

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4401559号  
(P4401559)

(45) 発行日 平成22年1月20日 (2010. 1. 20)

(24) 登録日 平成21年11月6日 (2009. 11. 6)

(51) Int. Cl.

F 1

C 1 1 D 3/395 (2006. 01)  
 C 1 1 D 3/48 (2006. 01)  
 C 1 1 D 3/04 (2006. 01)  
 C 1 1 D 3/37 (2006. 01)

C 1 1 D 3/395  
 C 1 1 D 3/48  
 C 1 1 D 3/04  
 C 1 1 D 3/37

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-358952 (P2000-358952)  
 (22) 出願日 平成12年11月27日 (2000. 11. 27)  
 (65) 公開番号 特開2002-161298 (P2002-161298A)  
 (43) 公開日 平成14年6月4日 (2002. 6. 4)  
 審査請求日 平成18年7月31日 (2006. 7. 31)

(73) 特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1  
 O 号  
 (74) 代理人 100087642  
 弁理士 古谷 聡  
 (74) 代理人 100063897  
 弁理士 古谷 馨  
 (74) 代理人 100076680  
 弁理士 溝部 孝彦  
 (74) 代理人 100091845  
 弁理士 持田 信二  
 (74) 代理人 100098408  
 弁理士 義経 和昌

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漂白剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) N , N - ジ ( - アルケニル (炭素数 3 ~ 1 0 ) ) - N , N - ジアルキル (炭素数 1 ~ 3 ) 4 級アンモニウム塩由来のモノマー単位を構成単位として有する重合体及び (b) 次亜塩素酸塩を含有する殺菌・殺カビ用の硬表面用漂白剤組成物又は該組成物を溶解した水溶液をスプレーヤーに入れて直接対象物にスプレーする、硬表面の漂白方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は漂白剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に衣料や硬表面等のしみ汚れの漂白や雑菌・カビなどの除去等を目的に漂白剤が使用されている。漂白剤としては、過酸化水素や過炭酸ナトリウム等の無機過氧化物化合物や次亜塩素酸ナトリウムなどの塩素系化合物が通常用いられ、これらは強力な汚れ除去効果と殺菌・殺カビ効果を有するものであるが、効果は一時的なものであり、汚れの付着を防止し、汚れを落としやすくする効果（以下防汚効果という）がなく、また、カビの発生を抑制（以下防カビ効果）するものではない。

【0003】

防汚効果に関する技術は多く検討されており、洗浄剤として応用する技術が見出されてい

る。例えば、特開平 2 - 1 4 5 6 9 7 号公報には、特定構造のスルホベタイン型両性界面活性剤を配合する水洗トイレ用清浄剤が、特開平 3 - 3 5 0 9 7 号公報には、スルホコハク酸ジエステルを含有する軟便付着防止性に優れ洗浄効果の高い水性トイレ用清浄剤が、特開平 1 0 - 1 6 9 7 号公報には、特定の界面活性剤と水溶性溶剤を特定比率で配合する洗浄剤が記載されている。しかしながら、このような組成物は防汚効果はあるが、殺菌・殺カビ効果が満足できるものではなく、しかも防カビ効果を有するものではない。

#### 【 0 0 0 4 】

一方、特開平 7 - 1 0 2 2 9 9 号公報には酸性洗浄剤に特定ポリマーを配合した塩素臭の低減と垂直面の付着性を改良した組成物が開示されている。また、特開昭 6 2 - 4 7 9 9 号公報には特定ポリマーを含有するクリーム状洗浄剤が開示されている。しかしながら、これらの公報では、防汚効果、殺菌・殺カビ効果及び防カビ効果については言及されておらず、実際、これら公報の組成物は満足できる効果を示さない。

10

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高い汚れ除去効果、殺菌・殺カビ効果及び防汚・防カビ効果を有する漂白剤組成物を提供することにある。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、( a ) 4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を有するモノマー単位を構成単位として有する重合体〔以下、( a ) 成分という〕及び( b ) 漂白剤〔以下、( b ) 成分という〕を含有する漂白剤組成物に関する。

