

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4694056号
(P4694056)

(45) 発行日 平成23年6月1日(2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

(51) Int. Cl. F I

C 1 1 D	3/395	(2006.01)	C 1 1 D	3/395
C 1 1 D	1/75	(2006.01)	C 1 1 D	1/75
C 1 1 D	3/20	(2006.01)	C 1 1 D	3/20
C 1 1 D	3/34	(2006.01)	C 1 1 D	3/34
C 1 1 D	17/08	(2006.01)	C 1 1 D	17/08

請求項の数 3 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-209555 (P2001-209555)
 (22) 出願日 平成13年7月10日 (2001.7.10)
 (65) 公開番号 特開2003-20498 (P2003-20498A)
 (43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)
 審査請求日 平成19年10月26日 (2007.10.26)

(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14番1
 〇号
 (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

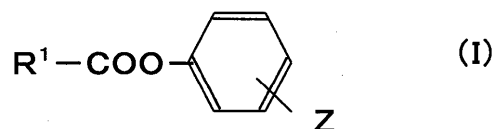
(54) 【発明の名称】 2剤型漂白剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A1) 過酸化水素 0.1 ~ 20 質量%、(A2) 下記一般式(I)で表される漂白活性化剤 0.1 ~ 20 質量%及び(A3) 水を含む、(B1) 両性界面活性剤の含有量が 0.5 質量%以下であり、20 における pH が 1.0 ~ 7.0 である組成物からなる A 剤と、(B1) 両性界面活性剤 0.01 ~ 50 質量%及び(B2) 水を含む、20 における pH が 9.0 ~ 13.5 である組成物からなる B 剤とを、A 剤と B 剤とを分離して保持する容器に充填してなる 2 剤型漂白剤。

【化1】

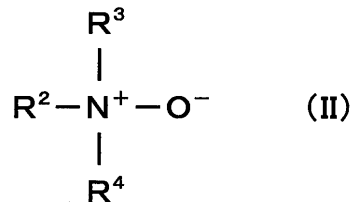


〔式中、R¹は直鎖又は分岐鎖の炭素数 5 ~ 19 のアルキル基又はアルケニル基を示し、Z は -SO₃M 又は COOM を示す。また、M は有機又は無機の陽イオンを示す。〕

【請求項2】

(B1) が、下記一般式(II)で表されるアミノオキシドである請求項1記載の 2 剤型漂白剤。

【化2】



〔式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも1つは、エステル結合、アミド結合又はエーテル結合で中断されていてもよい直鎖又は分岐鎖の炭素数6～22のアルキル基又はアルケニル基を示し、その他の基は炭素数1～5のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。〕

10

【請求項3】

A剤とB剤を混合して20におけるpHが9.0～13.0の混合液として用いられる請求項1又は2記載の2剤型漂白剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は2剤型液体漂白剤に関する。

【0002】

20

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

食べこぼしのシミや肌着の黄ばみ等は通常の洗剤では落としきれない汚れであるため、一般に漂白剤が併用されたり、漂白剤が配合された洗剤を使用するなどの方法が採られている。漂白剤は塩素系漂白剤と酸素系漂白剤に分けられるが、塩素系漂白剤は使用できる繊維に制限があり、色、柄物に使用できず、また特有の臭いを有していることから、これらの欠点の無い酸素系漂白剤が最近著しく普及している。この酸素系漂白剤のうち、過炭酸ナトリウム、過ほう酸ナトリウムが粉末漂白剤として使用され、また過酸化水素は液体酸素系漂白剤として使用されており、特に、汚れに直接塗布できるなどの使い易さの利点から液体漂白剤組成物が好まれている。しかしながら、液体酸素系漂白剤組成物は塩素系漂白剤に比べて漂白力が低く、その改善が求められている。

30

【0003】

液体酸素系漂白剤の上記欠点を補うために漂白活性化剤として各種ペルオキシ酸漂白剤前駆体や有機ペルオキシ酸を配合した漂白剤組成物の研究がなされている。例えば、特開昭62-230897号公報には有機過酸を生成する漂白活性化剤の粒子を、過酸化水素を含む酸性水溶液中に分散させてなる液体漂白剤組成物が開示されている。また、特開平7-70593号公報には実質上水不溶性の有機ペルオキシ酸を有する流動性水性液体洗浄剤組成物が開示されている。また、本発明者らは、特開平6-207196号公報、特開平7-82591号公報に特定の界面活性剤と漂白活性化剤を組み合わせた液体漂白剤組成物を開示した。しかし、これら組成物においても、更に漂白洗浄力を高めることが望まれている。

40

【0004】

また、漂白性能や貯蔵安定性を高める目的で2剤型液体漂白剤の研究が行われている。例えば、特開平3-140400号公報、特開平6-166892号公報、特開平9-157693号公報には過酸化水素を含有するA剤と漂白活性化剤を含有するB剤からなる漂白剤組成物が開示されている。これらの技術は過酸化水素を主基剤とする液体酸素系漂白剤を単独で用いた場合より漂白効果に優れるものであるが、いまだ満足できるレベルではない。また、特開平9-48997号公報、特開平9-157693号公報、特開平3-140400号公報には過酸化水素を含有するA剤とアルカリ剤を含有するB剤からなる漂白剤組成物が開示されているが、漂白洗浄力は満足できるレベルではない。

