

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6684547号
(P6684547)

(45) 発行日 令和2年4月22日 (2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年4月1日 (2020.4.1)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 D 1/72 (2006.01)

C 1 1 D 1/72

C 1 1 D 1/722 (2006.01)

C 1 1 D 1/722

C 1 1 D 3/26 (2006.01)

C 1 1 D 3/26

C 1 1 D 1/62 (2006.01)

C 1 1 D 1/62

C 1 1 D 17/08 (2006.01)

C 1 1 D 17/08

請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2015-107639 (P2015-107639)

(22) 出願日 平成27年5月27日 (2015.5.27)

(65) 公開番号 特開2016-6172 (P2016-6172A)

(43) 公開日 平成28年1月14日 (2016.1.14)

審査請求日 平成30年2月6日 (2018.2.6)

(31) 優先権主張番号 特願2014-109209 (P2014-109209)

(32) 優先日 平成26年5月27日 (2014.5.27)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号

(74) 代理人 100165179

弁理士 田▲崎▼ 聡

(74) 代理人 100152272

弁理士 川越 雄一郎

(74) 代理人 100153763

弁理士 加藤 広之

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体洗淨剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (a 1) で表される化合物 (a 1) 及び下記一般式 (a 2 - 1) で表される化合物 (a 2) (但し、前記化合物 (a 1) を除く。) を含むノニオン界面活性剤 (A) と、

ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニド及びこれらの酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上 (B) を 0 . 0 1 ~ 1 . 5 質量 % と、

カチオン界面活性剤 (C) と、

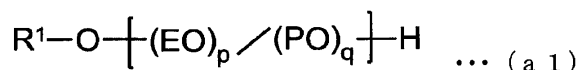
を含有し、

前記 (A) 成分と前記 (C) 成分とを含む界面活性剤の合計の含有量が 3 0 質量 % 以上であり、

(a 1) 成分 / (B) 成分で表される質量比が 2 0 ~ 3 0 0 0 であり、

(a 1) 成分 / (a 2) 成分で表される質量比が 1 / 9 ~ 5 / 5 である、液体洗淨剤。

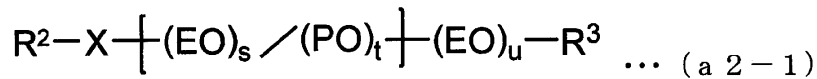
【化 1】



[式中、 R ¹ は、炭素数 8 ~ 2 2 の直鎖状の炭化水素基である。但し、酸素原子と結合する R ¹ の炭素原子は、第 2 級炭素原子である。 E O はオキシエチレン基を表し、 P O はオ

キシプロピレン基を表す。p は、EO の平均繰返し数を表し、2 ~ 9 の数である。q は、PO の平均繰返し数を表し、0 ~ 3 の数である。]

【化 2】



[式中、 R^2 は、炭化水素基である。- X - は、- O - 又は - C (= O) - O - である。 R^3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基である。EO はオキシエチレン基を表し、PO はオキシプロピレン基を表す。s は、EO の平均繰返し数を表し、3 ~ 20 の数である。t は、PO の平均繰返し数を表し、0 ~ 6 の数である。u は、EO の平均繰返し数を表し、0 ~ 20 の数である。但し、- X - が - O - の場合、t = 0 を除く。]

10

【請求項 2】

(B) 成分 / (C) 成分で表される質量比が 0 . 002 ~ 5 である、請求項 1 に記載の液体洗剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、液体洗剤に関する。

【背景技術】

【0002】

家庭における衣料用洗剤として液体洗剤が多く用いられるようになってきている。衣料用洗剤には、衣料等（被洗物）に付着した種々の汚れに対する洗浄力を有していることが必要である。中でも、特に、落ちにくい皮脂汚れ等の油汚れに対して高い洗浄力が求められる。また、被洗物から汚れが落ちにくい場合には、液体洗剤を、汚れ部位に直接塗布することが効果的であるとされ、このときの塗布洗浄力が高いことも液体洗剤に求められる。

【0003】

30

近年、清潔志向の高まりから、衣料用の液体洗剤には、被洗物に付着した汚れを除去すること（洗浄力）に加え、被洗物から発生する不快な臭気を除去することや、被洗物から不快な臭気が発生するのを防止することが求められている。被洗物から不快な臭気が発生するのは、主として、被洗物の乾燥中や保管中に、繊維に付着した微生物が増殖することに起因する。

昨今の生活スタイルの変化に伴い、夜に洗濯を行い、洗濯後の被洗物を室内で乾かすという、部屋干し、を行う家庭が増えている。部屋干しは風通しが悪く、被洗物が乾きにくいことで、繊維に付着した微生物が増殖しやすい。このため、被洗物から不快な臭気（部屋干し臭）が発生する。

【0004】

40

これに対し、従来、菌を減らす殺菌効果又は菌の増殖を抑える抗菌効果を有するカチオン性化合物、を配合した洗剤が提案されている。

例えば、特定のノニオン界面活性剤を 2 種と、殺菌剤として 4 級アンモニウム化合物、3 級アミン化合物、2 級アミン化合物、ジメチルジアリルアンモニウム重合体及びビグアニド化合物からなる群より選ばれる 1 種以上、又は水溶性銀塩と、を特定の混合比率で含有する液体洗剤が開示されている（特許文献 1 参照）。

また、ノニオン界面活性剤としてアルコールアルコシレートと、抗菌剤として特定の分子量及び融点を有し、4 級アンモニウム基を持たない水不溶性の抗菌性化合物、炭素数 8 ~ 16 のアルキル基を少なくとも 1 つ有する水溶性 4 級アンモニウム型抗菌性化合物、2 - (4 - チオシアノメチルチオ) ベンズイミダゾール、ポリリジン、ポリヘキサメチレ

50

ンビグアニリド及びグルクロン酸クロルヘキシジンからなる群より選ばれる１種以上と、含有する液体洗淨剤が開示されている（特許文献２参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１４－２８９４２号公報

【特許文献２】特開２００１－２００３００号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

10

しかしながら、特許文献１及び特許文献２に記載の液体洗淨剤においては、殺菌効果又は抗菌効果が不十分であり、部屋干し臭の発生を抑制する効果が低い。

【０００７】

また、前記の特許文献に記載の液体洗淨剤においては、例えばポリリジン等の高分子など、殺菌剤又は抗菌剤の種類によって、流動性を有しつつ透明均一な外観を安定に保つことが難しい、という問題があった。この問題は、界面活性剤濃度の高い、いわゆる濃縮タイプの液体洗淨剤で特に顕著であった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、塗布洗淨力に優れ、部屋干し臭の発生を抑制する効果が高く、かつ、外観安定性の良好な液体洗淨剤、を課題とする。

【課題を解決するための手段】

20

【０００８】

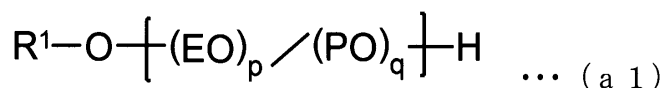
本発明者らは鋭意検討した結果、上記課題を解決するために以下の手段を提供する。

即ち、本発明の液体洗淨剤は、下記一般式（ａ１）で表される化合物（ａ１）を含むノニオン界面活性剤（Ａ）と、ポリリジン、ポリヘキサメチレンビグアニド及びこれらの酸塩からなる群より選ばれる１種以上（Ｂ）を０．０１～１．５質量％と、カチオン界面活性剤（Ｃ）と、を含有し、前記（Ａ）成分と前記（Ｃ）成分とを含む界面活性剤の合計の含有量が３０質量％以上であり、（ａ１）成分／（Ｂ）成分で表される質量比が２０～３０００であることを特徴とする。