20

#### 【 0 0 0 7 】

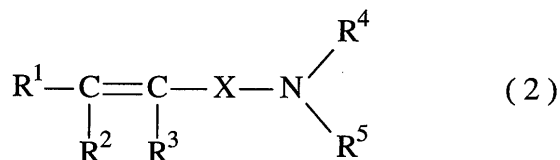
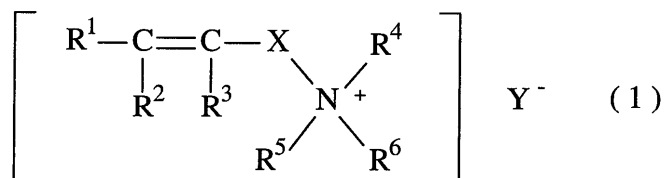
##### 【発明の実施の形態】

( a ) 成分は、重合体を構成しているモノマー単位として、重合性不飽和化合物由来の 4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を有するモノマー単位を構成単位として有する重合体である。このような重合体を得るためには、例えば 4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を有する重合性不飽和化合物を単独重合又は他の重合性不飽和化合物と共重合する方法の他に、4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基が導入可能な重合性化合物から得られた重合体に、後から 4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を有する有機基を反応させることによって 4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を導入したものでもよい。共重合体の場合、モノマー単位の配列様式は、ブロック、交互、周期、統計(ランダムを含む)、グラフト型の何れであってもよいが、ランダムの配列様式が好ましい。ここで重合性不飽和化合物とは、一般に使用される重合開始剤を用いて通常行われるラジカル重合させた際に、繰り返し単位が 3 個以上になる化合物である。該重合性不飽和化合物の具体的な好ましい例としては、下記一般式( 1 )又一般式は( 2 )の化合物を挙げることができる。中でも一般式( 1 )の 4 級アンモニウム化合物が好ましい。

30

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【化 2 】



10

## 【0009】

〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。 $\text{X}$ は炭素数1～12のアルキレン基、 $-\text{COOR}^7-$ 、 $-\text{CONHR}^7-$ 、 $-\text{OCOR}^7-$ 又は $-\text{R}^8-\text{OCO}-\text{R}^7-$ から選ばれる基であり、ここで $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は、それぞれ独立して炭素数1～5のアルキレン基である。 $\text{R}^4$ は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-$ である。 $\text{R}^5$ は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又はベンジル基である。 $\text{R}^6$ はヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基又は炭酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はベンジル基であり、 $\text{R}^6$ がアルキル基、ヒドロキシアルキル基又はベンジル基の場合は、 $\text{Y}^-$ は陰イオン基を示す。また、 $\text{R}^6$ がカルボキシ基、スルホン酸基又は硫酸エステル基を含む場合は、 $\text{Y}^-$ は存在せず、 $\text{R}^6$ 中のこれらの基が陰イオンとなる。 $\text{Y}^-$ の陰イオン基としては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオン、ヒドロキシイオンを挙げることができる。〕。

20

## 【0010】

これらの中でもアクリロイル（又はメタクリロイル）アミノアルキル（炭素数1～5）-N，N，N-トリアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩、アクリロイル（又はメタクリロイル）オキシアルキル（炭素数1～5）-N，N，N-トリアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩、N-（-アルケニル（炭素数3～10））-N，N，N-トリアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩、N，N-ジ（-アルケニル（炭素数3～10））-N，N-ジアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩が好ましく、特にN，N-ジアルリル-N，N-ジメチルアンモニウム塩が良好である。

30

## 【0011】

重合体は上記4級アンモニウム基又は3級アミノ基を有するモノマー単位単独で構成されたものを使用することもできるが、その他のモノマー単位を含む共重合体を用いることが好ましい。該モノマー単位としては下記(i)～(iv)のモノマー単位が好ましく、特に(i)及び/又は(ii)のモノマー単位が良好である。

40

(i) アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩、アリルスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、リン酸モノ- -メタクリロイルオキシアルキル（炭素数1～12）から選ばれる陰イオン基含有化合物

(ii) アクリル（又はメタクリル）アミド、N，N-ジメチルアクリル（又はメタクリル）アミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N，N-ジメチルアミノエチルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N，N-ジメチルアミノエチルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドンから選ばれるアミド基含有化合物

50

(iii) アクリル酸（又はメタクリル酸）アルキル（炭素数 1 ~ 5）、アクリル酸（又はメタクリル酸）2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸（又はメタクリル酸）- N, N - ジメチルアミノアルキル（炭素数 1 ~ 5）、酢酸ビニルから選ばれるエステル基含有化合物