【0005】

50

また、本発明者らは特開平 9 - 4 8 9 9 7 号公報にて、過酸化水素、漂白活性化剤及び両性界面活性剤を含有する A 剤とアルカリ剤を含有する B 剤とからなる 2 剤型液体漂白剤組成物を開示している。この技術は、優れた漂白効果を有するものであるが、塩素系漂白剤と比較すると未だ満足できる漂白力を有するものではなく、特に皮脂汚れやカレー、ラー油などのシミ汚れに代表される親油性汚れの漂白効果を高めることが強く望まれている。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の課題は、塩素系漂白剤に匹敵する漂白効果を有し、特に親油性汚れに優れた漂白洗浄力を示す 2 剤型液体漂白剤を提供することにある。

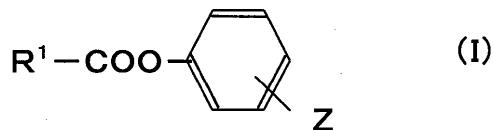
【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A 1) 過酸化水素 0 . 1 ~ 2 0 質量%、(A 2) 下記一般式 (I) で表される漂白活性化剤 0 . 1 ~ 2 0 質量%及び(A 3) 水を含有し、2 0 における pH が 1 . 0 ~ 7 . 0 である組成物からなる A 剤と、(B 1) 両性界面活性剤 0 . 0 1 ~ 5 0 質量%及び(B 2) 水を含有し、2 0 における pH が 9 . 0 ~ 1 3 . 5 である組成物からなる B 剤とを、A 剤と B 剤とを分離して保持する容器に充填してなる 2 剤型漂白剤に関する。

【 0 0 0 8 】

【化 3】



【 0 0 0 9 】

[式中、R¹は直鎖又は分岐鎖の炭素数 5 ~ 1 9、好ましくは 6 ~ 1 4、更に好ましくは 7 ~ 1 3 のアルキル基又はアルケニル基を示し、Z は - S O₃M 又は C O O M を示す。また、M は有機又は無機の陽イオンを示す。]

なお、本発明でいう漂白剤とは、洗剤の補助剤としての漂白剤のみならず、独立した洗浄剤としての使用も含む。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

< A 剤 >

本発明の A 剤は、良好な漂白効果が得られることから、(A 1) 成分として過酸化水素を 0 . 1 ~ 2 0 質量%、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量%、特に好ましくは 1 ~ 6 質量%含有する。過酸化水素濃度は、過マンガンカリウムを用いた滴定方法により測定する。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明では、親油性汚れに対する漂白洗浄性能を高める目的で、A 剤は (A 2) 成分を 0 . 1 ~ 2 0 質量%、好ましくは 0 . 1 ~ 5 質量%、更に好ましくは 0 . 1 ~ 1 質量%含有する。

【 0 0 1 2 】

具体的に好ましい (A 2) 成分の例としては、オクタノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸、ノナノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸、デカノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸、ドデカノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸、オクタノイルオキシ - o - 又は - p - ベンゼンカルボン酸、ノナノイルオキシ - o - 又は - 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 - o - 又は - p - ベンゼンカルボン酸、デカノイルオキシ - o - 又は - p - ベンゼンカルボン酸、ドデカノイルオキシ - o - 又は - p - ベンゼンカルボン酸、及びこれらの塩が挙げられる。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。

【 0 0 1 3 】

これらの中でも特にノナノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸、デカノイルオキシ - p - ベンゼンカルボン酸、ドデカノイルオキシ - p - ベンゼンスルホン酸及びこれらの塩が親油性汚れ漂白効果の点から好ましい。

【0014】

また、A剤の20におけるpHは1.0~7.0、好ましくは1.5~6.5、より好ましくは2.0~6.0である。このようなpHに調整するために、酸剤を用いることが好ましい。pHを調整するための酸剤としては硫酸、リン酸、ホウ酸、ホスホン酸、ホスホノカルボン酸、カルボン酸、ポリカルボン酸及びアミノカルボン酸が好ましい。硫酸以外は、過酸化水素の分解の原因となる重金属を補足できるキレート能を有する他、緩衝能も有するため、例えばB剤の少量がA剤に混入したとしても過酸化水素の分解を抑制することができる。なお塩素イオンは過酸化水素の安定性を低下させるので酸剤としての塩酸の使用は好ましくない。塩素イオンの含有は抑制され、A剤中に0.2質量%以下、更には0.02質量%以下、特に実質的に含有しないことが好ましい。酸剤はA剤中に0.001~10質量%、更には0.1~5質量%、特に0.1~3質量%の範囲で配合されることが好ましい。

10

【0015】

なお、本発明のA剤には前記pH条件を満たす限りアルカリ剤を配合してもよい。A剤において、アルカリ剤はpH調整の目的に用いられることが好ましく、アルカリ金属水酸化物が好ましい。