【０００９】

【化１】

30



〔式中、 R^1 は、炭素数８～２２の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基である。但し、 R^1 が直鎖状の炭化水素基である場合、酸素原子と結合する R^1 の炭素原子は、第２級炭素原子である。EOはオキシエチレン基を表し、POはオキシプロピレン基を表す。pは、EOの平均繰り返し数を表し、２～９の数である。qは、POの平均繰り返し数を表し、０～３の数である。〕

【発明の効果】

40

【００１０】

本発明の液体洗淨剤は、塗布洗淨力に優れ、部屋干し臭の発生を抑制する効果が高く、かつ、外観安定性が良好なものである。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明の液体洗淨剤は、一般式（ａ１）で表される化合物（ａ１）を含むノニオン界面活性剤（Ａ）（以下「（Ａ）成分」という。）と、ポリリジン、ポリヘキサメチレンビグアニド及びこれらの酸塩からなる群より選ばれる１種以上（Ｂ）（以下「（Ｂ）成分」という。）と、カチオン界面活性剤（Ｃ）（以下「（Ｃ）成分」という。）と、を含有する。

50

本発明の液体洗浄剤は、家庭用、工業用の用途として利用可能であり、なかでも家庭用として好適に利用可能であり、衣料用として特に好適である。

洗浄対象となる被洗物の種類は、家庭における洗濯で洗浄対象とされているものと同様のものが挙げられ、例えば衣料、布巾、タオル類、シーツ等の繊維製品などが例示される。

【 0 0 1 2 】

< (A) 成分 >

本発明における (A) 成分は、一般式 (a 1) で表される化合物 (a 1) (以下「 (a 1) 成分」ともいう。) を含むノニオン界面活性剤である。

(A) 成分は、 (a 1) 成分からなるものでもよく、 (a 1) 成分とこれ以外のノニオン界面活性剤 (以下「 (a 2) 成分」ともいう。) とからなるものでもよい。

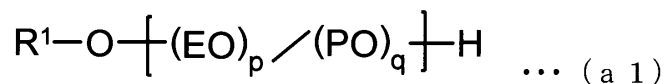
【 0 0 1 3 】

(a 1) 成分

本発明における (a 1) 成分は、下記一般式 (a 1) で表される化合物である。

【 0 0 1 4 】

【化 2】



[式中、 R^1 は、炭素数 8 ~ 22 の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基である。但し、 R^1 が直鎖状の炭化水素基である場合、酸素原子と結合する R^1 の炭素原子は、第 2 級炭素原子である。EO はオキシエチレン基を表し、PO はオキシプロピレン基を表す。p は、EO の平均繰り返し数を表し、2 ~ 9 の数である。q は、PO の平均繰り返し数を表し、0 ~ 3 の数である。]

【 0 0 1 5 】

前記式 (a 1) 中、 R^1 における炭化水素基は、飽和炭化水素基でもよく、不飽和炭化水素基でもよい。中でも、部屋干し臭の発生を抑制する効果、外観安定性の点から、飽和炭化水素基が好ましい。

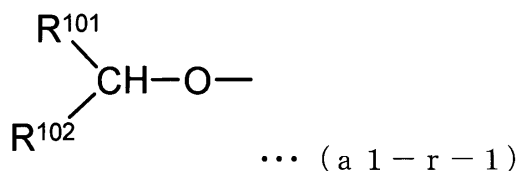
R^1 における炭化水素基の炭素数は、8 ~ 22 であり、11 ~ 18 が好ましく、12 ~ 16 がより好ましく、12 ~ 14 がさらに好ましい。

また、 R^1 における炭化水素基は、直鎖状の炭化水素基、又は分岐鎖状の炭化水素基である。 R^1 が直鎖状の炭化水素基である場合、酸素原子と結合する R^1 の炭素原子は、第 2 級炭素原子である。

式 (a 1) 中の R^1-O- における、酸素原子 (O) と結合する R^1 の炭素原子は、第 1 級炭素原子、第 2 級炭素原子又は第 3 級炭素原子のいずれであってもよい。中でも、被洗物への浸透性が高く、塗布洗浄力が高まることから、前記酸素原子 (O) と結合する R^1 の炭素原子は、第 2 級炭素原子であること (すなわち、 R^1 は、直鎖状の炭化水素基であること) が好ましい。好ましい R^1-O- としては、下記一般式 (a 1 - r - 1) で表される基が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

【化 3】



[式中、 R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ鎖状の炭化水素基を表し、 R^{101} と R^{102}

² との合計の炭素数は 7 ~ 21 である。]

【0017】

前記式 (a1 - r - 1) 中、 R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ、直鎖状炭化水素基でもよく、分岐鎖状炭化水素基でもよい。

R^{101} と R^{102} との合計の炭素数は、10 ~ 17 が好ましく、11 ~ 15 がより好ましく、11 ~ 13 がさらに好ましい。

【0018】

前記式 (a1) 中、p は、2 ~ 9 の数であり、被洗物への浸透性が高くなることから、3 ~ 9 が好ましく、7 ~ 9 がより好ましい。

q は、0 ~ 3 の数であり、被洗物への浸透性が高くなることから、0 ~ 2 が好ましい。

【0019】

前記式 (a1) 中、 $[(EO)p / (PO)q]$ は、EO と PO との配列順序を問わず、また、EO と PO とが混在していてもよい。

q が 0 でない場合、つまり (a1) 成分が EO と PO との両方を有する場合、EO と PO とは、ブロック状に付加されていてもよく、ランダム状に付加されていてもよい。

EO と PO とをブロック状に付加する方法としては、例えば、エチレンオキシドを導入した後にプロピレンオキシドを導入する方法、プロピレンオキシドを導入した後にエチレンオキシドを導入する方法が挙げられる。

エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加モル数分布は特に限定されない。

【0020】

該付加モル数分布は、(a1) 成分を製造する際の反応方法によって変動しやすい。例えば、一般的な水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ触媒を用いて、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドを疎水基原料に付加させた際には、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加モル数分布が比較的広い分布となる傾向にある。また、特公平 6 - 15038 号公報に記載の Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Co^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 等の金属イオンを添加した酸化マグネシウム等の特定のアルコキシル化触媒を用いて、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドを疎水基原料に付加させた際には、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加モル数分布が比較的狭い分布となる傾向にある。

【0021】

(a1) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(a1) 成分としては、高濃度においてゲル化領域が狭く、多くの量を配合しやすいことから、前記式 (a1) 中の $R^1 - O -$ が前記一般式 (a1 - r - 1) で表される基であるもの (以下「(a1 - 1) 成分」ともいう。) を用いることが好ましい。

【0022】

(a1) 成分の具体例としては、(a1 - 1) 成分に該当するもの、即ち、炭素数 12 ~ 14 の第 2 級アルコールに 7 モル相当のエチレンオキシドが付加したもの (例えば、株式会社日本触媒製の商品名ソフタノール 70)、炭素数 12 ~ 14 の第 2 級アルコールに 9 モル相当のエチレンオキシドが付加したもの (例えば、株式会社日本触媒製の商品名ソフタノール 90)、炭素数 12 ~ 14 の 2 級アルコールに、7 モル相当のエチレンオキシドと 2 モル相当のプロピレンオキシドとが付加したもの、ペンタノールをガーベット反応に供して得られる炭素数 10 アルコールに 7 モル相当のエチレンオキシドが付加したもの (BASF 社製の商品名 Lutensol XL 70)、ペンタノールをガーベット反応に供して得られる炭素数 10 アルコールに 6 モル相当のエチレンオキシドが付加したもの (BASF 社製の商品名 Lutensol XA 60) 等が挙げられる。

