると劣るため、漂白力の向上が大きな課題となっている。近年、酸素系漂白剤の漂白力を高める目的で、過酸化水素よりも酸化力の高い有機過酸を応用した研究がなされており、その1つとして有機過酸前駆体（漂白活性化剤）を含有した製品が、衣料用分野などで利用されている。この漂白活性化剤は、弱アルカリ性下の洗濯浴中で過酸化水素と反応して有機過酸を生成することで、優れた漂白効果を発現するものである。

一方、弱アルカリ性では過酸化水素の安定性が低下するため、中性から弱アルカリ性の一般的な液体洗浄剤組成物に過酸化水素を配合することは貯蔵安定性上困難である。そこで、過酸化水素の貯蔵安定性を維持するために製品のpHを酸性にする必要がある。また、過酸化水素を用いた漂白剤に併用される漂白活性化剤の多くは、活性なエステル基を有するため、弱アルカリ性の組成物中では速やかに加水分解や加過酸化水素分解を受けて活性を消失し、実際に洗浄する場面では漂白活性化剤の効果が著しく低減される。そこで、漂白活性化剤の貯蔵安定性を維持するためにも製品のpHを酸性にする必要がある。しかしながら、酸性で

漂白成分を安定配合するが故に、漂白効果を得るためには、中性からアルカリ性領域にする為に洗剤との併用が必要であり、単独使用では効果が発現しにくいという問題がある。

J P - A 7 - 5 3 9 9 4、J P - A 7 - 7 0 5 9 3、J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 5 および J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 7 には、希釈することで溶液の pH が酸性から弱アルカリ性にジャンプする pH ジャンプ技術を用いた洗浄剤組成物が開示されており、中でも J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 5 及び J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 7 には漂白活性化剤及び過酸化水素の安定性と漂白効果を両立させる技術が記載されている。

J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 5 及び J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 7 によれば、一般家庭の洗濯の場面では、該組成物は約 1 0 0 0 容積倍程度に希釈して用いられるが、洗浄液中において漂白活性化剤から有機過酸を効率的に生成させるために、該組成物を 1 0 0 0 容積倍に希釈した後の pH を 8. 5 以上にしなければならないことが示されており、このため組成物の pH を、4. 5 を超える範囲に設定する必要があった。

また、漂白活性化剤の安定性を改善するために、非イオン界面活性剤の配合が有効であることがこれまでの本発明者らの研究から明らかになっており、J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 5 及び J P - A 2 0 0 6 - 1 6 9 5 1 7 においても、非イオン界面活性剤を主基剤とした液体洗浄剤組成物が開示されている

WO-A 2007/077953 は、(a) 過酸化水素、(b) 漂白活性化剤、(c) 非イオン界面活性剤、(d) 水、(e) ホウ酸、ホウ砂またはホウ酸塩および (f) ポリオールを含み、20℃における pH が 4~7 である液体洗浄剤組成物を開示している。

発明の要約

本発明は、下記 (a) 成分、(b 1) 成分、(b 2) 成分、(c) 成分、(d) 成分、及び (e) 成分を含有し、組成物中の (b 1) 成分の含有量が 25～60 質量%であり、(b 2) 成分の含有量が 1.5～20 質量%であり、(b 2) 成分 / (b 1) 成分の質量比が 0.05～0.5 であり、且つ 20℃における pH が 2.5～4.5 である液体漂白剤組成物に関する。以下、(b 1) 成分と (b 2) 成分を合わせて (b) 成分という。

(a) 成分：過酸化水素

(b 1) 成分：非イオン界面活性剤

(b 2) 成分：陰イオン界面活性剤

(c) 成分：漂白活性化剤

(d) 成分：ホウ酸、ホウ砂及びホウ酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

(e) 成分：隣り合う炭素原子の両方にそれぞれ 1 つヒドロキシル基を有する部位が 1 つ以上存在する化合物

本発明は、下記工程 A、工程 B および工程 C を含む方法を用いて混合することを特徴とする上記液体漂白剤組成物を製造する方法である。

工程 A ((d) 成分の濃縮プレミックス) :

(d) 成分、(e) 成分及び水を混合して、プレミックス中における (d) 成分の濃度が 5～30 質量%、かつ水の濃度が 10～40 質量% であるホウ素化合物水溶液を調整する工程

工程 B ((c) 成分の濃縮プレミックス)

(c) 成分に対して、水及び／又は (b 1) 成分及び／又は (b 2) 成分を混合する工程

工程 C (主配合)

工程 A で得られたホウ素化合物水溶液、工程 B で得られた漂白活性化剤溶液、及び (a) 成分と、必要に応じて配合されるその他の成分とを混合する工程

本発明は、(a) 成分、(b 1) 成分、(b 2) 成分、及び (c) 成分のうち、少なくとも 1 つを混合する前に、上記工程 A で得られた溶液を混合させることを特徴とする上記液体洗浄剤成物の製造方法である。

本発明は、上記工程 A で得られた溶液と、その他の洗浄成分の混合開始後に、(b 1) 成分及び／又は (b 2) 成分を混合して pH 2.5 ~ 7 に調整し、次いで (a) 成分及び上記工程 B で得られた溶液を混合することを特徴とする上記液体洗浄剤成物の製造方法である。

発明の詳細な説明

JP-A 2006-169515 及び JP-A 2006-169517 による pH 範囲で、より厳しい貯蔵条件下では漂白活性化剤及び過酸化水素の貯蔵安定性が未だ満足できるものではなく、結果として、長期貯蔵後の漂白性能が調製直後に比べ著しく低下するという問題があった。

非イオン界面活性剤を多量に使用した場合、貯蔵安定性は改善できるものの、漂白活性化剤の反応性が大幅に抑制され、希釈後の有機過酸の生成が損なわれ、特に希釈後の pH が 8.5 に満たない場合には、有機過酸の生成速度が遅く、漂

白性能増強効果がほとんど期待できなかった。

このように、pHジャンプ技術を用いた漂白剤や洗浄剤は既に知られているが、優れた漂白効果を発揮させると共に、より厳しい条件下において優れた貯蔵安定性を示す液体漂白剤組成物が強く望まれていた。