(iv) エチレン、プロピレン、N - ブチレン、イソブチレン、N - ペンテン、イソブレン、2 - メチル - 1 - ブテン、N - ヘキセン、2 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、2 - エチル - 1 - ブテン、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$  - メチルスチレン、アリルアミン、N, N - ジアリルアミン、N, N - ジアリル - N - アルキル（炭素数 1 ~ 5）アミン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジンから選ばれるオレフィン系化合物。

(v) 二酸化硫黄。

10

#### 【0012】

4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を有するモノマー単位の割合は、重合体を構成している全モノマー単位に対して、30 ~ 100 モル%、好ましくは 40 ~ 100 モル%、更に好ましくは 50 ~ 100 モル%、特に好ましくは 50 ~ 95 モル%である。これら割合は、4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を有するモノマー単位と、その他共重合させるモノマー単位との重合時のモノマー比率から求めたものであってもよく、また 4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を後から反応させて導入する場合は、反応時に加えられる 4 級アンモニウム基又は 3 級アミノ基を有する有機化合物の量と、これら有機化合物と反応することが考えられる重合性不飽和化合物の量から求めたものであってもよい。

#### 【0013】

20

本発明の (a) 成分の重合体は、いかなる重合法によって得てもよいが、ラジカル重合法が特に好ましく、塊状、溶液又は乳化系にてこれを行うことができる。ラジカル重合は加熱によりこれを開始してもよいが、開始剤として 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス - (N, N - ジメチレンイソブチルアミジン) 二塩酸塩等のアゾ系開始剤、過酸化水素及び過酸化ベンゾイル、*t* - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過安息香酸等の有機過酸化物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素 - Fe<sup>3+</sup>等のレドックス開始剤、等既存のラジカル開始剤を用いてもよいし、光増感剤の存在下又は非存在下での光照射や放射線照射により重合を開始させてもよい。

#### 【0014】

30

重合体の重量平均分子量は 1 千 ~ 6 百万が好ましく、1 万 ~ 6 百万がより好ましく、5 万 ~ 5 百万が更に好ましい。ここで重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリエチレングルコールを標準として求めることができる。

#### 【0015】

(a) 成分は本発明の漂白剤組成物中に好ましくは 0.005 ~ 30 重量%、より好ましくは 0.01 ~ 20 重量%、最も好ましくは 0.01 ~ 10 重量%含有される。

#### 【0016】

本発明の (b) 成分は漂白剤であり、具体的には亜塩素酸塩類、塩素酸塩類、高度サラシ粉、サラシ液、次亜塩素酸塩類；二酸化塩素、塩素化イソシアヌル酸、等の塩素系漂白剤；亜硫酸塩類、過硫酸塩類、重亜硫酸塩類等の硫酸系漂白剤；ハイドロサルハイト、二酸化チオ尿素等の還元系漂白剤；過ほう酸塩類、過炭酸塩類、過酸化水素等の酸素系漂白剤を挙げることができ、特に次亜塩素酸塩、過ほう酸塩、過炭酸塩、過酸化水素が漂白効果、殺菌・防臭効果、安全性、安定性の点から好ましい。また、これら漂白剤が塩である場合には、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩であり、溶解性の点からナトリウム塩及び / 又はカリウム塩が良好である。

40

#### 【0017】

(b) 成分は本発明の漂白剤組成物中に好ましくは 0.1 ~ 95 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 90 重量%、特に好ましくは 1 ~ 85 重量%含有される。

#### 【0018】

本発明において、(b) 成分として過ほう酸塩及び / 又は過炭酸塩を用いる場合には粉末

50

形態の組成物が好ましく、漂白効果及び抗菌・防臭効果の点から炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウム、特に炭酸ナトリウム配合することが好ましい。炭酸ナトリウムはライト灰、デンス灰などを挙げることができるが、本発明では平均粒径  $300 \pm 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $300 \pm 100 \mu\text{m}$  のデンス灰が好適である。炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムの配合量は、組成物中に好ましくは 0.5 ~ 60 重量%、更に好ましくは 1 ~ 50 重量%である。

#### 【0019】

本発明において、(b)成分として過ほう酸塩類、過炭酸塩類、過酸化水素から選ばれる酸素系漂白剤を用いる場合には、漂白効果及び抗菌・防臭効果を向上させるために漂白活性化剤を併用することがさらに好ましい。漂白活性化剤はテトラアセチルエチレンジアミン、アルカノイルオキシベンゼンスルホン酸塩またはアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸もしくはその塩が好ましく、特に炭素数 6 ~ 14 のアルカノイルオキシベンゼンスルホン酸塩及び／又は炭素数 6 ~ 12 のアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸又はその塩が効果を向上させる点から好ましい。