【0016】

< B剤 >

本発明のA剤に用いる(A2)成分はそれ自身、界面活性剤としての性質を有することから、水溶液中でそのもの自身のミセルを形成するか、或いは他の界面活性剤と混合ミセルを形成する。このためA剤とアルカリ(B剤)を混合させて有機ペルオキシ酸を形成させる工程において、過酸化水素と(A2)成分との反応が抑制され、有機ペルオキシ酸の生成速度が低下する。しかし、本発明では、アルカリ系のB剤に(B1)成分が配合されており、この(B1)成分は、有機ペルオキシ酸の生成速度を著しく高める効果を有するものであり、従って優れた漂白効果を得ることができる。

20

【0017】

すなわち、本発明では、B剤はペルオキシ酸を効率良く生成する目的で(B1)成分として両性界面活性剤を0.01~50質量%、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.5~5質量%含有する。

30

【0018】

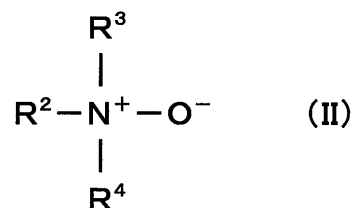
本発明で用いる(B1)成分としては、アルキルアミノオキシド、アルキルカルボキシベタイン、アルキルスルホベタイン、アミドアミノ酸塩、ホスフェチジルコリンが好ましい。

【0019】

なかでも、(B1)成分は、下記一般式(II)で表されるアミノオキシドであることが好ましい。

【0020】

【化4】



40

【0021】

〔式中、R²、R³、R⁴のうち少なくとも1つは、エステル結合、アミド結合又はエーテ

50

ル結合で中断されていてもよい直鎖又は分岐鎖の炭素数 6 ~ 22、好ましくは 8 ~ 20、特に好ましくは 8 ~ 15 のアルキル基又はアルケニル基を示し、その他の基は炭素数 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。】。

【0022】

また、本発明では両性界面活性剤を B 剤に含有することを特徴としているが、A 剤中の両性界面活性剤の含有量は 3 質量%以下、更には 0.5 質量%以下、特に実質的に含有しないことが好適である。A 剤に両性界面活性剤が存在すると、両性界面活性剤の緩衝作用のために A 剤と B 剤を混合した混合液の pH が低下する傾向を示す。従って、A 剤中の両性界面活性剤の配合は、有機ペルオキシ酸の生成速度を低下させることになり、好ましくない。

10

【0023】

B 剤は、漂白効果と貯蔵安定性の点で、20 における pH が 9.0 ~ 13.5、好ましくは 9.5 ~ 11.5、より好ましくは 10.0 ~ 11.0 である。本発明の B 剤をこのような pH に調整するために、アルカリ剤を配合することが好ましい。

【0024】

アルカリ剤としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩、珪酸塩及びアルカノールアミンから選ばれる 1 種以上が好ましく、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであって、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、モノエタノールアミンから選ばれる 1 種以上である。

20

【0025】

アルカリ剤は B 剤中に 0.1 ~ 20 質量%、更には 1 ~ 15 質量%、特に 4 ~ 15 質量%の範囲で配合されることが好ましい。

【0026】

本発明の B 剤には、アルカリ剤以外に、pH 条件を満たす限り、酸剤を配合してもよい。酸剤は硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、ホスホン酸、ホスホノカルボン酸、カルボン酸、ポリカルボン酸及びアミノポリカルボン酸が好ましい。これらの一部は、後述する金属イオン封鎖剤として使用されるものであってもよい。

【0027】

< A 剤と B 剤の相互関係 >

本発明の 2 剤型漂白剤は、A 剤と B 剤から構成される。A 剤と B 剤とを等量混合した混合物の 20 における pH が 9.5 ~ 11.0、更に 9.8 ~ 11.0 となるものが好ましい。このような pH となるように、A 剤、B 剤の其々の組成を調整することが好ましい。具体的には A 剤よりも B 剤の緩衝能を高めることで達成することができる。

30

【0028】

使用に際しては A 剤と B 剤の混合比率は特に規定するものではないが、混合液の 20 における pH が 9.0 ~ 13.0、好ましくは 9.5 ~ 11.5、特に好ましくは 9.8 ~ 11.0 になることが漂白洗浄効果を高めるために望ましい。このような pH となるような容器と組成の設計を行うことが好ましい

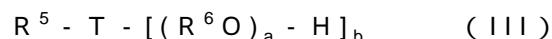
40

< その他の成分 >

本発明では、更に A 剤及び/又は B 剤に、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤から選ばれる 1 種以上の界面活性剤を含有することが好ましい。

【0029】

非イオン活性剤としては、一般式 (III) の化合物が好ましい。



〔式中、 R^5 は、炭素数 10 ~ 18、好ましくは 10 ~ 16 のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^6 は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基であり、好ましくはエチレン基である。

a は 2 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15、特に好ましくは 5 ~ 10 の数を示す。T は - O - 、 - CON - 又は - N - であり、T が - O - の場合は b は 1 であり、T が - CON - 又は -