従って、本発明は、pHジャンプ系液体漂白剤組成物において、より厳しい条件下においても優れた貯蔵安定性を有しながら、希釈pHが8.5に満たない領域において有機過酸が効率的に生成し、優れた漂白効果を持続する液体漂白剤組成物を提供する。

本発明によれば、より厳しい条件下においても優れた貯蔵安定性を有し、希釈pHが8.5に満たなくても有機過酸が効率的に生成し、優れた漂白効果を持続して得ることができる液体漂白剤組成物が提供される。より詳細には、衣類等の繊維製品用として好適である。

本発明によれば、非イオン性界面活性剤および陰イオン性界面活性剤を特定量／比で配合することにより水希釈後の洗浄pHが8.5以下であっても、漂白活性化剤から有機過酸を効率よく発生させ得る。よってpHの低い液体漂白剤組成物が提供される。長期保存後も、優れた漂白効果を発現する。

〔(a)成分〕

本発明の液体漂白剤組成物は、(a)成分として過酸化水素を含有する。(a)成分の過酸化水素としての含有量は、液体漂白剤組成物中に好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%、更に好ましくは1～15質量%、特に好ましくは1～10質量%である。このような範囲において優れた漂白効果と良好な安定性を得ることができる。

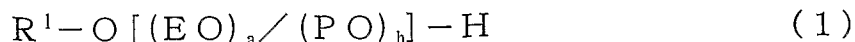
〔(b) 成分〕

本発明の液体漂白剤組成物は、(b)成分の界面活性剤として、(b1)非イオン界面活性剤〔以下、(b1)成分という〕、及び(b2)陰イオン界面活性剤〔以下、(b2)成分という〕を含有する。

本発明者らは、有機過酸を用いた最適な漂白方法に関して鋭意検討を行った結果、処理液のpHが7～8.5の限られた領域において、著しく漂白性能が向上することを見出した。従来、過酸生成に関してはpHが高い方がより好ましいことは知られていたが、本発明者らは、過酸生成量を一定とした場合には、pH7～8.5の領域で劇的に性能が向上することを見出した。このメカニズムは定かではないが、有機過酸の解離状態と、繊維や汚れへの吸着性が起因しているものと推察している。本発明では、1剤型の組成物でこのような効果が得られるため、容器コストや簡便性の点からも有利である。

そして、本発明者らは、このような優れた漂白効果が得られるpH7～8.5の領域において、各種添加剤による有機過酸量向上検討を行った結果、(b2)成分によって、有機過酸生成が著しく促進されることを見出し、更には、漂白活性化剤の安定化に寄与する(b1)成分と、(b2)成分の含有量と質量比を特定範囲で併用することにより、漂白活性化剤の安定化と活性化の両立を実現するに至った。

(b1)成分の非イオン界面活性剤は、特にオキシエチレン基（エチレンオキシ基）及び／又はオキシプロピレン基（プロピレンオキシ基）を有するポリオキシアルキレンアルキルエーテル型非イオン界面活性剤が好ましく、具体的には、下記一般式(1)の化合物が挙げられる。



〔式中、 R^1 は炭素数10～18、好ましくは12～14の、アルキル基又はアルケニル基を示す。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基である。 a は数平均付加モル数0～20の数、 b は数平均付加モル数0～20の数を示し、 a 及び b の両者が0の場合を除く。塗布洗浄性能の観点から、好ましくは a の数平均付加モル数は6～15、より好ましくは7～12が良好であり、 b の数平均付加モル数は0～10、より好ましくは1～5、特に好ましくは1～3の数である。(c)成分である漂白活性化剤の安定性の点からは、好ましくは a の数平均付加モル数は12～20、より好ましくは15～20が良好であり、 b の数平均付加モル数は0～10、より好ましくは1～5、さらにより好ましくは1～3である。〕

なお、一般式(1)においては、EOとPOとはランダム共重合体又はブロック共重合体のいずれの形態で配列されていてもよい。

また、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型非イオン性界面活性剤は、オキシエチレン基(エチレンオキシ基)とオキシプロピレン基(プロピレンオキシ基)がランダム共重合体又はブロック共重合体のいずれの形態で配列されていてもよく、その中でも洗浄性能と(c)成分の漂白活性化剤安定性の点からブロック共重合体が好ましい。ブロック共重合体の形態としては、下記一般式(2)で表される化合物が特に好ましい。



〔式中、 R^2 は炭素数10～18、好ましくは12～14の、アルキル基又はアルケニル基を示す。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基である。aは数平均付加モル数1～20の数、bは数平均付加モル数1～20の数、cは数平均付加モル数1～20の数を示す。好ましくは、aの数平均付加モル数は6～15、より好ましくは7～12が良好であり、bの数平均付加モル数は1～10、より好ましくは1～5、特に好ましくは1～3の数が良好であり、cの数平均付加モル数は6～15、より好ましくは7～12である。〕

本発明の液体漂白剤組成物中における(b1)成分の含有量は、洗浄力及び漂白活性化剤の安定性の観点から、25～60質量%であり、30～55質量%が好ましく、35～50質量%が特に好ましい。

(b2)成分の陰イオン界面活性剤としては、炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を有するアルキル(又はアルケニル)ベンゼンスルホン酸塩、炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を有するポリオキシアルキレンアルキル(又はアルケニル)エーテル硫酸エステル塩、炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を有するアルキル(又はアルケニル)硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩(炭素数10～18)、 α -スルホ脂肪酸塩(炭素数10～18)又は α -スルホ脂肪酸(炭素数10～18)低級アルキル(炭素数1～5)エステル塩、アルキル又はアルケニルスルホン酸塩(炭素数10～18)が挙げられる。

本発明では、有機過酸生成促進効果の点から、アルキル基の炭素数が10～14、エチレンオキシド平均付加モル数1～3のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、及びアルキル基の炭素数が11～15のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルスルホン酸塩(炭素数10～18)が好ましく、

アルキル基の炭素数が11～15のアルキルベンゼンスルホン酸塩が特に良好である。

本発明の液体漂白剤組成物中における(b2)成分の含有量は、漂白性能及び漂白活性化剤の安定性の観点から、1.5～20質量%であり、3～15質量%が好ましく、5～10質量%がより好ましい。