#### 【0020】

これら漂白活性化剤の配合量は、組成物中に好ましくは 0.1 ~ 10 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 5 重量%である。

#### 【0021】

本発明において、(b)成分として上記酸素系漂白剤を用いる場合には、汚れ除去効果及び防汚効果を向上させるために、さらに界面活性剤を配合することが望ましい。界面活性剤としては陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤から選ばれる 1 種以上を配合することが好ましい。

#### 【0022】

陰イオン界面活性剤としては特にアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、平均炭素数 8 ~ 16 のアルキル又はアルケニル硫酸塩、平均炭素数 8 ~ 16 のオレフィン又はアルカンスルホン酸塩が好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、洗剤用界面活性剤市場に一般に流通しているものの中で、アルキル鎖の平均炭素数が 8 ~ 16 のものであればいずれも用いることができ、例えば花王(株)製のネオペレックス F 25、Shell 社製の Dobs 102 等を用いることができる。また、工業的には、洗剤用原料として広く流通しているアルキルベンゼンをクロルスルホン酸、亜硫酸ガス等の酸化剤を用いてスルホン化して得ることもできる。アルキル基の平均炭素数は 10 ~ 14 が好ましい。また、アルキルエーテル硫酸塩としては、平均炭素数 10 ~ 18 の直鎖もしくは分岐鎖 1 級アルコール又は直鎖 2 級アルコールに、EO を 1 分子当たり平均 0.5 ~ 5 モル付加させ、これを例えば特開平 9 - 137188 号記載の方法を用いて硫酸化して得ることができる。アルキル基の平均炭素数は 10 ~ 16 が好ましい。

#### 【0023】

なお、陰イオン界面活性剤を用いる場合には、防汚・防カビ効果の点から、[(a)成分] > [陰イオン界面活性剤合計重量 × 1.5]、特に [(a)成分] > [陰イオン界面活性剤合計重量 × 2] の重量比で組成物中に配合されることが好ましい。

#### 【0024】

陰イオン界面活性剤の対イオンとしてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属以外に、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び／又はモノ、ジ、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられ、特にアルカノールアミンを用いることで液安定性が向上する。また、陰イオン界面活性剤を酸形態で組成中に配合してもよく、別途添加したアルカリ剤(アルカノールアミン等)で中和してもよい。

#### 【0025】

非イオン界面活性剤は、例えばアルキル基の炭素数が 8 ~ 20 の脂肪族アルコール、アルキル基の炭素数が 9 ~ 21 の脂肪酸及び脂肪酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が 8 ~ 20 の脂肪族アミン等の、非共有電子対を持つ原子を 1 つ以上有する化合物に、エチレンオキサイド(以下、EO と表記する)、プロピレンオキサイドを常法に従い付加させ

10

20

30

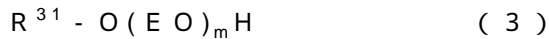
40

50

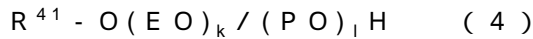
たもの、糖由来のポリオールを親水基とするもの、あるいは脂肪酸アミド系のものが一般的である。

【 0 0 2 6 】

非イオン界面活性剤としては、次の一般式 ( 3 ) 及び / 又は ( 4 ) にて示される非イオン界面活性剤が汚れ除去効果の点から好ましい。



〔式中、 $R^{31}$ は平均炭素数 8 ~ 20、好ましくは 10 ~ 18 の一級分岐鎖アルキル基及び / 又は二級のアルキル基である。EOはエチレンオキサイドであり、mは平均付加モル数として 5 ~ 20 である。〕



〔式中、 $R^{41}$ は平均炭素数 8 ~ 20、好ましくは 10 ~ 18 の一級のアルキル基である。EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドを示す。k及びlは平均付加モル数であり、kは 5 ~ 15、lは 1 ~ 5 である。EOとPOはランダム付加又はEOを付加した後、POを付加してもよく、またその逆のようなブロック付加体でもよい〕。