【0023】

(A) 成分に占める (a1) 成分の割合は、(A) 成分の総量に対して、20 質量%以上が好ましく、40 質量%以上がより好ましく、100 質量%であってもよい。

(A) 成分に占める (a1) 成分の割合が、好ましい下限値以上であれば、塗布洗浄力がより高まる。加えて、液体洗浄剤の外観安定性がより向上する。

界面活性剤の総量に占める (a 1) 成分の割合は、15 ~ 96 質量%が好ましく、20 ~ 80 質量%がより好ましく、30 ~ 50 質量%がさらに好ましい。

【0024】

液体洗浄剤中、(a 1) 成分の含有量は、液体洗浄剤の総量に対して、10 ~ 70 質量%が好ましく、20 ~ 60 質量%がより好ましく、25 ~ 50 質量%がさらに好ましい。

液体洗浄剤中の (a 1) 成分の含有量が、前記の好ましい下限値以上であれば、塗布洗浄力がより高まる。加えて、液体洗浄剤の外観安定性がより向上する。一方、前記の好ましい上限値以下であれば、液体洗浄剤の流動性が高まり、外観安定性がより向上する。

【0025】

(a 2) 成分

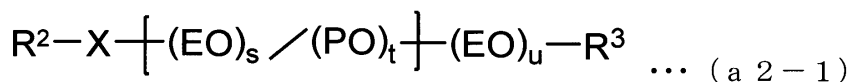
本発明における (a 2) 成分は、(a 1) 成分以外のノニオン界面活性剤である。

(a 2) 成分としては、(a 1) 成分以外のノニオン界面活性剤であれば特に限定されず、例えば、下記一般式 (a 2 - 1) で表される化合物 (以下「(a 2 - 1) 成分」ともいう。) が挙げられる。

(a 1) 成分と (a 2) 成分とを併有することにより、塗布洗浄力がより高まる。

【0026】

【化4】



[式中、 R^2 は、炭化水素基である。- X - は、2 価の連結基である。 R^3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基である。EO はオキシエチレン基を表し、PO はオキシプロピレン基を表す。s は、EO の平均繰返し数を表し、3 ~ 20 の数である。t は、PO の平均繰返し数を表し、0 ~ 6 の数である。u は、EO の平均繰返し数を表し、0 ~ 20 の数である。]

【0027】

前記式 (a 2 - 1) 中、s は、3 ~ 20 の数であり、5 ~ 18 の数が好ましい。s が 20 を超えると、HLB 値が高くなりすぎて、皮脂汚れ等の油汚れに対する洗浄力が低下する傾向にある。一方、s が 3 未満であると、臭気の劣化防止の効果が低下する傾向にある。

前記式 (a 2 - 1) 中、t は、0 ~ 6 の数であり、0 ~ 3 の数が好ましい。t が 6 を超えると、液体洗浄剤の高温下での保存安定性が低下する傾向にある。

前記式 (a 2 - 1) 中、u は、0 ~ 20 の数であり、0 ~ 18 の数が好ましい。u が 20 を超えると、油汚れの洗浄力が低下しやすくなる。

【0028】

前記式 (a 2 - 1) 中、 $[(EO)_s/(PO)_t]$ は、EO と PO との配列順序を問わず、また、EO と PO とが混在していてもよい。

t が 0 でない場合、つまり (a 2 - 1) 成分が EO と PO との両方を有する場合、EO と PO とは、ブロック状に付加されていてもよく、ランダム状に付加されていてもよい。

EO と PO とをブロック状に付加する方法としては、例えば、エチレンオキシドを導入した後にプロピレンオキシドを導入する方法、プロピレンオキシドを導入した後にエチレンオキシドを導入する方法、エチレンオキシドを導入した後にプロピレンオキシドを導入してさらにエチレンオキシドを導入する方法等が挙げられる。

エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加モル数分布は特に限定されない。

該付加モル数分布は、上記 (a 1) 成分と同様、(a 2 - 1) 成分を製造する際の反応方法によって変動しやすい。

【0029】

前記式 (a 2 - 1) 中、- X - における 2 価の連結基としては、- O (酸素原子) - 、- C (= O) - O - が好ましい。

10

20

30

40

50

【0030】

- X - が - O - である化合物の場合：

前記式 (a 2 - 1) 中の R^2 の炭素数は、8 ~ 22 が好ましく、10 ~ 20 がより好ましく、10 ~ 18 がさらに好ましい。 R^3 は、水素原子が好ましく、この場合、一般式 (a 2 - 1) で表される化合物はアルコールアルコキシレートである (但し、(a 1) 成分に該当する化合物を除く)。この中でも、 $t = 0$ である化合物 (即ち、アルコールエトキシレート) がより好ましく、第1級アルコールにエチレンオキシドを付加した第1級アルコールエトキシレートがさらに好ましい。

【0031】

- X - が - C (= O) - O - である化合物の場合：

前記式 (a 2 - 1) 中の R^2 の炭素数は、9 ~ 21 が好ましく、11 ~ 21 がより好ましく、11 ~ 17 がさらに好ましい。 R^3 は、炭素数1 ~ 6のアルキル基又は炭素数2 ~ 6のアルケニル基が好ましく、炭素数1 ~ 6のアルキル基がより好ましく、炭素数1 ~ 3のアルキル基がさらに好ましく、この場合、一般式 (a 2 - 1) で表される化合物はポリオキシアルキレン脂肪酸アルキル又はアルケニルエステルである。

【0032】

前記式 (a 2 - 1) 中の - X - が - O - 又は - C (= O) - O - である化合物の具体例としては、三菱化学株式会社製の商品名 Diadol (C 13 のアルコール、C は炭素数を示す。以下同様。)、Shell 社製の商品名 Neodol (C 12 / C 13 : C 12 のアルコールと C 13 のアルコールとの混合物)、Sasol 社製の商品名 Safol 23 (C 12 / C 13) 等のアルコールに対して12モル相当又は15モル相当のエチレンオキシドを付加したもの；P & G 社製の商品名 CO - 1214 や CO - 1270 等の天然アルコールに対して12モル相当又は15モル相当のエチレンオキシドを付加したもの；アルコキシル化触媒を用い、ヤシ脂肪酸メチル (ラウリン酸 / ミリスチン酸 = 8 / 2 (質量比)) に対して15モル相当のエチレンオキシドを付加したもの (ポリオキシエチレンヤシ脂肪酸メチルエステル EO 15 モル) 等が挙げられる。

【0033】

(a 2) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(a 2) 成分としては、一般式 (a 2 - 1) で表される化合物 ((a 2 - 1) 成分) が好ましい。

(a 2 - 1) 成分の中でも、外観安定性の観点から、式 (a 2 - 1) 中の - X - が - O - であり R^3 が水素原子である化合物が好ましい。