50

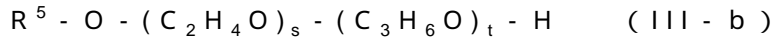
N - の場合は b は 2 である。】。

【 0 0 3 0 】

一般式 (III) の化合物の具体例として以下の化合物を挙げることができる。



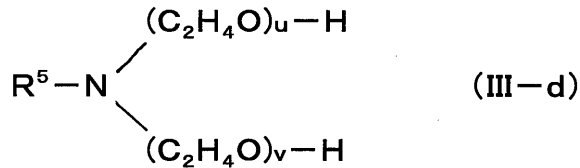
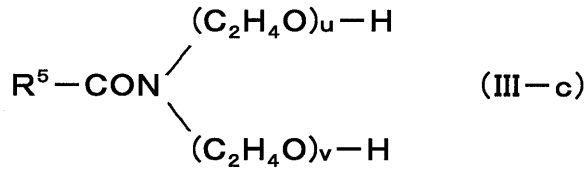
〔式中、 R^5 は前記の意味を示す。r は 4 ~ 15、好ましくは 5 ~ 10 の数である。〕



〔式中、 R^5 は前記の意味を示す。s 及び t はそれぞれ独立に 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 10 の数であり、エチレンオキシドとプロピレンオキシドはランダムあるいはブロック付加体であってもよい。〕

【 0 0 3 1 】

【化 5】



〔式中、 R^5 は前記の意味を示す。u 及び v の合計は 3 ~ 20、好ましくは 3 ~ 15、より好ましくは 2 ~ 10 の数である。〕

【 0 0 3 2 】

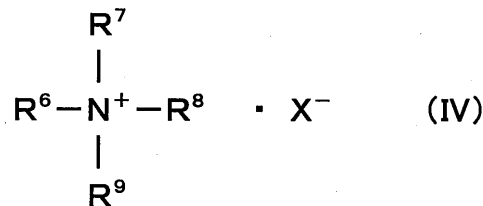
本発明ではこれらの中でも特に (III - a) 及び (III - b) から選ばれる非イオン界面活性剤が好ましい。

【 0 0 3 3 】

陽イオン界面活性剤としては、下記一般式 (IV) のモノ長鎖アルキル (もしくはアルケニル) トリ短鎖アルキル型陽イオン界面活性剤が好ましい。

【 0 0 3 4 】

【化 6】



【 0 0 3 5 】

〔式中、 R^6 は炭素数 8 ~ 18、好ましくは 10 ~ 18、特に好ましくは 10 ~ 16 のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^9 は同一又は異なってもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。 X^- は陰イオン、好ましくはハロゲンイオン、炭素数 1 ~ 3 のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数 1 ~ 12 の脂肪酸イオン、炭素数 1 ~ 3 の置換基を 1 ~ 3 個有していてもよいアリアルスルホン酸イオンである。〕。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

陰イオン界面活性剤としては、分子中に炭素数 10 ~ 18、好ましくは 10 ~ 16、特に好ましくは 10 ~ 15 のアルキル基又はアルケニル基と、 $-SO_3M$ 基及び / 又は $-OSO_3M$ 基〔M：対イオン〕を有する陰イオン界面活性剤が好ましい。具体的には上記炭素数を有するアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル（又はアルケニル）硫酸エステル、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、オレフィンスルホン酸、アルカンスルホン酸、 α -スルホ脂肪酸、 β -スルホ脂肪酸エステル及びこれらの塩が好ましい。これらの中でも特に炭素数 10 ~ 16 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、炭素数 10 ~ 16 のアルキル基又はアルケニル基を有し、エチレンオキシド（以下、EOと表記する）平均付加モル数が 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、特に好ましくは 1 ~ 3 であるポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）エーテル硫酸エステル、炭素数 10 ~ 15 のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩から選ばれる一種以上を配合することが好ましい。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩が貯蔵安定性の点から良好である。

10

【 0 0 3 7 】

本発明の A 剤は、漂白洗浄効果の点から、非イオン界面活性剤を 0.5 ~ 30 質量%、更に 1 ~ 25 質量% 含有することが好適であり、陽イオン界面活性剤を 0.1 ~ 2 質量%、更に 0.1 ~ 1 質量% 含有することが好適である。

【 0 0 3 8 】

また、本発明の B 剤は、洗浄効果の点から、非イオン界面活性剤を 0 ~ 50 質量%、更に 10 ~ 40 質量%、陰イオン界面活性剤を 0 ~ 30 質量%、更に 1 ~ 25 質量%、陽イオン界面活性剤を 0 ~ 10 質量%、更に 0.1 ~ 5 質量% 含有することが好適である。

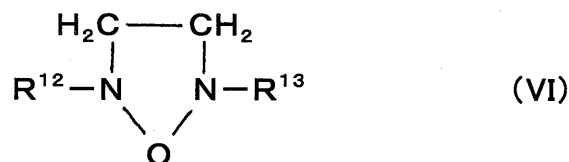
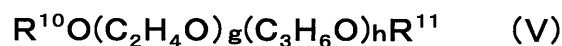
20

【 0 0 3 9 】

また、本発明の A 剤及び / 又は B 剤には洗浄効果を高める目的で溶剤を配合することが好ましい。溶剤としては（1）炭素数 1 ~ 5 の 1 価アルコール、（2）炭素数 2 ~ 12 の多価アルコール、（3）下記の一般式（V）で表される化合物、（4）下記の一般式（IV）で表される化合物、（5）下記の一般式（VII）で表される化合物を含有することが好ましい。