【 0 0 2 7 】

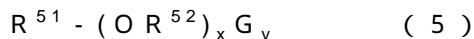
一般式 ( 3 ) の非イオン界面活性剤は、通常市販されているものを使用してもよく、また周知の方法で合成されたもしくは天然油脂から誘導された  $R^{31}$  のアルキル基を有するアルコールにEOを公知の方法で付加することによって製造することができる。

【 0 0 2 8 】

また、一般式 ( 4 ) の非イオン界面活性剤は、通常市販されているものを使用してもよく、また周知の方法で合成されたもしくは天然油脂から誘導された  $R^{41}$  のアルキル基を有するアルコールにEO及びPOを公知の方法で付加することによって製造することができる。

【 0 0 2 9 】

非イオン界面活性剤としては、上記に示したものの以外に次の一般式 ( 5 )



〔式中、 $R^{51}$ は直鎖又は分岐鎖の炭素数 8 ~ 18 のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数 8 ~ 18 のアルキル基を有するアルキルフェニル基、 $R^{52}$ は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、Gは炭素数 5 又は 6 の還元糖に由来する残基、xは平均値 0 ~ 6 の数、yは平均値 1 ~ 10 の数を示す。〕

で表されるアルキル多糖界面活性剤、脂肪酸アルカノールアミド、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド等が配合できる。

【 0 0 3 0 】

本発明では酸素系漂白剤を用いる場合、上記界面活性剤以外に両性界面活性剤を配合してもよく、アミノオキサイド、アルキルカルボベタイン、アルキルスルホベタイン、アルキルアミドヒドロキシスルホベタイン、アルキルアミドアミン型ベタイン、アルキルイミダゾリン型ベタイン等が配合できる。

【 0 0 3 1 】

本発明の組成物が酸素系漂白剤組成物である場合は、界面活性剤を総量で組成物中 0 . 1 ~ 60 重量%、特に 0 . 5 ~ 50 重量%含有することが好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明において、( b ) 成分として次亜塩素酸塩を用いる場合には、水で希釈した液体の形態であり、汚れ除去効果、殺菌・殺カビ効果、及び安定性の点から、次亜塩素酸塩の配合量は好ましくは 0 . 1 ~ 12 重量%、より好ましくは 0 . 5 ~ 10 重量%である。また、一般に、次亜塩素酸塩は約 12 % の水溶液として供給され、該水溶液には食塩等の塩化アルカリ金属、塩化アルカリ土類金属が約 10 ~ 12 重量%混入していることが知られている。このため、本発明の漂白剤組成物に次亜塩素酸塩を用いた場合、必然的にこれら塩が混入する。本発明では貯蔵安定性の点から、これら塩を低減化したものを使用することが好ましく、好適にはこれら塩の量は組成物中 0 . 1 ~ 5 重量%、特に 0 . 1 ~ 4 重量%が良好である。なお、このような塩の量に調整するためには、次亜塩素酸塩として一般に

10

20

30

40

50

知られている中食次亜塩素酸塩、低食次亜塩素酸塩を用いることが好ましい。

【0033】

本発明において、(b)成分として次亜塩素酸塩を用いる場合には、対象物への浸透性を高めるためにポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアルキレンカルボキシレート、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキル脂肪酸塩から選ばれる1種以上の界面活性剤を配合することが好ましく、特にアルキル基の炭素数が8~16、好ましくは10~14、エチレンオキシド平均付加モル数が0.5~6、好ましくは1~4のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、好ましくはナトリウム塩及び/又はアルキル基の炭素数が8~16、好ましくは10~14のジメチルアルキルアミンオキシドが貯蔵安定性、浸透性、及び殺菌・殺カビ効果の点から好ましい。

10

【0034】

本発明において、(b)成分として次亜塩素酸塩を用いる場合の界面活性剤の好適な配合量は組成物中0.1~5重量%、更に0.1~3重量%、特に0.1~1重量%である。

【0035】

本発明では、(b)成分として次亜塩素酸を使用する場合には、貯蔵安定性及び殺菌・殺カビ効果の点からシリケートを用いることができる。シリケートとしては1~3号珪酸ナトリウム等の非晶質珪酸ナトリウムが好ましい。シリケートの好適な配合量は、組成物中0.001~1.0重量%、特に0.01~0.5重量%である。

20

【0036】

本発明の漂白剤組成物の使用方法としては、1 組成物又は組成物を溶解した水溶液をトリガーやエアゾール等のスプレーヤーに入れて直接対象物にスプレーする方法、2 吸水性の可撓性材料に組成物又は組成物を溶解した水溶液を染み込ませ対象物を擦る方法、及び 3 組成物を溶解させた溶液に対象物を浸漬させる方法、が好適である。組成物の貯蔵安定性の程度に応じて使用直前に各成分を溶解し使用してもよい。