また、(a 2 - 1) 成分の中でも、洗浄力の観点から、式 (a 2 - 1) 中の - X - が - C (= O) - O - である化合物が好ましく、その中でも、式 (a 2 - 1) 中の R^3 が炭素数1 ~ 6のアルキル基である化合物がより好ましく、式 (a 2 - 1) 中の t が0である化合物 (即ち、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル) がさらに好ましく、式 (a 2 - 1) 中の R^3 がメチル基であるポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル (以下「MEE」と表記する。) が特に好ましい。

本発明の液体洗浄剤組成物は、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルを含有することにより、水への溶解性に優れ、高い洗浄力が得られやすくなる。また、高濃度で界面活性剤を含有しても、粘度の著しい増大 (ゲル化) が生じにくく、良好な流動性を有する濃縮タイプの液体洗浄剤とすることができる。

【0034】

ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル (中でも特にMEE) は、水溶液系中で分子同士の配向性が弱く、ミセルが不安定なノニオン界面活性剤であるため、高濃度領域でゲル化等を生じず、1種単独で多量に液体洗浄剤中に配合できる。また、水への溶解性が良好である。さらに、高濃度であっても良好な流動性を有する。したがって、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルは、洗濯機槽内の水中へ投入された後、洗濯液中での濃度が速やかに均一となる。これにより、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルを用いた場合、洗浄初期から所定の濃度で被洗物と接することができるため、高い洗浄力が得

10

20

30

40

50

られる。

【0035】

また、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルとしては、エチレンオキシドの付加モル数が0である脂肪酸アルキルエステルと、エチレンオキシドの付加モル数が1又は2であるエチレンオキシド付加体と、の合計の含有割合が、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル全体に対して0.5質量%以下であるものが好ましく、0.2質量%以下であるものがより好ましい。かかる合計の含有割合が0.5質量%以下であると、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル由来の原料臭気により低い液体洗浄剤が得られやすくなる。

【0036】

界面活性剤の総量に占める(a2)成分の割合は、80質量%以下が好ましく、10～70質量%がより好ましく、15～60質量%がさらに好ましい。

液体洗浄剤中、(a2)成分の含有量は、液体洗浄剤の総量に対して、60質量%以下が好ましく、10～50質量%がより好ましく、20～40質量%がさらに好ましい。

液体洗浄剤中の(a2)成分の含有量が、前記の好ましい下限値以上であれば、塗布洗浄力がより向上する。一方、前記の好ましい上限値以下であれば、外観安定性がより向上する。

【0037】

(A)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A)成分としては、(a1)成分からなるもの、又は、(a1)成分と(a2-1)成分との組合せが好ましく、塗布洗浄力がより高まることから、(a1)成分と(a2-1)成分との組合せがより好ましい。

(a1)成分と(a2-1)成分との組合せとしては、(a1-1)成分とポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルとの組合せ、(a1-1)成分とポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルとアルコールエトキシレートとの組合せ、が好ましく、これらの中でも、(a1-1)成分とポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルとの組合せがより好ましい。

上記の(a1)成分と(a2-1)成分との組合せによれば、高濃度においてもゲル化を生じにくいと、(A)成分として多くの量を配合しやすい。加えて、液体洗浄剤の界面活性剤濃度を容易に高くできることから、少量の使用量で洗濯が行える、又は、洗剤容器のコンパクト化が図れる。

【0038】

(A)成分として(a1)成分と(a2)成分とを併有する場合、(a1)成分/(a2)成分で表される質量比(以下「(a1)/(a2)質量比」と表記する。)は、1/9～8/2が好ましく、2/8～7/3がより好ましく、4/6～5/5がさらに好ましい。

前記の(a1)/(a2)質量比が、前記の好ましい下限値以上であれば、塗布洗浄力がより高まる。一方、前記の好ましい上限値以下であれば、液体洗浄剤の外観安定性がより向上する。

本発明において、「(a1)成分/(a2)成分で表される質量比」とは、液体洗浄剤に含まれる(a2)成分の含有量(質量%)に対する、(a1)成分の含有量(質量%)の割合を意味する。

【0039】

液体洗浄剤中、(A)成分の含有量は、液体洗浄剤の総量に対して、30質量%以上が好ましく、30～80質量%がより好ましく、40～70質量%がさらに好ましく、45～65質量%が特に好ましい。

(A)成分の含有量が、前記の好ましい下限値以上であることにより、本発明の効果が得られやすくなる。一方、前記の好ましい上限値以下であることにより、特に低温での液体洗浄剤の粘度の増大が抑制される。

【0040】

< (B) 成分 >

本発明における (B) 成分は、ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニド及びこれらの酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上である。(B) 成分を含有することで、主に抗菌性が付与される。

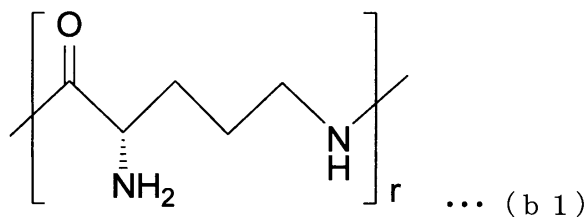
【 0 0 4 1 】

ポリリジン又はその酸塩

ポリリジンとしては、 α -ポリ-L-リジン、 β -ポリ-L-リジン、 α -ポリ-D-リジン、 β -ポリ-D-リジンのいずれも用いることができる。これらの中でも、安全性の面から、 α -ポリ-L-リジン、 β -ポリ-L-リジンが好ましく、 α -ポリ-L-リジンがより好ましい。その中でも、安全性の面から、下記一般式 (b 1) で表される α -ポリ-L-リジンが特に好ましい。

【 0 0 4 2 】

【 化 5 】



[式中、r は 5 ~ 1 0 0 の整数である。]

【 0 0 4 3 】

前記式 (b 1) 中、r は、5 ~ 1 0 0 の整数であり、1 0 ~ 5 0 の整数が好ましく、1 3 ~ 2 7 の整数がより好ましい。

【 0 0 4 4 】

α -ポリ-L-リジンは、ストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属の微生物を培養することによって得られ、人体にとって必須アミノ酸であるリジンが縮合してできたポリペプチドである。このポリリジンは、体内の酵素等で加水分解されると元の構成成分である L - リジンになるため、安全性が非常に高い。

【 0 0 4 5 】

ポリリジンとしては、遊離状のもの、及び、無機酸もしくは有機酸の酸塩の形態のもののいずれも用いることができる。

酸塩の形態の場合、好ましくは塩酸塩、グルコン酸塩、酢酸塩であり、より好ましくは塩酸塩である。

また、取り扱いを容易にするために、ポリリジンが賦形剤や増量剤で加工されたものを用いてもよい。

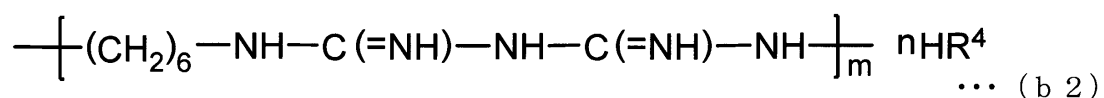
【 0 0 4 6 】

ポリヘキサメチレンピグアニド又はその酸塩

ポリヘキサメチレンピグアニド又はその酸塩としては、例えば、下記一般式 (b 2) で表される化合物 (以下「 (b 2) 成分」という。) が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

【 化 6 】



[式中、m は 2 ~ 1 4 の整数である。HR⁴ は、有機酸又は無機酸を表す。n は、HR⁴ の個数を意味し、0 ~ 5 m の整数である。]