【 0 0 4 0 】

【化 7】



30

40



【 0 0 4 1 】

〔式中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示すが、 R^{10} 及び R^{11} の双方が水素原子となる場合を除く。g は 0 ~ 10 の数を、h は 0 ~ 10 の数を示すが、g 及び h の双方が 0 である場合を除く。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 R^{14} は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。〕。

50

【0042】

(1)の炭素数1～5の1価アルコールとしては、一般的にエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールが挙げられる。これらの低級アルコールを配合することにより低温における系の安定性を更に向上させることができる。

【0043】

(2)の炭素数2～12の多価アルコールとしては、イソプレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0044】

(3)の化合物は、一般式(V)において、 R^{10} 、 R^{11} がアルキル基である場合の炭素数は1～4が特に好ましい。また、一般式(V)中、EO及びプロピレンオキシドの平均付加モル数のg及びhは、それぞれ0～10の数である(s及びtの双方が0である場合を除く)が、これらの付加順序は特に限定されず、ランダム付加したものであってもよい。

(3)の化合物の具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(p=2～3)ポリオキシプロピレン(p=2～3)グリコールジメチルエーテル(pは平均付加モル数を示す)、ポリオキシエチレン(p=3)グリコールフェニルエーテル、フェニルカルビトール、フェニルセロソルブ、ベンジルカルビトール等が挙げられる。このうち、洗浄力及び使用感の点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリオキシエチレン(p=1～4)グリコールモノフェニルエーテルが好ましい。

【0045】

また、(4)の化合物としては、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノンが好適なものとして例示され、(5)の化合物としてはアルキルグリセリルエーテル化合物であり、好ましくは R^{14} が炭素数3～8のアルキル基の化合物である。

【0046】

これらのなかでも本発明の性質を満たすために(1)、(2)、(3)、(5)の水溶性溶剤が好ましく、特にエタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ペンチルグリセリルエーテル、オクチルグリセリルエーテル、ポリオキシエチレン(p=1～4)グリコールモノフェニルエーテルから選ばれる溶剤が好ましい。

【0047】

本発明のA剤及び/又はB剤は、このような溶剤をA剤及びB剤合計で、0～30質量%、更に5～20質量%含有することが良好である。更に、溶剤は、A剤に含有されることが好ましい。

【0048】

本発明のA剤及び/又はB剤には、カルボン酸基を有する単量体を重合して得られるカルボン酸系ポリマーを含有してもよい。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、又はマレイン酸を重合して得られるホモポリマー又はコポリマー、これら単量体と共重合可能な不飽和化合物とのコポリマー、これらホモポリマー又はコポリマーのアルカリ金属塩を挙げることができる。具体的に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リコールを標準物質として用いた重量平均分子量が3,000～30,000のポリアクリル酸ナトリウム(もしくはカリウム)、又はポリメタクリル酸ナトリウム(もしくはカリウム)、もしくは重量平均分子量が20,000～100,000、好ましくは50,

10

20

30

40

50

000～80，000のアクリル酸-マレイン酸コポリマーのナトリウム塩（もしくはカリウム塩）が良好である。アクリル酸-マレイン酸コポリマーの場合は、アクリル酸/マレイン酸が質量比で5/5～9/1、好ましくは6/4～8/2が洗浄効果の点から好ましい。カルボン酸系ポリマーは（A2）成分の安定性を阻害するため、B剤中に含有することが好ましい。

【0049】

本発明ではこのようなカルボン酸系ポリマーをA剤及びB剤の合計量として、0～10質量%、好ましくは1～8質量%含有することが漂白効果の点から好ましい。

【0050】

更に、本発明のA剤及び/又はB剤には、金属イオン封鎖剤を配合することが好ましい。本発明に用いられる金属イオン封鎖剤としては、下記（C1）～（C9）のものが挙げられ、なかでも（C3）、（C6）、（C7）及び（C8）からなる選ばれる少なくとも1種が好ましく、（C3）から選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

（C1）トリポリリン酸、オルトリン酸、ヘキサリン酸などのリン酸塩又はアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩

（C2）フィチン酸等のリン酸系化合物又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩

（C3）、エタン-1，2-ジカルボキシ-1，2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシエタン-1，1-ジホスホン酸、エタン-1，1，2-トリホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1，1-ジホスホン酸及びその誘導体、エタンヒドロキシ-1，1，2-トリホスホン酸ホスホン酸等のホスホン酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩、

（C4）2-ホスホノブタン-1，2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2，3，4-トリカルボン酸、-メチルホスホノコハク酸等のホスホノカルボン酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩

（C5）アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン等のアミノ酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩

（C6）ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ジエンコル酸等のアミノポリ酢酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩

（C7）ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、シュウ酸、リンゴ酸、オキシジコハク酸、グルコン酸、カルボキシメチルコハク酸、カルボキシメチル酒石酸などのカルボン酸、ポリカルボン酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩

（C8）ゼオライトAに代表されるアルミノケイ酸のアルカリ金属塩又はアルカノールアミン塩

（C9）アミノポリ（メチレンホスホン酸）もしくはそのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩、又はポリエチレンポリアミンポリ（メチレンホスホン酸）もしくはそのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩。