本発明の液体漂白剤組成物中における(b)成分の含有量、すなわち(b1)成分及び(b2)成分の合計含有量は、26.5～70質量%が好ましく、洗浄力及び漂白力の観点から、30～60質量%がより好ましく、35～55質量%が更に好ましく、35～50質量%が特に好ましい。

本発明の液体漂白剤組成物における(b2)成分/(b1)成分の質量比は0.05～0.5であり、貯蔵時の漂白活性化剤の安定性を向上させる一方で、水希釈時(使用時)の有機過酸生成を促進させる観点から、0.07～0.4が好ましく、0.1～0.3が特に好ましい。

pHジャンプ技術を用いた漂白剤や洗浄剤において配合される漂白活性化剤は、水希釈時のpHを8.5以上にすることによって、有効に有機過酸を生成して漂白性能を発揮すると考えられていた。しかし、本発明者らは、(b1)成分と(b2)成分とを特定の含有量及び質量比で併用することによって、水希釈時のpHが8.5未満でも、有機過酸を十分に生成させ、その結果優れた漂白効果を得ることを見出した。

従来、pHジャンプを用いた漂白剤や組成物は、水希釈時のpHを8.5程度以上にするために、原液のpHを4.6以上にすることが必要と考えられていた。しかし、原液pHを4.6以上で保存すると、より過酷な保存条件下では漂白活

性化剤の安定性が著しく低下するという問題がある。

本発明の液体漂白剤組成物は、希釈 pH 8.5 未満でも有機過酸による優れた漂白力を発現できるため、原液 pH を 2.5 ~ 4.5 の領域とすることが可能となり、より過酷な保存条件においても、漂白活性化剤の安定性を格段に向上させるに至った。これにより、長期間に渡り、優れた漂白効果を実現することが可能となる。

〔(c) 成分〕

本発明の液体漂白剤組成物は、(c) 成分として漂白活性化剤を含有する。(c) 成分の漂白活性化剤としては、アルカノイル基の炭素数が 8 ~ 14 のアルカノイルオキシベンゼンスルホン酸、アルカノイル基の炭素数が 8 ~ 14 のアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられるが、希釈時の過酸生成と製品中での安定性の両立させる観点から、炭素数 8 ~ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルカノイル基を有するアルカノイルオキシベンゼンスルホン酸、炭素数 8 ~ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルカノイル基を有するアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸及びそれらの塩から選ばれる漂白活性化剤が好ましい。

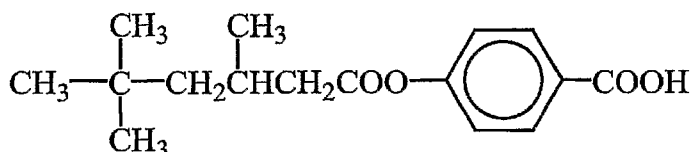
また、本発明の漂白活性化剤は、原液 pH が 2.5 ~ 4.0 の場合は、希釈時の過酸生成の点から、スルホン酸型の漂白活性化剤が好ましく、特にノナノイルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩が特に好ましい。原液 pH が 4.0 を超えて 4.5 以下の場合は、製品中の漂白活性化剤安定性の点からカルボン酸型の漂白活性化剤が好ましく、更に溶液安定性の点から炭素数 8 ~ 10 のアルカノイル基を有するアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸又はそれらの塩が特に好まし

い。

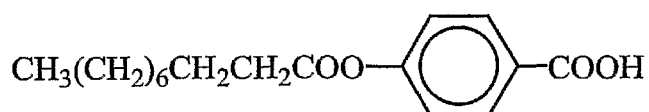
塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩が好ましく、特にナトリウム塩が溶解性の点から好ましい。

(c) 成分の具体例としては、下記(c-1)～(c-6)から選ばれる化合物が挙げられ、(c-2)、(c-3)、(c-5)及び(c-6)から選ばれる化合物がより好ましい。

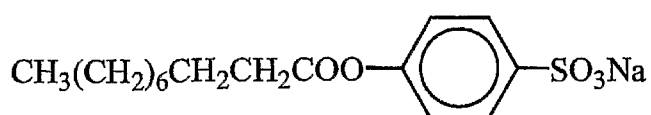
(c-1): 下記式で表される化合物[イソノナノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)]



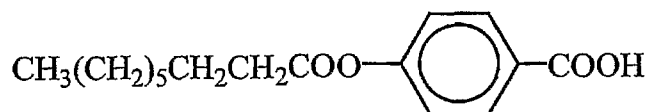
(c-2): 下記式で表される化合物(デカノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)



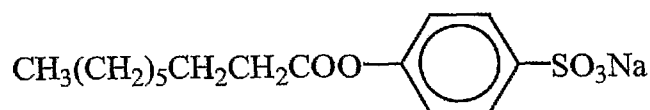
(c-3): 下記式で表される化合物(デカノイルオキシ-p-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)



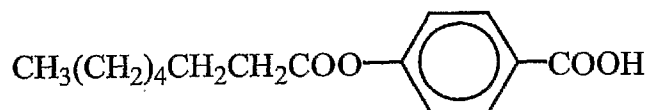
(c-4): 下記式で表される化合物(ノナノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)



(c-5): 下記式で表される化合物(ノナノイルオキシ-p-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)



(c-6): 下記式で表される化合物(オクタノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)



また、(c)成分として、アルカノイル基の炭素数が8~14のアルカノイルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩から選ばれる漂白活性化剤を用いる場合は、(b2)成分/(b1)成分の質量比は0.05~0.2、更に0.07~0.15であることが好ましい。また、(c)成分として、アルカノイル基の炭素数が8~14のアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸及びその塩から選ばれる漂白活性化剤を用いる場合は、(b2)成分/(b1)成分の質量比は0.12~0.5、更に0.15~0.4であることが好ましい。

本発明の組成物中の(c)成分の含有量は、優れた漂白効果を発現させる観点

から、0.1～10質量%が好ましく、0.2～5質量%がより好ましく、0.2～2質量%が更に好ましい。

[(d) 成分]

本発明の液体漂白剤組成物は、(d)成分としてホウ酸、ホウ砂及びホウ酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する。ホウ酸塩としては、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、4ホウ酸ナトリウム、4ホウ酸カリウム、4ホウ酸アンモニウム等が挙げられる。

[(e) 成分]