【0048】

前記式 (b2) 中、 m は、2 ~ 14 の整数であり、10 ~ 14 の整数が好ましく、11 ~ 13 の整数がより好ましく、12 が特に好ましい。

前記式 (b2) 中、 HR^4 は、有機酸又は無機酸を表し、塩酸、グルコン酸、酢酸が好ましく、塩酸がより好ましい。

n は、0 ~ 5 m の整数である。 n が 0 の場合、(b2) 成分は、ポリヘキサメチレンピグアニドである。 n が 0 でない場合、(b2) 成分は、ポリヘキサメチレンピグアニドの部分酸塩又は全部酸塩である。 n は、1 ~ 5 m の整数が好ましく、2 ~ 3 m の整数がより好ましく、 m ~ 2 m の整数がさらに好ましく、 m が特に好ましい。

【0049】

(B) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(B) 成分としては、外観安定性がより確保されやすいことから、ポリリジン又はその酸塩、ポリヘキサメチレンピグアニド、ポリリジンとポリヘキサメチレンピグアニドとの組合せが好ましく、ポリリジン又はその酸塩がより好ましい。

【0050】

液体洗浄剤中、(B) 成分の含有量は、液体洗浄剤の総量に対して、0.01 ~ 1.5 質量%であり、0.01 ~ 1 質量%が好ましく、0.1 ~ 1 質量%がより好ましい。

(B) 成分の含有量が、前記の下限值以上であることにより、部屋干し臭の発生を抑制する効果が得られる。一方、前記の上限値以下であることにより、外観安定性が良好となる。

尚、(B) 成分がポリリジンの酸塩、ポリヘキサメチレンピグアニドの酸塩の場合についての (B) 成分の含有量は、それぞれ、ポリリジン換算、ポリヘキサメチレンピグアニド換算の量とする。

【0051】

本発明において、「(a1) 成分 / (B) 成分で表される質量比」とは、液体洗浄剤に含まれる (B) 成分の含有量 (質量%) に対する、(a1) 成分の含有量 (質量%) の割合を意味する。

(a1) 成分 / (B) 成分で表される質量比 (以下「(a1) / (B) 質量比」と表記する。) は、20 ~ 3000 であり、50 ~ 1000 が好ましく、100 ~ 500 がより好ましい。

前記の (a1) / (B) 質量比が、前記の下限值未満では、製剤化した際に液外観の安定性を損なうおそれがある。一方、前記の上限値を超えると、十分な部屋干し臭の発生を抑制する効果が得られないおそれがある。

【0052】

<(C) 成分>

本発明における (C) 成分は、カチオン界面活性剤である。(C) 成分を含有することで、部屋干し臭の発生を抑制する効果が高くなる。さらに、洗濯液中の (C) 成分が少量であっても、部屋干し臭の発生を抑制する効果が十分に得られる。

(C) 成分には、例えば、第4級アンモニウム塩を用いることができる。

第4級アンモニウム塩としては、通常、衣料用洗剤に用いられている従来公知のものが挙げられる。中でも、好ましい第4級アンモニウム塩としては、高い抗菌効果又は殺菌効果が得られやすいことから、下記の一般式 (c1)、一般式 (c2) 又は一般式 (c3) で表される化合物が挙げられる。

【0053】

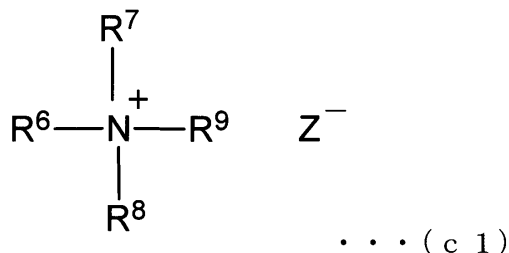
10

20

30

40

【化 7】



10

〔式 (c 1) 中、 $R^6 \sim R^9$ のうちの 2 つ以上は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 3 のヒドロキシアルキル基であり、それ以外は、炭素数 8 ～ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数 8 ～ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基である。 Z^- は、ハロゲンイオン又はアルキル硫酸イオンである。〕

【0054】

一般式 (c 1) で表される化合物

前記式 (c 1) で表される化合物 (以下「(c 1) 成分」ともいう) の中で好ましいものとしては、例えば、以下に示す (c 1 - 1) 成分、(c 1 - 2) 成分が挙げられる。

【0055】

(c 1 - 1) 成分： $R^6 \sim R^8$ の 3 つが、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 3 のヒドロキシアルキル基であり、 R^9 が、炭素数 8 ～ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数 8 ～ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基である化合物。

20

前記 (c 1 - 1) 成分において、 $R^6 \sim R^8$ は、それぞれ炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であることが好ましく、それぞれメチル基であることがより好ましい。中でも、 $R^6 \sim R^8$ がいずれもメチル基であることが特に好ましい。

R^9 のアルキル基又はアルケニル基において、炭素数は、8 ～ 22 であり、10 ～ 22 が好ましく、16 ～ 18 がより好ましい。また、 R^9 は、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

【0056】

30

(c 1 - 2) 成分： R^6 及び R^7 が、それぞれ独立して、炭素数 8 ～ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数 8 ～ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基であり、 R^8 及び R^9 が、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 3 のヒドロキシアルキル基である化合物。

前記 (c 1 - 2) 成分において、 R^6 及び R^7 のアルキル基又はアルケニル基において、炭素数は、それぞれ 8 ～ 22 であり、8 ～ 12 が好ましく、8 ～ 10 がより好ましい。また、 R^6 及び R^7 は、それぞれ、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、それぞれ直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。中でも、 R^6 及び R^7 がいずれも直鎖状のアルキル基であることが特に好ましい。

R^8 及び R^9 は、それぞれ、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であることが好ましく、それぞれメチル基であることがより好ましい。中でも、 R^8 及び R^9 がいずれもメチル基であることが特に好ましい。

40

【0057】

前記式 (c 1) 中、ハロゲンイオンを構成する Z としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子が好ましい。アルキル硫酸イオンを構成する Z としては、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を有するものが好ましく、例えばメチル硫酸等が挙げられる。

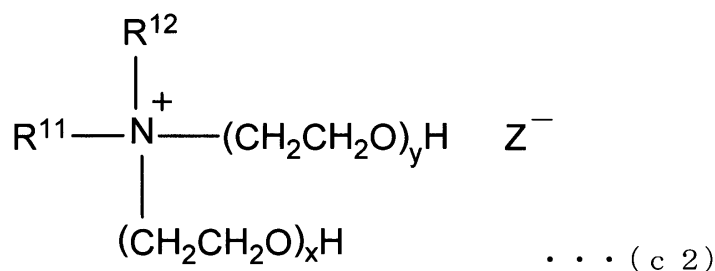
【0058】

(c 1) 成分として具体的には、塩化アルキル (炭素数 12 ～ 16) トリメチルアンモニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム等が挙げられる。

50

【 0 0 5 9 】

【 化 8 】



10

[式 (c 2) 中、 R^{11} は、炭素数 8 ~ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数 8 ~ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基である。 R^{12} は、メチル基又はトリル基である。 x 及び y は、オキシエチレン基の平均繰返し数を示し、それぞれ独立して 0 以上の整数であって、 $x + y$ が 10 以上である。 Z^- は、ハロゲンイオン又はアルキル硫酸イオンである。]

【 0 0 6 0 】

一般式 (c 2) で表される化合物

前記式 (c 2) 中、 R^{11} のアルキル基又はアルケニル基において、炭素数は、8 ~ 22 であり、10 ~ 18 が好ましい。また、 R^{11} は、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