【0051】

このような金属イオン封鎖剤は、A剤及び/又はB剤中に、合計で0～5質量%、更に0.01～1質量%含有されることが好ましい。

【0052】

更に本発明のA剤及び/又はB剤には、上記成分の他に通常添加される公知の成分を添加することができる。例えば、過酸化水素の安定化剤として公知の硫酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムなどのマグネシウム塩及び珪酸ソーダのような珪酸塩類を用いることが好ましい。更に、必要に応じてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールのような再汚染防止剤などを添加することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0053】

また、本発明のA剤及び/又はB剤は、更に種々の化合物を含有することができる。例えば、過酸化水素の安定化剤として知られているバルピツール酸、尿酸、アセトアニリド、オキシキノリンやフェナセチンなどに代表されるアミノポリカルボン酸類、及び、DL-トコフェロール、没食子酸誘導体、ブチル化ヒドロキシアニソール(BHA)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)などを添加することが好ましい。これらの安定化剤は、A剤及び/又はB剤中に、合計で0~5質量%、更に0.01~3質量%含有させるのが良い。

【0054】

更に、本発明のA剤及び/又はB剤は、変退色防止剤として公知の物質を含むことが好ましい。このような物質としてはフェニルアラニン、ヒスチジン、リジン、チロシン、メチオニン等のアミノ酸もしくはその塩、ヒドロキシイミノ酢酸等のアミノ又はイミド化合物、アクリロニトリルと第四級アンモニウム基を有するアクリロニトリルと共重合可能なモノマーの一種以上とのコポリマー等である。なお、アミノ酸には光学異性体が存在するが、本発明の効果においては光学異性体は関与しない。従って、化学的に合成したアミノ酸を使用することも可能である。

10

【0055】

更に、また、本発明のA剤及び/又はB剤には、漂白繊維に対する漂白効果を増すために蛍光増白剤として、チノパールCBS(チバ・ガイギー社製)、チノパールSWN(チバ・ガイギー社製)や、カラー・インデックス蛍光増白剤28、40、61、71などのような蛍光増白剤や、漂白性能を向上させるために従来公知の酵素(セルラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ)を必要に応じて配合することが好ましい。

20

【0056】

更に、本発明のA剤及び/又はB剤には、染料や顔料のような着色剤、香料、シリコーン類、殺菌剤、紫外線吸収剤などの種々の微量添加物を適量配合することが好ましい。

【0057】

また、本発明のA剤及び/又はB剤には、低温での液の安定性及び凍結復元性を改善したり、高温での液分離を防止する目的でハイドロトロープ剤を配合しても差し支えない。このようなハイドロトロープ剤としては、一般的には、トルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩などに代表される短鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどに代表されるアルコール及び多価アルコール等が好ましい。ハイドロトロープ剤は、A剤及び/又はB剤中に、合計で0~30質量%配合することが好ましい。

30

【0058】

更に、本発明のA剤及び/又はB剤は、組成物の粘度を高め使い勝手を向上させる目的で、増粘剤を0~20質量%含有することが可能である。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース誘導体、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースといった合成高分子、キサントガム、グアーガム、ケルザンといった天然高分子、モンモリロナイト、ビーガムといった水膨潤性粘土鉱物などが好ましい。

【0059】

本発明の2剤型漂白剤は、衣料用洗剤、衣料用漂白助剤、衣料用塗布洗浄剤、まな板、湯飲み茶碗、シンク等の台所用漂白剤、食器用洗剤、風呂用、壁用、絨毯用の漂白剤から選択される用途に使用されることが好ましい。また、衣料の漂白洗浄に使用されることが更に好ましい。

40

【0060】

本発明の2剤型漂白剤は、水道水に予めA剤、B剤を溶解させた水溶液に衣料を浸漬させて漂白する方法に用いることができる。また、本発明の2剤型漂白剤は、従来公知の衣料用洗剤と混合して使用することもできる。

【0061】

更に、通常の洗濯機での洗濯において、本発明の2剤型漂白剤を従来公知の衣料用洗剤と

50

混合して使用することもできる。

【0062】

また、本発明の2剤型漂白剤は、衣料に直接塗布して放置後、水洗する漂白する方法に用いることができる。また、衣料に直接塗布して放置後、通常の洗濯機での洗濯で従来公知の衣料用洗剤と混合して使用することもできる。塗布した後の放置時間は、0～180分が好ましく、更に1～60分が更に好ましい。

【0063】

また、本発明の2剤型漂白剤を衣料用洗剤として使用する場合には、本発明の2剤型漂白剤を用いて通常の洗濯機での洗濯を行うこともでき、あるいは衣料に直接塗布して放置後に通常の洗濯機での洗濯を行うこともできる。

【0064】

いずれの態様においても、A剤とB剤を混合して漂白洗浄を行うが、A剤とB剤の混合比率は質量比でA剤/B剤=1/5～5/1、好ましくは1/3～3/1が漂白洗浄効果の点から好ましい。この混合比率は、混合後のpHが前記した範囲となるように調整することが好ましい。