本発明の液体漂白剤組成物は、(e)成分として、隣合う炭素原子の両方にそれぞれ1つヒドロキシル基を有する部位が1つ以上存在する化合物を含有する。

(e)成分の具体例としては下記(i)～(iv)の化合物が好適であり、これらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を用いることができる。

(i) グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、アルキル(炭素数1～10)ポリグリセリルエーテル(例えば、アルキル(炭素数1～10)ジグリセリルエーテル、アルキル(炭素数1～10)トリグリセリルエーテル)

(ii) ソルビトール、マンニトール、マルチトース、イノシトール、及びフィチン酸から選ばれる糖アルコール類

(iii) グルコース、アピオース、アラビノース、ガラクトース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロース、及びフルクトースから選ばれる還元糖類、及びこれらの誘導体(アルキル(ポリ)グリコシド等)

(iv) デンプン、デキストラン、キサンタンガム、グアガム、カードラン、プルラン、アミロース、及びセルロースから選ばれる多糖類。

本発明では、特に上記 (ii) の糖アルコール類が好適であり、単独又は複数で用いることができる。特にソルビトールが安定性及び漂白／洗浄効果の点から好適である。

本発明の組成物中の (d) 成分の含有量は、ホウ素原子として、好ましくは 0.05～1 質量%、より好ましくは 0.15～0.5 質量%、更に好ましくは 0.2～0.4 質量%である。本発明の組成物中の (e) 成分の含有量は、好ましくは 3～35 質量%、より好ましくは 5～30 質量%、更に好ましくは 10～20 質量%である。

[pH]

本発明の液体漂白剤組成物は、20℃における pH が 2.5～4.5 であり、好ましくは 3.0～4.5、特に好ましくは 3.5～4.5 である。本発明の組成物は、組成物の保存時の pH を 2.5～4.5 の範囲に設定することで、(a) 過酸化水素及び (c) 漂白活性化剤の保存時の安定性を維持することができる。このような原液 pH では水希釈後の pH が 8.5 未満となり得るが、本発明の組成物では、特定量及び特定質量比の (b1) 非イオン界面活性剤及び (b2) 陰イオン界面活性剤を含有することで、水希釈後の pH が 8.5 未満の領域、例えば pH 7～8.5 の領域においても、組成物の水希釈後における漂白活性化剤からの有機過酸の生成を促進することができ、優れた漂白性能を発揮することができる。通常、本発明の液体漂白剤組成物は、1000 倍 (体積比) 希釈液の 20℃における pH は 7～8.5 である。

[その他の成分]

本発明の液体漂白剤組成物は、過酸化水素の安定性向上の観点から、(f)成分として、ホスホン酸基又はその塩基を有する金属イオン封鎖剤を含有し得る。組成物中の(f)成分の含有量は0.01~5質量%、更に0.05~1質量%が好ましい。

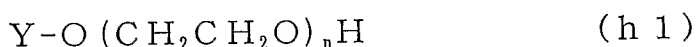
(f)成分の具体例としては、エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,1,2-トリホスホン酸塩、エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1,1,2-トリホスホン酸、エタン-1,2-ジカルボキシ-1,2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、ニトリロトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸等の有機ホスホン酸誘導体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上配合することができる。中でも、エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸等が好ましい。

本発明の液体漂白剤組成物は、低温での増粘を防止する観点から、(g)成分として、溶剤を含有し得る。(g)成分としては、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチルジグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールフェニルエーテル等のポリアルキレングリコールモノアルキル又はアリアルエーテル類が挙げられる。これらの中でも、エタノール又はプロピレングリコールが好ましい。

本発明の液体漂白剤組成物は、有機過酸生成の抑制因子の1つとなる硬度成分

を捕捉する目的で、(h)成分として、ポリエーテル化合物に、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種を含むモノエチレン性不飽和単量体を重合させた高分子化合物を含有することが好ましい。(h)成分は、ポリエーテル化合物の幹鎖に、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体をグラフト重合させた高分子化合物であってもよい。

ポリエーテル化合物としては、次の一般式(h1)で表される化合物が好ましい。



(式中、Yは水素原子、メチル基、フェニル基又はベンジル基であり、nはオキシエチレン基の平均付加モル数を示す2～200の数である。)

式(1)において、Yはメチル基又はフェニル基が好ましい。nは2～50の数が好ましい。

ポリエーテル化合物にグラフトさせるモノエチレン性不飽和単量体は、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種を含むものである。アクリル酸又はメタクリル酸の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられ、アルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩以外のモノエチレン性不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸又はその塩が好ましく、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びそれらの塩、無水マレイン酸等が挙げられる。モノエチレン性不飽和単量体中のアクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種の割合は、10～100質量%が好ましく、20～70質量%が更に好ましい。

(h) 成分の高分子化合物としては、ポリエーテル化合物とモノエチレン性不飽和単量体の質量比（ポリエーテル化合物／モノエチレン性不飽和単量体）が0.25以上となる割合で重合させたものが好ましく、ポリエーテル化合物／モノエチレン性不飽和単量体の質量比は0.25～1がより好ましく、0.3～0.7が更に好ましい。

(h) 成分の具体的な製造方法としては、JP-A10-60476を参照することが出来る。塩型の高分子化合物は、前記記載の酸型の高分子化合物を冷却後、水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤で中和することによって、容易に得ることが出来る。また、酸型のままで組成物中に添加し、組成物中で中和して酸型にしても良い。

本発明の(h)成分の高分子化合物の重量平均分子量は、漂白活性化剤の安定性の観点から、2500～100000が好ましく、3000～50000がより好ましい。なお、本発明において、高分子化合物の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、標準物質としてポリオキシエチレングリコールを用いて測定した値である。

(h) 成分の含有量は、硬度成分捕捉効果及びpHジャンプ効果への影響の点から、組成物中、0.01～5質量、更に0.1～2質量%が好ましい。

本発明の液体漂白剤組成物は、(b)成分の非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤以外に、特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）」日本国特許庁、平成10年3月26日、P4～22に記載されている、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤を含有し得る。本発明の組成物は、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤を、好ましくは、0.01～3質量%、より好ましくは、0.0

1～1質量%含有し得る。ただし、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤は、漂白活性化剤の安定性を低下させることがあるため、配合しないことが好ましい。