20

前記式 (c 2) 中、 R^{12} は、メチル基又はトリル基である。

前記式 (c 2) 中、 $x + y$ は、10 以上であり、好ましくは 10 ~ 50 である。 $x + y$ が 10 未満では、被洗物に付着している汚れの分散効果が小さく、被洗物からの汚れ除去効果が得られにくくなることがある。

Z^- は、前記式 (c 1) における Z^- と同様のものが挙げられる。

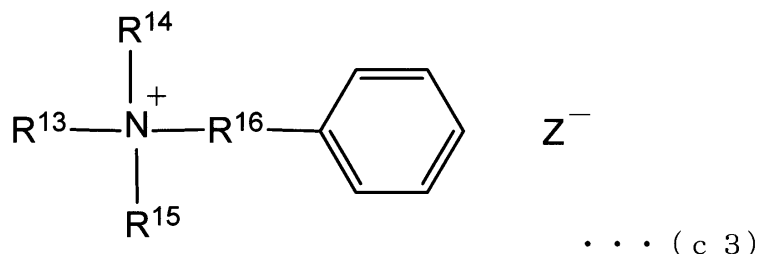
【 0 0 6 1 】

前記式 (c 2) で表される化合物 (以下「 (c 2) 成分」ともいう) の中で好ましいものとしては、 R^{11} が炭素数 10 ~ 18 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数 10 ~ 18 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基であり、 R^{12} がメチル基又はトリル基であり、 $x + y$ が 10 以上であり、 Z^- がハロゲンイオン又はアルキル硫酸イオンである化合物等が挙げられる。

30

【 0 0 6 2 】

【 化 9 】



40

[式 (c 3) 中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアルキル基であり、 R^{15} は、炭素数 8 ~ 22 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{16} は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基である。 Z^- は、ハロゲンイオン又はアルキル硫酸イオンである。]

【 0 0 6 3 】

一般式 (c 3) で表される化合物

前記式 (c 3) 中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である

50

ことが好ましく、それぞれメチル基であることがより好ましい。中でも、 R^{13} 及び R^{14} がいずれもメチル基であることが特に好ましい。

R^{15} のアルキル基又はアルケニル基において、炭素数は、8 ~ 22 であり、10 ~ 18 が好ましく、12 ~ 14 がより好ましい。また、 R^{15} は、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

R^{16} は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、メチレン基であることが好ましい。

Z^- は、前記式 (c1) における Z^- と同様のものが挙げられ、中でもハロゲンイオンが好ましい。

【0064】

前記式 (c3) で表される化合物 (以下「(c3) 成分」ともいう) として具体的には、椰子アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

10

【0065】

(C) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(C) 成分としては、(c1) 成分、(c2) 成分及び (c3) 成分からなる群より選ばれる 1 種以上が好ましい。中でも、(b) 成分と併用した際に、外観安定性がより良好となることから、(c1) 成分が好ましい。

【0066】

液体洗淨剤中、(C) 成分の含有量は、液体洗淨剤の総量に対して、0.3 ~ 5 質量 % が好ましく、1 ~ 3 質量 % がより好ましく、1.5 ~ 2 質量 % がさらに好ましい。

(C) 成分の含有量が、前記の好ましい下限値以上であることにより、部屋干し臭の発生を抑制する効果がより得られやすくなる。一方、前記の好ましい上限値以下であることにより、液体洗淨剤の液安定性 (着色の抑制、粘度低下の防止効果、香気安定化等) がより向上する。また、被洗物に対する移染や再汚染等が抑制される。さらに、経済的にも有利となる。

20

【0067】

(B) 成分 / (C) 成分で表される質量比 (以下「(B) / (C) 質量比」と表記する。) は、0.002 ~ 5 が好ましく、0.05 ~ 1 がより好ましく、0.1 ~ 0.75 がさらに好ましい。

前記の (B) / (C) 質量比が、前記の好ましい下限値未満では、十分な部屋干し臭の発生を抑制する効果が得られないおそれがある。また、被洗物への再汚染の点で不具合を生じるおそれがある。一方、前記の好ましい上限値を超えると、外観安定性を損なうおそれがある。

30

本発明において、「(B) 成分 / (C) 成分で表される質量比」とは、液体洗淨剤に含まれる (C) 成分の含有量 (質量 %) に対する、(B) 成分の含有量 (質量 %) の割合を意味する。

【0068】

< 溶媒 >

本発明の液体洗淨剤は、液体洗淨剤の調製しやすさ、使用する際の水への溶解性等の観点から、溶媒として水を含むことが好ましい。液体洗淨剤中の水の含有量は、液体洗淨剤の総質量に対して、70 質量 % 以下が好ましく、10 ~ 60 質量 % が好ましく、10 ~ 50 質量 % がより好ましい。

40

水の含有量が、前記の好ましい上限値以下であれば、本発明の効果が顕著に現れやすくなる。

【0069】

< 任意成分 >

本発明の液体洗淨剤には、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、上述した成分以外のその他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、特に限定されず、通常、衣料用の液体洗淨剤に配合される成分が挙げられ、例えば (A) 成分及び (C) 成分以外の界面活性剤、水混和性有機溶媒、減粘剤及び可溶化剤、アルカリ剤、金属イオン捕捉剤、酸化防止剤、防腐剤、風合い向上剤

50

、蛍光増白剤、再汚染防止剤、パール剤、ソイルリリース剤、着香剤、着色剤、乳濁化剤、天然物などのエキス、香料、pH調整剤などを用いることができる。

【0070】

本発明の液体洗浄剤においては、上記の(A)成分及び(C)成分以外の界面活性剤を用いてもよい。

液体洗浄剤中、(A)成分と(C)成分とを含む界面活性剤の合計の含有量は、液体洗浄剤の総量に対して、30質量%以上であり、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、上限値は80質量%以下が好ましい。界面活性剤の合計の含有量が、前記の下限值以上であると、本発明の効果が顕著に現れる。一方、前記の好ましい上限値以下であれば、特に低温での液体洗浄剤の粘度の増大が抑制される。

10

【0071】

(A)成分及び(C)成分以外の界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、通常、衣料用洗剤に用いられている従来公知のものが挙げられ、例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩又はアルケニルエーテル硫酸エステル塩、アルキル基を有するアルカンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩等が挙げられる。

【0072】

液体洗浄剤のpHは、必要に応じて、pH調整剤を添加することにより調整できる。

20

pH調整剤としては、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；p-トルエンスルホン酸、クエン酸等の有機酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカノールアミン等が挙げられ、外観安定性の面から、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカノールアミンが好ましい。pH調整剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0073】

本発明の液体洗浄剤は、25におけるpHが4~9であることが好ましく、pH6~9であることがより好ましい。pHが前記の好ましい範囲にあると、液体洗浄剤の保存安定性がより良好に維持される。

本発明において、液体洗浄剤のpHは、液体洗浄剤を25に調整し、pHメーター等により測定される値を示す。

30

【0074】

本発明の液体洗浄剤は、定法により、溶媒と、(A)成分と、(B)成分と、(C)成分と、必要に応じてその他の成分と、を混合することにより製造される。

【0075】

以上説明した本発明の液体洗浄剤においては、(a1)成分を含むノニオン界面活性剤(A)を用い、界面活性剤の合計の含有量が30質量%以上であることにより、皮脂汚れ等の油汚れに対する洗浄力が高く、汚れ部位に直接塗布したときの塗布洗浄力に優れる。