【0065】

20における粘度はA剤及びB剤いずれも3～300mPa・s、好ましくは3～200mPa・sの範囲に調整することが使い勝手の点から好適である。このような粘度に調整するために本発明ではA剤及び/又はB剤に粘度調整剤を配合することができる。粘度調整剤としては炭素数1～3のアルキル基、もしくはヒドロキシ基が1～3個置換しているもよいベンゼンスルホン酸、分子量3000～10000のポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールを用いることができる。このような粘度調整剤は、A剤及び/又はB剤に0～10質量%、好ましくは0.01～5質量%含有されることが好適である。

【0066】

本発明の2剤型漂白剤は、特に上記のような混合比率を容易に達成する目的で、A剤及びB剤を同時に吐出可能な吐出部を具備した容器を用いることが好ましい。また、容器は、A剤、B剤を分離して保持できるものであり、例えばA剤とB剤をそれぞれ異なる格納部に収納可能な一体型容器、A剤を収納可能な容器とB剤を収納可能な容器とを適当な部材で接合した連結型容器が挙げられる。特に、本発明に用いられる容器の吐出部の開口面積は、A剤吐出部とB剤吐出部が面積比で1/5～5/1、更に1/3～3/1が吐出量を調整する上で好ましい。吐出量の調整は、A剤とB剤の粘度及び吐出部の開口面積や形状を調整することにより公知の方法で達成することができる。具体的な容器の模式図を図1、図2に示す。図1中(11)、(12)はA剤又はB剤の収容部であり、一方にA剤が、他方にB剤が収容される。各収容部は(13)の隔壁により分離され、該容器中ではA剤とB剤は分離して保持される。(14)はA剤及びB剤を同時に吐出する吐出部である。また、図2中(21)、(22)はA剤又はB剤の収容部であり、一方にA剤が、他方にB剤が収容される。これらは(23)の接合部で接合されている。(24)はA剤及びB剤を同時に吐出する吐出部である。

【0067】

また、本発明に用いられる容器は、図1、2のような、A剤及びB剤を計量できるキャップ(1-1)、(2-1)を使用することが好ましい。このようなキャップを用いることにより、A剤とB剤とを計量する工程において両者を混合した後に汚れに作用させることが可能になる。

【0068】

【発明の効果】

以上のように、本発明では、A剤、B剤を用いた2剤型漂白剤において、各pH条件を満たし、且つ両性界面活性剤をB剤に配合することにより、ペルオキシ酸が効率よく生成し、親油性汚れに対する優れた漂白効果が得られる。

【0069】

【実施例】

表 1 に示す A 剤及び表 2 に示す B 剤を、表 3 に示す組み合わせで図 1 又は図 2 の容器に充填して、2 剤型液体漂白剤を調製し、ペルオキシ酸生成率及び漂白効果を以下の方法で評価した。結果を表 3 に示す。なお、表 1、2 中の pH は 2.0 にて測定した値であり、10 質量%硫酸水溶液又は 30 質量% NaOH 水溶液を用いて調整した。

【0070】

<ペルオキシ酸生成率の測定>

A 剤と B 剤とを表 3 の吐出量比で 0.8 g 計量し、これを市販粉末洗剤水溶液 (0.067 質量%、20、1 リットル) に添加し、5 分攪拌した後、0.1 質量%カタラーゼ溶液 10 ml を加え、1 分間攪拌する。この溶液に 10 質量%ヨウ化カリウム溶液 10 ml と 20 質量%硫酸溶液 20 ml を添加し 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定を行い、下式によってペルオキシ酸生成率を算出した。

【0071】

【数 1】

$$\text{ペルオキシ酸生成率 (\%)} = \frac{f}{100} \times \frac{\text{滴定量 (ml)}}{1000} \times \frac{1}{2} \times \frac{\text{ペルオキシ酸前駆体の分子量}}{\text{組成物サンプリング量 (g)} \times \text{組成物中のペルオキシ酸前駆体配合率 (\%)}} \times 100$$

【0072】

ここで算出されたペルオキシ酸生成率が高い程、高い漂白性能を得るのに好ましい。

【0073】

<漂白効果>

表 3 の 2 剤型漂白剤から A 剤と B 剤を、合計 1 ml (A 剤と B 剤の比率は表 3 の通り) となるように吐出させ、下記の通り調製したカレー汚染布 (親油性汚れ) 4 枚に、1 枚ずつ塗布し、5 分間放置した。その後、濃度 0.0667 質量%の市販洗剤水溶液に投入し、ターゲットメーターにて普通洗浄した (80 rpm x 10 分) 後、水道水ですすぎ、乾燥させて、次式により漂白率を算出した。

【0074】

【数 2】

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

【0075】

反射率は日本電色工業 (株) 製 ND-300A で 460 nm フィルターを使用して測定した。

【0076】

<カレー汚染布の調製>

ハウス食品製レトルトカレー (カレーマルシェ) の固形分をメッシュで除去した後、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、約 15 分間煮沸した。そのまま火よりおろし、約 2 時間程度放置後、布を取りだし、余分に付着しているカレー液をへらで除去し自然乾燥させた。その後プレスし、10 cm x 10 cm の試験片として実験に供した。