【0037】

1 の方法では、トリガー式スプレーが好ましく、特に特開平11-236595号公報の第1図に示されているようなトリガーを用いることが良好である。スプレーする組成物又は組成物を溶解した水溶液中の(a)成分の含有量は0.01~0.5重量%、特に0.01~0.05重量%、(b)成分の含有量は0.1~10重量%が抗菌・消臭効果の点から好ましい。また、このような濃度の溶液を対象物100~800cm<sup>2</sup>に対して、好ましくは0.2~2.0gの割合でスプレーすることが好ましい。また、スプレー性の点から溶液の粘度は1~200mPa・s、好ましくは1~100mPa・sが良好である。

30

【0038】

2 の方法では、吸水性の可撓性材料として布、不織布、スポンジ等を使用することができ、特にスポンジを使用することが、汚れ除去効果、殺菌・殺カビ効果の点で好ましい。また、可撓性材料に染み込ませる組成物又は組成物を溶解した水溶液は、(a)成分の含有量が0.001~10重量%、(b)成分の含有量が0.01~5重量%であることが好ましく、組成物が液体形態である場合はと水などの媒体と一緒に染み込ませて可撓性材料中で好ましい(a)成分及び(b)成分の濃度に希釈する方法が良好である。

40

【0039】

3 の方法では、組成物を溶解又は希釈して(a)成分の濃度が好ましくは1ppm~500ppm、特に好ましくは5ppm~100ppm、(b)成分の濃度が好ましくは1ppm~20000ppm、特に好ましくは5ppm~15000ppmの希釈組成物を調製し、対象物を浸漬させることが好ましい。ここで、浸漬とは対象物が完全に浸される状態であり、静置してもよく適度に攪拌を加えてもよい。浸漬時間は1~300分、更に5~150分が好適である。

【0040】

50

## 【実施例】

下記成分を用いて表 1 及び表 2 の漂白剤組成物を調製した。これら組成物の汚れ除去効果、殺菌・殺カビ効果、及び防カビ効果を下記の方法で評価した。結果を表 1、2 に示す。

・ A - 1 : Calgon 社製マーコート 280 [塩化ジアリルジメチルアンモニウム化合物とアクリル酸の 8 : 2 (モル比) 共重合体、重量平均分子量 170 万]

・ A - 2 : Calgon 社製マーコート 100 [塩化ジアリルジメチルアンモニウムのホモポリマー、重量平均分子量 40 万]

・ B - 1 : 過炭酸ナトリウム

・ B - 2 : 過ほう酸ナトリウム

・ B - 3 : 次亜塩素酸ナトリウム (南海化学社製中食次亜塩素酸ナトリウム、食塩 3.0 %)

・ C - 1 : 炭素数 10 ~ 14 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 (平均分子量 323)

・ C - 2 : 平均炭素数 12 の直鎖第 1 級アルコールに EO を 1 分子当たり平均 2 モル付加させたアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩

・ C - 3 : 炭素数 10 ~ 14 の直鎖第 1 級アルコールに EO を平均 12 モル付加させたポリオキシエチレンアルキルエーテル

・ C - 4 : ジメチルラウリルアミンオキシド

・ D - 1 : 2 号シリケート

・ E - 1 : ドデカノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸ナトリウム

・ F - 1 : 炭酸ナトリウム (平均粒径 240  $\mu\text{m}$  のデンス灰)。

## 【0041】

[汚れ除去効果]

(1) 方法 1

クラドスポリウム・ヘルバルム (*Cladosporium herbaum*) を接種し、30 で 14 日間培養したプラスチック版 (ABS 樹脂製) をモデル黒ずみ汚れとして用いた (プラスチック版の L 値 = 92.4、モデル黒ずみ汚れプレートの L 値 = 60 ~ 70)。このモデルかびプレートを水平に置き、表 1 の液体漂白剤組成物が入ったトリガー式スプレー (花王 (株) 社製カビ取りハイター容器) により 2 回プレートに吹き付け、5 分間及び 30 分間放置し、水洗、風乾した後、測色計 (日本電色工業 (株) 製、ND-300A) を用いて明度 (L 値) を測定した。