本発明の液体洗浄剤においては、界面活性剤を30質量%以上と多量に含有するため、自由水が少なく、また、(a1)成分を含む比較的弱い配向性のミセル内に(C)成分が取り込まれている、と考えられる。これにより、被洗物の洗浄の際、洗浄の初期段階で、迅速かつ有効に、被洗物に(C)成分が高吸着し得る。このため、部屋干し臭の発生を抑制する効果が高くなる。

40

加えて、ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニド及びこれらの酸塩からなる群より選ばれる1種以上(B)と、カチオン界面活性剤(C)と、を併有することで、部屋干し臭の発生を抑制する効果がより高まる。

また、(a1)成分を含有することで、界面活性剤濃度の高い、いわゆる濃縮タイプの組成でも、ゲル化を生じにくく、流動性が高い。(B)成分の含有量が0.01~1.5質量%であることで、沈殿を生じにくく、均一透明な外観が保たれやすい。さらに、(a1)成分/(B)成分で表される質量比が20~3000であることにより、部屋干し臭

50

の発生を抑制する効果が良好に発揮され、また、濃縮タイプの組成において (B) 成分が安定に配合されて外観安定性に優れる。

【実施例】

【0076】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、「%」は特に断りがない限り「質量%」を示す。実施例 4 ~ 7、9、14、23、28 は参考例である。

【0077】

各例の液体洗浄剤の組成を表 1 ~ 3 に示した。

本実施例において使用した原料は下記の通りである。

10

【0078】

・ (A) 成分：ノニオン界面活性剤

・ (a1) 成分：一般式 (a1) で表される化合物

a1-1：炭素数 12 の第 2 級アルコール及び炭素数 14 の第 2 級アルコールに、7 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの、商品名「ソフタノール 70」、株式会社日本触媒製。上記一般式 (a1) 中、 R^1 = 炭素数 12 の第 2 級アルキル基及び炭素数 14 の第 2 級のアルキル基、 $p = 7$ 、 $q = 0$ 。

【0079】

a1-2：炭素数 12 の第 2 級アルコール及び炭素数 14 の第 2 級アルコールに、9 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの、商品名「ソフタノール 90」、株式会社日本触媒製。上記一般式 (a1) 中、 R^1 = 炭素数 12 の第 2 級アルキル基及び炭素数 14 の第 2 級のアルキル基、 $p = 9$ 、 $q = 0$ 。

20

【0080】

a1-3：炭素数 12 の第 2 級アルコール及び炭素数 14 の第 2 級アルコールに、7 モル相当のエチレンオキシドと、2 モル相当のプロピレンオキシドと、を付加したもの。上記一般式 (a1) 中、 R^1 = 炭素数 12 の第 2 級アルキル基及び炭素数 14 の第 2 級のアルキル基、 $p = 7$ 、 $q = 2$ 。

[a1-3 の合成方法]

P & G 社製の「CO-1270」224.4 g と、30 質量% NaOH 水溶液 2.0 g と、を耐圧型反応容器内に仕込み、該反応容器内を窒素置換した。次いで、温度 100、圧力 2.0 kPa 以下で 30 分間脱水した後、温度を 160 まで昇温した。次いで、攪拌しつつ、エチレンオキシド (ガス状) 308 g を、吹き込み管を使って、反応温度が 180 を超えないように添加速度を調整しながら、アルコール液中に徐々に加えて反応させた。次いで、プロピレンオキシド 116 g を導入して更に反応させた。

30

次いで、温度 180、圧力 0.3 MPa 以下で 30 分間熟成した後、温度 180、圧力 6.0 kPa 以下で 10 分間、未反応のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとを留去した。次いで、温度を 100 以下まで冷却した後、反応物の 1 質量% 水溶液の pH が約 7 になるように、70 質量% p-トルエンスルホン酸を加えて中和し、a1-3 を得た。

【0081】

40

・ (a2) 成分：(a1) 成分以外のノニオン界面活性剤

a2-1：ヤシ脂肪酸メチル (質量比でラウリン酸メチル/ミリスチン酸メチル = 8/2 の混合物) に、アルコキシル化触媒を用いて、15 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの。上記一般式 (a2-1) 中、 R^2 = 炭素数 11 のアルキル基及び炭素数 13 のアルキル基、 $X = C(=O)-O$ 、 R^3 = メチル基、 $s = 15$ 、 $t = 0$ 、 $u = 0$ 。下記合成方法により合成されたもの。

[a2-1 の合成方法]

特開 2000-144179 号公報に記載の合成方法に準じて合成した。

組成が $2.5 MgO \cdot Al_2O_3 \cdot wH_2O$ である水酸化アルミナ・マグネシウム (キョーワード 300 (商品名)、協和化学工業株式会社製) を 600 で 1 時間、窒素雰囲気

50

気下で焼成して、焼成水酸化アルミナ・マグネシウム（未改質）触媒を得た。焼成水酸化アルミナ・マグネシウム（未改質）触媒 2.2 g と、0.5 N 水酸化カリウムエタノール溶液 2.9 mL と、ラウリン酸メチルエステル 280 g と、ミリスチン酸メチルエステル 70 g と、を 4 L オートクレーブに仕込み、触媒の改質を行った。次いで、オートクレーブ内を窒素で置換した後、温度を 180、圧力を 0.3 MPa に維持しつつ、エチレンオキシド 1052 g を導入し、攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 80 に冷却し、水 159 g と、濾過助剤として活性白土及び珪藻土をそれぞれ 5 g と、を添加して混合した後、触媒を濾別して a2 - 1 を得た。

【0082】

a2 - 2：天然アルコール（質量比で炭素数 12 アルコール / 炭素数 14 アルコール = 76 / 24）に、15 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの。上記一般式（a2 - 1）中、 R^2 = 炭素数 12 のアルキル基及び炭素数 14 のアルキル基、 $X = O$ 、 R^3 = 水素原子、 $s = 15$ 、 $t = 0$ 、 $u = 0$ 。下記合成方法により合成されたもの。

【a2 - 2 の合成方法】

P & G 社製の CO - 1214（商品名）861.2 g と、30 質量% NaOH 水溶液 2.0 g と、を耐圧型反応容器内に仕込み、該反応容器内を窒素置換した。次に、温度 100、圧力 2.0 kPa 以下で 30 分間脱水した後、温度を 160 まで昇温した。次いで、反応液を攪拌しながら、エチレンオキシド（ガス状）760.6 g を反応液中に徐々に加えた。この時、反応温度が 180 を超えないように添加速度を調節しながら、エチレンオキシドを吹き込み管で加えた。エチレンオキシドの添加終了後、温度 180、圧力 0.3 MPa 以下で 30 分間熟成した後、温度 180、圧力 6.0 kPa 以下で 10 分間、未反応のエチレンオキシドを留去した。次に、温度を 100 以下まで冷却した後、反応物の 1 質量% 水溶液の pH が約 7 になるように、70 質量% p - トルエンスルホン酸を加えて中和し、a2 - 2 を得た。

【0083】

a2 - 3：天然アルコール（質量比で炭素数 12 アルコール / 炭素数 14 アルコール = 7 / 3）に、8 モル相当のエチレンオキシド、2 モル相当のプロピレンオキシド、8 モル相当のエチレンオキシドの順にブロック付加させて得られたノニオン界面活性剤。上記一般式（a2 - 1）中、 R^2 = 炭素数 12 のアルキル基及び炭素数 14 のアルキル基、 $X = O$ 、 R^3 = 水素原子、 $s = 8$ 、 $t = 2$ 、 $u = 8$ 。