【0077】

【表 1】

10

20

30

40

50

		A-1	A-2	A-3	
A 剤	組成 (質量%)	過酸化水素	5	5	5
		ノニオン(1) ¹⁾	2	15	10
		ノニオン(2) ²⁾		8	
		LAS ³⁾	1	5	
		ES ⁴⁾	1		
		AOS ⁵⁾	0.5	0.5	
		カチオン ⁶⁾		1	1
		p-メキシフェノール	0.1	0.1	
		AOBS ⁷⁾	1	1	1
		ホスホン酸 ⁸⁾	0.1	1	0.3
		ポリマー ⁹⁾		0.5	
		イオン交換水	残部	残部	残部
		合計	100	100	100
	pH(20°C)	6	4	2	

10

20

【0078】

- 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6)
- 2) $RO(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-H$ (R:ラウリル、n:5、m:3)
- 3) アルキル(炭素数12~15)ベンゼンスルホン酸ナトリウム
- 4) 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 (EO平均付加モル数2)
- 5) -オレフィン(炭素数16)スルホン酸ナトリウム
- 6) N-テトラデシル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド
- 7) ラウロイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム
- 8) 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸
- 9) ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量10000)

30

【0079】

【表2】

		B-1	B-2	B-3	B-4	
B 剤	組成 (質量%)	炭酸ナトリウム	7	3	7	3
		ラウリルジメチルアミノキシド	3	3		
		ポリマー(表1と同じもの)	5	5	5	5
		ノニオン(2)(表1と同じもの)		12		12
		LAS(表1と同じもの)		5		5
		ES(表1と同じもの)		2		2
		プロピレングリコール		2		2
		パトリスルホン酸		0.5		0.5
		イオン交換水	残部	残部	残部	残部
		合計	100	100	100	100
pH(20°C)		10.6	10.6	10.6	10.6	

10

【 0 0 8 0 】

20

【表 3】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	5	6	7
2 剤型 漂白 洗浄 剤	A 剤	A-1	A-2	A-3	A-3	A-1	A-2	A-3
	B 剤	B-1	B-2	B-1	B-2	B-3	B-4	—
	容器	図1	図2	図2	図1	図1	図2	図2
	A 剤充填量(ml)	300	400	400	300	300	400	600
	B 剤充填量(ml)	300	200	200	300	300	200	0
	A 剤/B 剤吐出量比 (質量比)	1/1	2/1	2/1	1/1	1/1	2/1	—
	吐出液のpH(20°C)	10.6	10.3	10.2	10.4	10.6	10.3	2.0
ペルオキシ酸生成率(%)		67	66	68	65	47	46	31
漂白率(%)		81	82	78	83	55	58	45

30

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】 A 剤、 B 剤を収容する 2 剤型容器の一例を示す模式図

【図 2】 A 剤、 B 剤を収容する 2 剤型容器の他の例を示す模式図

【符号の説明】

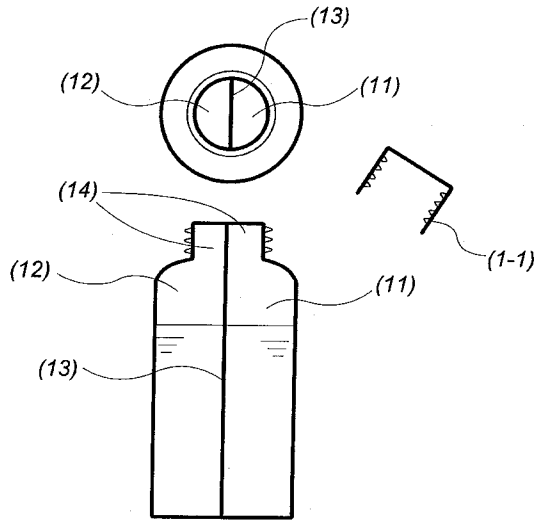
(1 1)、(1 2) : A 剤又は B 剤の収容部

(1 3) : 隔壁

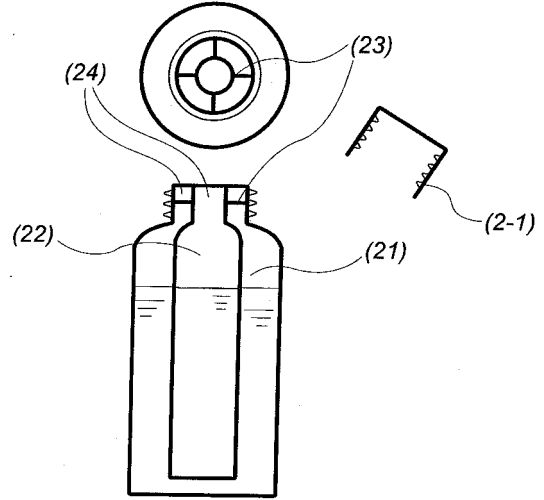
(1 4) : 吐出部

(1 - 1) : キャップ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 L 3/02 (2006.01) D 0 6 L 3/02

(72)発明者 尾崎 和義
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 牧 昌孝
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
(72)発明者 青柳 宗郎
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 田名部 拓也

(56)参考文献 特開平09-100492(JP,A)
特開平07-034094(JP,A)
特開平09-111289(JP,A)
特開平09-104900(JP,A)
特開平09-104898(JP,A)
特開平06-166892(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C11D 1/00-19/00
D06L 3/02