その他に本発明の液体漂白剤組成物は、ラジカルトラップ剤、シリコーン類、殺菌剤、蛍光染料、酵素、香料等の任意成分を配合し得る。本発明の液体漂白剤組成物は水を含有し、通常、組成物の残部は水である。

本発明に用いる水は、微量に水に溶解している金属を除去したイオン交換水、蒸留水、次亜塩素酸ソーダを微量含有する滅菌水などが挙げられるが、貯蔵安定性の点から、イオン交換水又は蒸留水が好適である。

本発明の液体漂白洗浄剤組成物中においては、界面活性剤濃度が高く、配合水が少ないことから、効率的に配合し、かつ優れた洗浄／漂白効果を得るために、以下に示す工程（A）～（C）を含む方法により製造することが好ましい。

本発明の好ましい製造方法は、（d）成分、（e）成分及び水を混合して、プレミックス中における（d）成分の含有量が5～30質量、かつ水の含有量が10～40質量であるホウ素化合物水溶液を調製する工程（工程A）、（c）成分に対して水及び／又は、（b1）成分及び／又は（b2）成分を混合する工程（工程B）、工程Aで得られたホウ素化合物水溶液と工程Bで得られた漂白活性化剤溶液と（a）成分と必要に応じて配合されるその他の成分とを混合する工程（工程C）を包含する。

本発明の工程Aにおける、（e）成分及び水の混合溶液中に（d）成分を溶解させて本発明のホウ素化合物水溶液を得る方法としては、（e）成分の含有量が20～80質量%、好ましくは30～70質量%の水溶液を調製した（原料が水溶液として供給される場合は、（e）成分の濃度が該範囲に含まれるものはそのまま用いても良い）後、（d）成分を添加することが挙げられる。（e）成分が

下限以上とすることにより、(d)成分の溶解性が格段に向上し、また上限以下とすることでホウ素化合物水溶液の保存安定性(溶液安定性)が向上する。

本発明のホウ素化合物水溶液中の(d)成分の含有量は、5～30質量%となる様に配合し、好ましくは10～25質量%、15～25質量%配合することが更に好ましい。下限値以上とすることにより、混合を行う溶解槽を小さくして設備コストが低減出来、また上限値以下とすることにより、本発明のホウ素化合物水溶液中での(d)成分の溶液安定性を確保出来る。なお、本発明のホウ素化合物水溶液中における(d)成分の含有量は、無水物(無水塩又は水分を含まないもの)に基づく値を示す。

本発明のホウ素化合物水溶液中の(e)成分の含有量は、10～70質量%、好ましくは20～65質量%、30～60質量%が更に好ましい。

また、本発明のホウ素化合物水溶液中の水の含有量は、10～40質量%であり、好ましくは15～35質量%、より好ましくは15～30質量%である。

また、本発明のホウ素化合物水溶液中の(e)成分と水の質量比は、ホウ素化合物水溶液の溶液安定性の観点から、(e)/水=8/1～1/1が好ましく、より好ましくは5/1～1/1である。

本発明のホウ素化合物水溶液中の(d)成分/(e)成分の質量比は、好ましくは1/5～5/1、より好ましくは1/3～3/1であり、該範囲とすることで、溶解性及び溶液安定性が向上する。特に溶液安定性については、低温においても良好なため、ホウ素化合物水溶液の貯層管理温度を下げる事が出来、製造コストが低減できる。

本発明のホウ素化合物水溶液の25℃におけるpHは1～9、好ましくは2～8、2～6が更に好ましい。下限値以下では、設備の腐食等の問題が生じる恐れがあり、また上限値以上では、ホウ素化合物水溶液の溶液安定性が低下する。該

範囲に調整するためには、(d)成分のみでpH調整しても良く、またその他のpH調整剤を使用しても良い。該pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アミンなどが挙げられるが、水酸化ナトリウムが好ましい。また、該pH調整剤を使用する場合には、一度に添加すると色相を悪化させる恐れがあるため、攪拌しながら添加速度を調節するなどの工夫が必要である。

本発明のホウ素化合物水溶液の調製においては、各成分の攪拌及び混合には、その配合スケールなどに合わせて、通常、液体漂白洗浄剤組成物や液体洗浄剤組成物の製造に使用される攪拌機や混合機などを使用することが出来る。配合温度は特に制限されるわけではないが、ホウ酸の溶解性を促進させる目的で、10～80℃、好ましくは20～70℃、更には30～60℃がより好適である。

本発明の工程Bにおいて、(d2)成分の漂白活性化剤は、原末、又は任意の溶媒に溶解させた溶液のいずれでも配合できるが、ホウ素化合物水溶液と同様に、効率性の点から、溶液、特に水溶液で用いることが好ましい。溶液状態の好ましい例としては、JP-B 2938788、[0029]記載の方法が参考に挙げられる。具体的には、漂白活性化剤を、水、(b1)非イオン界面活性剤及び/又は(b2)陰イオン界面活性剤に予め溶解させ、pH3～7、好ましくは4～6に調整した溶液が好ましい。配合温度は特に制限されるわけではないが、漂白活性化剤の溶解性を促進させる目的で、10～80℃、好ましくは20～70℃、更には30～60℃がより好適である。

本発明の工程Cにおいては、(d)成分と(e)成分の液体漂白洗浄剤組成物中での安定性等を考慮すると、最終的に配合される(e)成分の一部、並びに水の一部をそれぞれホウ素化合物水溶液に配合し、それぞれの残部を別途配合(添加)して液体漂白洗浄剤組成物を調製することが好ましい。また、漂白活性化剤

溶液の貯蔵安定性の観点から、最終的に配合される (b 1) 成分及び/又は (b 2) の一部を漂白活性化剤溶液 (漂白活性化剤のプレミックス) に配合し、残部を別途配合 (添加) して液体漂白洗浄剤組成物を調製することが好ましい。より好ましくは、(d)、(e)、(b 1)、(b 2) 成分について、これらの両方を行うことである。好ましいより詳細な例としては、工程 (A) ~ (C) を含む製造方法において、工程 (A) で得られたホウ素化合物水溶液と、ホウ素化合物水溶液に配合しなかった分の (e) 成分及び水と、その他の成分とを混合し、これに、漂白活性化剤溶液に配合しなかった分の (b 1) 成分及び/ (b 2) 成分を混合して溶解し、20℃における pH が 2.5 ~ 7 に調整した後に、漂白活性化剤溶液を混合する方法が挙げられる。