## 【0042】

(2) 方法 2

一般家庭で 3 年間使用した洗濯機 (ナショナル社製 NAF55A2) の内層を取り出し、外側の黒い汚れが付着した部分を 10 cm x 10 cm の大きさに切り取り、試験片とした。表 2 の組成物の 1 重量 % 水溶液 2 L (水温 20 ) に該試験片を 2 時間浸漬させ、水洗後、下記の判定基準で目視で評価した。

；黒い付着物がほぼ完全に除去されている。

；黒い付着物がやや残っている

×；黒い付着物がかなり残っている。

## 【0043】

[殺菌性の評価]

SCDLP 培地に前培養した菌 (*Staphylococcus aureus* IFO 12732) を滅菌蒸留水に懸濁した約  $10^7 \sim 10^8$  Cells/mL を 0.1 mL 採取し、滅菌蒸留水で所定の濃度 (漂白剤組成物濃度 1、5、10、25、50、75、100、200、300、500 ppm) に希釈した液 10 mL に接種し、室温にて作用させた。一定時間 (5、10、15、30 分) 毎に菌接触液を一白金耳量採取し、後培養用の SCDLP 培地 0.3 mL の入ったマイクロシャーレ (CORNING 社製、96-Cells Wells) へ接種した [各漂白剤組成物について希釈率 10 種 (濃度) x 菌接触時間 4 種 (時間) = 40 カ所]。37 2 日間培養し、菌の発育を肉眼で観察し、効果の強度を殺菌エリア数で判定した。すなわち、マイクロプランター上で菌の生育していない箇

10

20

30

40

50



所を測定することで判定した(最大40)。

【0044】

〔防汚・防カビ効果の評価〕

(1)方法3

洋式水洗トイレを使用している一般家庭10軒(家族構成大人2人、小学校児童2人)が表1の液体漂白剤組成物の入ったトリガー式スプレー(花王(株)社製カビ取りハイター容器)を使用した。1週間に1回トイレ内側に均一になるようにスプレーし、後は使用方法の制限はない。8週間使用した後、最後のスプレー処理からさらに1週間使用し続け、便器の状態を以下の基準で目視で判定した。

判定基準

水溜めの上部に黒い汚れが付着している。... 2

水溜めの上部に薄く黒い汚れが付着している。... 1

黒い汚れが全く見られない... 0

10軒の家庭のこれら判定結果を平均し、平均点が0.5未満を、0.5以上1.0未満を、1.0以上2以下を×として判定し、表1に示した。

【0045】

(2)方法4

表2の組成物の2重量%水溶液をトリガー式スプレー(花王(株)社製カビ取りハイター容器)に入れて使用した以外は方法3と同様の方法、評価で行った。

【0046】

【表1】

			本発明品		比較品
			1	2	1
液体漂白剤組成物	配合成分（重量％）	A-1	1		
		A-2		1	
		B-3	3	3	3
		C-2	0.5		0.5
		C-4		0.5	
		D-1	0.05	0.05	1
		NaOH	0.1	0.1	1
		水	残部	残部	残部
	合計		100	100	100
pH(20℃)		13	13	13	
汚れ除去効果 （方法1）		5分	91	91	91
		30分	93	93	92
殺菌性			39	39	36
防汚・防カビ効果 （方法3）			○	○	△

【0047】

【表2】

		本発明品		比較品	
		3	4	2	3
配合成分 (重量%)	A-1	5			
	A-2		5	5	
	B-1	60			
	B-2		60		60
	C-1	1	1	1	1
	C-2	1			
	C-3		1	1	1
	E-1	5	5	5	5
	F-1	20	20	20	20
	硫酸ナトリウム	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100
	汚れ除去効果 (方法2)	○	○	×	○
殺菌性		34	35	9	32
防汚・防止化*効果 (方法4)		○	○	△	△

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 佐野 裕  
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 山田 浩之  
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 佃 一訓  
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 小倉 信之  
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内

審査官 坂井 哲也

- (56)参考文献 特開平07-224298(JP, A)  
特開平11-209796(JP, A)  
特開平06-220496(JP, A)  
特開平06-184594(JP, A)  
特開平03-166299(JP, A)  
特開平05-043900(JP, A)  
特開平09-169995(JP, A)  
国際公開第00/056849(WO, A1)  
特開平04-082959(JP, A)  
特開昭61-083296(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C11D 1/00-17/08