なお、(g) 成分の溶剤を含有する液体漂白洗浄剤組成物を調製する場合は、ホウ素化合物水溶液と、(a) 成分、(c) 成分、(b 1) 成分及び (b 2) とを混合する前に、ホウ素化合物水溶液と (g) 成分とを混合することが、製造時の工程時間を短縮する上で好適である。

なお、任意成分を配合する際は、酵素や香料等の不安定基剤は極力工程の最終段階で添加することが好ましく、また、界面活性剤による乳化・可溶化作用を配合上利用する基剤は、界面活性剤とプレミックスした状態で添加することが好ましい。すなわち、配合成分の性質に応じて配合時期、配合形態などを調整することが好ましい。

なお、本製法にて得られた液体洗浄剤組成物は、上述の pH 調整剤を用いて再調整し直すことができるが、漂白活性化剤の安定性を損ねる恐れがあるため、注意が必要である。

実施例

次の実施例は本発明の実施について述べる。実施例は本発明の例示について述べるものであり、本発明を限定するためのものではない。

表1に示す各成分を混合し、必要に応じて48% NaOH水溶液又は20% H₂SO₄水溶液を用いて所定の原液pHに調整して、液体漂白剤組成物（本発明品1～8及び比較品1～8）を得た。得られた液体漂白剤組成物を用いて、その貯蔵安定性（漂白活性化剤残存率）、配合直後の有機過酸生成量、漂白力（貯蔵後の漂白率）を以下の方法により評価した。その結果を表1に示す。なお、20℃の水で1000倍希釈（体積比）した後の液体漂白剤組成物のpHも表1に示す。

なお、表中の各成分としては、以下のものを用いた。EOはエチレンオキサイドの略である。

<配合成分>

a-1；過酸化水素

b1-1；ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO平均付加モル数8）

b1-2；C₁₂H₂₅O-（C₂H₄O）₆-（C₃H₆O）₂-（C₂H₄O）₅-H

b1-3；ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO平均付加モル数12）

b1-4；炭素数10～14の直鎖2級アルコールに対し、EOを平均7モル付加させた、非イオン界面活性剤

b1-5；APG（ポリアルキルグルコシド、アルキル基の炭素数12、平均糖縮合度1.5）

b2-1；ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム

b2-2；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（花王（株）製エマール20C）

- b 3-1 ; N-ドデシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムメチル硫酸エステル塩
- c-1 ; デカノイルオキシ-p-ベンゼンスルホン酸ナトリウム
- c-2 ; イソノナノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)
- c-3 ; ノナノイルオキシ-p-ベンゼンスルホン酸ナトリウム
- c-4 ; デカノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸
- d-1 ; ホウ酸 (表中の配合量が、例えば1.5質量%の場合、ホウ素原子としては0.26質量%の配合量となる)
- d-2 ; 4-ホウ酸ナトリウム (表中の配合量が、例えば1質量%の場合、ホウ素原子としては0.21質量%の配合量となる)
- e-1 ; ソルビトール
- e-2 ; グルコース
- e-3 ; マンニトール
- f-1 ; 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 (デイクエスト2010、ソルーシア社製)
- g-1 ; 4-メトキシフェノール
- g-2 ; 4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸
- h-1 ; 下記合成例1により得られた高分子化合物

<合成例1>

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量1500のフェノキシポリエチレングリコール100重量部、マレイン酸5重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶解させ、攪拌下150℃まで昇温し

た。次に、温度を150～151℃に保ちながら、アクリル酸30重量部、ジブチルパーオキシド4.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後40分間攪拌を続けた。冷却後、純水135重量部を加え、高分子化合物(h-1)を得た。重量平均分子量は約1万5千(ポリエチレングリコール換算)であった。

<貯蔵安定性>

貯蔵前(製造直後)及び40℃で1週間後の液体漂白剤組成物中の漂白活性化剤含有量を、それぞれ高速液体クロマトグラフィーで測定し、下式により漂白活性化剤残存率を求めた。

$$\text{漂白活性化剤残存率 (\%)} = (\text{貯蔵後の漂白活性化剤含有量}) / (\text{貯蔵前の漂白活性化剤含有量}) \times 100$$

<有機過酸の測定方法>

3Lビーカーにイオン交換水3L(30℃)を入れ、これに表1に示す液体漂白剤組成物(製造直後)を3ml添加して、15分間攪拌後、1%カタラーゼ水溶液0.5mlを加え、更に3分間攪拌した。この溶液に10質量%ヨウ化カリウム溶液10mlと20質量%硫酸溶液20mlを添加した。次に、0.02mol/lのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定を行い、下式によって有機過酸生成量を算出した。

$$\text{有機過酸生成量 (\mu mol)} = 0.02 \times (\text{チオ硫酸ナトリウム滴定量 (ml)}) / 10^3 \times 0.5 \times 10^6$$

<洗浄力の評価方法>

表1に示す液体漂白剤組成物を40℃で1週間貯蔵し、貯蔵後の液体漂白剤組成物を25℃の3°DH硬水を用いて0.1容量%濃度になる様に添加し、下記で調製したミートソース汚染布4枚をターゲットメーターにて洗浄した(100rpm×10分)。その後、水道水ですすぎ乾燥させて、下式により漂白率を求めた。

$$\text{漂白率(\%)} = (\text{漂白後の汚染布の反射率} - \text{漂白前の汚染布の反射率}) / (\text{白布の反射率} - \text{漂白前の汚染布の反射率}) \times 100$$

反射率は日本電色工業(株)製NDR-10DPで460nmフィルターを使用して測定した。また、白布とは汚染布の調製に用いた未汚染の布(木綿金布#2003)のことである。

(汚染布の調製)

カゴメ(株)製ミートソース(完熟トマトのミートソース(2008年8月9日賞味期限、ロット番号:D6809JC)/内容量295gの缶詰)の固形分をメッシュ(目の開き;500μm)で除去した後、得られた液を煮沸するまで加熱した。この液に木綿金布#2003を浸し、15分間煮沸した。そのまま火からおろし2時間程度放置し30℃まで放置した後、布を取りだし、余分に付着している液をへらで除去し、自然乾燥させた。その後プレスし、8cm×8cmの試験布として実験に供した。

表1

		本發明品										比較品							
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8		
(a)	a-1	5	3	2	3	5	4	2	3	4	5	3	2	3	2	5	2		
	b1-1	12							20		12	6				12			
	b1-2	18	6		30	19				20	12	6		30					
	b1-3	22.5	8	25	15	20	19	16		15	15	8	25	15	25	15	14		
	b1-4		16	15	10	12		16	20			16	15	10	15		8		
b1-5																			
(b2)	b2-1		5	3		2		7		1					1		3		
	b2-2	5			8		5		15	1	1	1		8		15			
(c)	b3-1									0.1									
	c-1	1		1.6	2						1		1.6	2	1.6	1	1.6		
	c-2					1													
	c-3		1.2			1.5						1.2							
(d)	c-4							1	1.5										
	d-1		1.8	1.5	1	2	2	1.5	2	1		1.8	1.5	1	1.5		1.5		
(e)	d-2	1.2									1.2					1.2			
	e-1	10		10	12	15	15	12			10		10	12	10	10	10		
	e-2									8									
(f)	e-3		14						15			14							
	f-1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2		
(g)	g-1		0.2									0.2							
	g-2	0.2									0.2					0.2			
(h)	h-1						2	0.5											
	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部		
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
(b2)/(b1)(質量比)		0.12	0.12	0.075	0.15	0.063	0.13	0.22	0.38	0.050	0.037	0.024	0.000	0.15	0.025	0.56	0.14		
pH (20°C)	原液	4.0	3.5	3.8	3.5	3.0	4.3	4.5	4.2	3.5	4.0	3.5	3.8	4.7	3.8	4.0	3.8		
	1000倍希釈液	8.1	7.8	8.0	7.8	7.5	8.1	8.3	8.2	7.7	8.1	7.9	8.0	8.5	8.0	8.0	8.1		
漂白活性化剤残存率(%)		74	99	97	78	100	93	90	80	96	54	98	100	15	99	0	37		
有機過酸生成量(μmol)		37	45	30	42	20	29	52	79	0	11	4	0	67	3	75	45		
漂白率(%) [貯蔵後]		88	92	90	88	80	86	94	96	45	67	58	52	69	54	48	67		

配合成分(質量%)

液体洗浄剤組成物

<製造方法>

本発明の製造方法を以下の実施例に沿って説明する。用いた組成物の用途は特に限定するわけではないが、それら用途の1つとして、以下に漂白剤組成物の場合を例示する。

配合成分として、(a-1) 3%、(b1-2) 30%、(b1-3) 15%、(b2-1) 5%、(c-1) 1.5%、(d-1) 1.5%、(e-1) 12%、(f-1) 0.1%、(g-2) 0.2%、(h-1) 0.3%、(香料) 0.3%、残部は水からなる組成物(pH 3.9)を下記に示す3種類の製造方法にて調製し、得られた液体漂白洗浄剤組成物について、溶解状態と保存安定性の評価を行った。結果を以下に示す。なお、保存安定性は前述と同様の方法で評価を行った。

なお、工程C(主配合)における配合は、4kgスケール(5Lビーカー使用、全仕込み量:4kg)で行い、攪拌にはスリーワンモーター(製品名:HEIDON 1200G、新東科学社製)にパドル3枚羽根(直径10cm)を取り付けた攪拌機を用いた。また、原料の添加中は、パドルの回転数は250rpmとした。

(実施の方法例1)

工程Aとして、(d-1)成分、(e-1)成分、及び水を質量比でそれぞれ15:60:25で混合し、40℃に加温して攪拌溶解させることで、透明均一なホウ素化合物水溶液を調製した。

工程Bとして、(c-1)成分及び水を質量比でそれぞれ25:75で混合し、50℃に加温して攪拌溶解させることで透明均一な漂白活性化剤溶液を調製した。

工程 C（主配合）として、工程 A で調製したホウ素化合物水溶液と、ホウ素化合物水溶液に配合しなかった分の（e-1）成分と、ホウ素化合物水溶液に配合しなかった分の水と、（f-1）成分と、（g-2）成分と、（h-1）成分とを攪拌しながら混合した後、（b1-2）成分、（b1-3）成分、及び（b2-1）成分を攪拌しながら添加し均一溶液とした。次に、液体漂白洗浄剤組成物の pH：3.9 になるための必要な NaOH 量を添加した後、工程 B で調製した漂白活性化剤溶液及び香料を混合し、最後に（a-1）成分を添加して 30℃で 10 分攪拌することで、外観が透明均一である液体漂白洗浄剤組成物を得た。また、該組成物の保存後における（c-1）成分の残存率は 98% であった。

（実施の方法例 2）

実施の方法例 1 と同様に工程 A と工程 B を行い、ホウ素化合物水溶液と、漂白活性化剤溶液をそれぞれ調製した。

次に、工程 C'（主配合）として、ホウ素化合物水溶液と、漂白活性化剤溶液と、本発明品 3 の pH とするために必要な量の NaOH を含む本発明品 3 の組成にするためのその他すべての成分（本発明品 3 の組成にするためのホウ素化合物水溶液と漂白活性化剤溶液に配合しなかった（e-1）成分や水等を含み得る）とを、攪拌しながら同時に混合して 30℃で 20 分攪拌し、外観が透明均一である液体漂白洗浄剤組成物を得た。また、この時の保存後における（c-1）成分の残存率は 92% であった。

（実施の方法例 3）

工程 C''（主配合）として、工程 A のホウ素化合物水溶液及び工程 B の漂白活性化剤溶液を用いずに、全ての成分を荷姿で同時に混合し、温度 30℃で 20

分攪拌した。状態を目視で確認したところ、一部不溶物が見つかったため、更に30℃で3時間攪拌を延長し、外観が透明均一である液体漂白洗浄剤組成物を得た。この時の保存後における(c-1)成分の残存率は85%であった。

請求の範囲

1. 下記 (a) 成分、(b 1) 成分、(b 2) 成分、(c) 成分、(d) 成分、及び (e) 成分を含有し、組成物中の (b 1) 成分の含有量が 2.5 ~ 6.0 質量% であり、(b 2) 成分の含有量が 1.5 ~ 2.0 質量% であり、(b 2) 成分 / (b 1) 成分の質量比が 0.05 ~ 0.5 であり、且つ 20℃ における pH が 2.5 ~ 4.5 である液体漂白剤組成物。

(a) 成分：過酸化水素

(b 1) 成分：非イオン界面活性剤

(b 2) 成分：陰イオン界面活性剤

(c) 成分：漂白活性化剤

(d) 成分：ホウ酸、ホウ砂及びホウ酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

(e) 成分：隣り合う炭素原子の両方にそれぞれ 1 つヒドロキシル基を有する部位が 1 つ以上存在する化合物

2. 更に、ポリエーテル化合物の幹鎖に、アクリル酸及び / 又はメタクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体をグラフト重合させた高分子化合物を含有する請求項 1 記載の液体漂白剤組成物。

3. 液体漂白剤組成物を、該組成物に対して 1000 容積倍の水により希釈した場合の希釈液の 20℃ における pH が 7 以上 8.5 未満である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

4. 下記工程 A、工程 B および工程 C を含む方法を用いて混合することを特徴と

する請求項 1～3 いずれか記載の液体漂白剤組成物を製造する方法。

工程 A ((d) 成分の濃縮プレミックス) :

(d) 成分、(e) 成分及び水を混合して、プレミックス中における
(d) 成分の濃度が 5～30 質量%、かつ水の濃度が 10～40 質量%
であるホウ素化合物水溶液を調整する工程

工程 B ((c) 成分の濃縮プレミックス)

(c) 成分に対して、水及び/又は (b1) 成分及び/又は (b2)
成分を混合する工程

工程 C (主配合)

工程 A で得られたホウ素化合物水溶液、工程 B で得られた漂白活性化
剤溶液、及び (a) 成分と、必要に応じて配合されるその他の成分と
を混合する工程

5. (a) 成分、(b1) 成分、(b2) 成分、及び (c) 成分のうち、少なく
とも 1 つを混合する前に、下記工程 A で得られた溶液を混合させることを特徴と
する請求項 1～3 いずれか記載の液体洗浄剤組成物の製造方法。

工程 A ((d) 成分の濃縮プレミックス) :

(d) 成分、(e) 成分及び水を混合して、プレミックス中における
(d) 成分の濃度が 5～30 質量%、かつ水の濃度が 10～40 質量%
であるホウ素化合物水溶液を調整する工程

6. 下記工程Aで得られた溶液と、その他の洗浄成分の混合開始後に、(b 1)成分及び/又は(b 2)成分を混合してpH 2.5~7に調整し、次いで(a)成分及び下記工程Bで得られた溶液を混合することを特徴とする、請求項1~3いずれか記載の液体洗浄剤成物の製造方法。

工程A ((d)成分の濃縮プレミックス) :

(d)成分、(e)成分及び水を混合して、プレミックス中における(d)成分の濃度が5~30質量%、かつ水の濃度が10~40質量%であるホウ素化合物水溶液を調整する工程

工程B ((c)成分の濃縮プレミックス)

(c)成分に対して、水及び/又は、(b 1)成分及び/又は(b 2)成分を混合する工程

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/052344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D3/395(2006.01)i, C11D1/83(2006.01)n, C11D3/04(2006.01)n, C11D3/20(2006.01)n, C11D3/34(2006.01)n, C11D3/37(2006.01)n, C11D3/39(2006.01)n

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)
C11D1/00-17/08

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	JP 2007-197586 A (Kao Corp.), 09 August, 2007 (09.08.07), Claims; examples (Family: none)	1, 3 2, 4-6
X Y	JP 2007-177145 A (Kao Corp.), 12 July, 2007 (12.07.07), Claims; Par. No. [0011]; examples & EP 1967579 A1 & WO 2007/077953 A1 & KR 10-2008-0080293 A & CN 101341241 A	1, 3 2, 4-6
Y	JP 2007-39593 A (Kao Corp.), 15 February, 2007 (15.02.07), Claims; examples (Family: none)	2, 4-6

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 28 April, 2009 (28.04.09)	Date of mailing of the international search report 19 May, 2009 (19.05.09)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-53994 A (The Procter & Gamble Co.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; examples & GB 2279660 A	4-6
Y	JP 7-70593 A (The Procter & Gamble Co.), 14 March, 1995 (14.03.95), Claims; examples & GB 2281744 A	4-6
P,X	JP 2008-189752 A (Kao Corp.), 21 August, 2008 (21.08.08), Claims; examples (Family: none)	1-3
P,X	JP 2008-133337 A (Kao Corp.), 12 June, 2008 (12.06.08), Claims; examples (Family: none)	1,3
P,X	JP 2008-189751 A (Kao Corp.), 21 August, 2008 (21.08.08), Claims; examples (Family: none)	1,3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D3/395(2006.01)i, C11D1/83(2006.01)n, C11D3/04(2006.01)n, C11D3/20(2006.01)n, C11D3/34(2006.01)n, C11D3/37(2006.01)n, C11D3/39(2006.01)n

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. C11D1/00 - 17/08

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 請求項の番号
X Y	JP 2007-197586 A (花王株式会社) 2007. 08. 09, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-6
X Y	JP 2007-177145 A (花王株式会社) 2007. 07. 12, 特許請求の範囲, 段落[0011], 実施例 & EP 1967579 A1 & WO 2007/077953 A1 & KR 10-2008-0080293 A & CN 101341241 A	1, 3 2, 4-6
Y	JP 2007-39593 A (花王株式会社) 2007. 02. 15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	2, 4-6

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

28. 04. 2009

国際調査報告の発送日

19. 05. 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)

坂井 哲也

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

3553

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 請求項の番号
Y	JP 7-53994 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 1995.02.28, 特許請求の範囲, 実施例 & GB 2279660 A	4-6
Y	JP 7-70593 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 1995.03.14, 特許請求の範囲, 実施例 & GB 2281744 A	4-6
P, X	JP 2008-189752 A (花王株式会社) 2008.08.21, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
P, X	JP 2008-133337 A (花王株式会社) 2008.06.12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3
P, X	JP 2008-189751 A (花王株式会社) 2008.08.21, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3