【0084】

・（B）成分：ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニド及びこれらの酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上

b - 1：ポリリジン、商品名「ポリリジン 25% 水溶液」、チッソ株式会社製。

b - 2：ポリヘキサメチレンピグアニド、商品名「プロキセル IB」、ロンザジャパン株式会社製。

【0085】

・（C）成分：カチオン界面活性剤

c - 1：アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、商品名「アーカード T - 800」、ライオン・アクゾ株式会社製。

c - 2：塩化ジデシルジメチルアンモニウム、商品名「アーカード 210」、ライオン・アクゾ株式会社製。

c - 3：椰子アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、商品名「アーカード CB - 50」、ライオン・アクゾ株式会社製。

【0086】

・他の成分

エタノール、商品名「特定アルコール 95 度合成」、日本アルコール販売株式会社製。

パラトルエンスルホン酸、協和発酵工業株式会社製。

安息香酸ナトリウム、東亜合成株式会社製。

モノエタノールアミン、株式会社日本触媒製。

ジブチルヒドロキシトルエン、商品名「SUMILZER BHT-R」、住友化学株式会社製。

脂肪酸 2 - エチルヘキシル、商品名「パステル 2 H - 0 8」、ライオン株式会社製。

水酸化ナトリウム (pH 調整剤)、鶴見曹達株式会社製。

塩酸 (pH 調整剤)、関東化学株式会社製。

香料：着香剤、特開 2 0 0 2 - 1 4 6 3 9 9 号公報の表 1 1 ~ 1 8 に記載の香料組成物 A。

水：イオン交換水。

【0087】

< 液体洗浄剤の調製 >

表 1 ~ 3 に示す組成 (配合成分、含有量 (質量%)) に従い、下記の製造方法により各例の液体洗浄剤をそれぞれ調製した。表に示す含有量は、配合成分の含有量 (純分換算量) を示す。表中、空欄は、その配合成分が配合されていないことを意味する。

表中、「(a 1) / (B) 質量比」は、(a 1) 成分 / (B) 成分で表される質量比、と同義であり、液体洗浄剤に含まれる (B) 成分の含有量 (質量%) に対する、(a 1) 成分の含有量 (質量%) の割合を意味する。

「(a 1) / (a 2) 質量比」は、(a 1) 成分 / (a 2) 成分で表される質量比、と同義であり、液体洗浄剤に含まれる (a 2) 成分の含有量 (質量%) に対する、(a 1) 成分の含有量 (質量%) の割合を意味する。

「(B) / (C) 質量比」は、(B) 成分 / (C) 成分で表される質量比、と同義であり、液体洗浄剤に含まれる (C) 成分の含有量 (質量%) に対する、(B) 成分の含有量 (質量%) の割合を意味する。

pH 調整剤の含有量を示す「適量」とは、液体洗浄剤の pH (25) を 7.0 に調整するために添加された量を示す。

水の含有量を示す「バランス」は、液体洗浄剤に含まれる全配合成分の合計の含有量 (質量%) が 100 質量% となるように加えられる残部を意味する。

【0088】

各例の液体洗浄剤に含まれる共通成分 (X) の組成 (配合成分、液体洗浄剤中の含有量) を以下に示す。共通成分 (X) の合計の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して 11.55 質量% である。

共通成分 (X) :

安息香酸ナトリウム 0.5 質量%、モノエタノールアミン 1 質量%、ジブチルヒドロキシトルエン 0.05 質量%、エタノール 7 質量%、脂肪酸 2 - エチルヘキシル 1.5 質量%、香料 0.5 質量%、パラトルエンスルホン酸 1 質量%。

【0089】

(実施例 1 ~ 28、比較例 1 ~ 7)

各例の液体洗浄剤を下記の手順で調製した。

500 mL ビーカーに、水とエタノールとを入れ、マグネットスターラー (MITAMURA KOGYO INC. 製) で十分に攪拌した。

次いで、(a 1) 成分と (a 2) 成分とを加え、その後、pH (25) が 7.0 になるように pH 調整剤 (水酸化ナトリウム又は塩酸) を添加した。

pH (25) を 7.0 に調整した後、(C) 成分を加えて攪拌した。

次いで、共通成分 (X) を加え、その後、全体量を 100 質量部として 95 質量部になるように水を入れ、十分に攪拌した。

次いで、(B) 成分を加え、さらに pH (25) が 7.0 になるように pH 調整剤 (水酸化ナトリウム又は塩酸) を添加し、全体量が 100 質量部になるように水を加えて、各例の液体洗浄剤をそれぞれ得た。

液体洗浄剤の pH (25) は、pH メーター (製品名: HM-30G、東亜ディーケーケー株式会社製) を用い、25 に調温した溶液に、前記 pH メーターの電極を入れ、2 分後の値を読み取ることにより測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

< 液体洗浄剤の評価 >

各例の液体洗浄剤について、以下に示す評価方法により「塗布洗浄力」、「部屋干し臭の発生を抑制する効果」及び「外観安定性」の評価をそれぞれ行った。その結果を表 1 ~ 3 に併記した。

【 0 0 9 1 】

[塗布洗浄力の評価]

1) 塗布洗浄試験

5 c m × 5 c m サイズの湿式人工汚染布 5 枚を用意し、液体洗浄剤 0 . 1 g を前記汚染布にそれぞれ塗布（液体洗浄剤 0 . 1 g / 汚染布 1 枚）し、5 分間放置した。

その後、T e r g - O - T o m e t e r (U N I T E D S T A T E S T E S T I N G 社製) に、前記の液体洗浄剤が塗布された汚染布 5 枚と、綿布片と、液体洗浄剤を塗布していない湿式人工汚染布と、水道水（25℃、硬度 3 ° D H）9 0 0 m L と、を入れて 1 0 分間攪拌した（浴比 3 0 倍、1 2 0 r p m；前記の液体洗浄剤を塗布していない湿式人工汚染布と綿布片との合計は 3 0 g）。

その後、二槽式洗濯機（三菱電機株式会社製、C W - C 3 0 A 1 型）に移し、1 分間脱水した後、流水で 1 分間すすぎ、次いで 1 分間脱水して風乾した。

2) 塗布洗浄力の評価

塗布洗浄試験前の湿式人工汚染布、塗布洗浄試験後の湿式人工汚染布、及び未汚れ布（湿式人工汚染がされていない布）について、それぞれ反射率を日本電色工業株式会社製の色差計（製品名 S E 2 0 0 型）で測定し、下式より洗浄率（%）を算出した。

洗浄率（%）=（塗布洗浄試験前の湿式人工汚染布の K / S - 塗布洗浄試験後の湿式人工汚染布の K / S）/（塗布洗浄試験前の湿式人工汚染布の K / S - 未汚れ布の K / S）× 1 0 0。

但し、K / S は、式：（1 - R / 1 0 0）² / （2 R / 1 0 0）で求められる値であり、R はそれぞれの布の反射率（%）である。

上記のようにして湿式人工汚染布 5 枚についてそれぞれ洗浄率（%）を算出し、その平均値を求めることにより、塗布洗浄力を評価した。この洗浄率の平均値が 7 0 % 以上を合格とした。

【 0 0 9 2 】

[部屋干し臭の発生を抑制する効果の評価]

ひどい皮脂汚れ等が付着した衣料は、洗濯後、湿度の高い室内で乾燥させたとき、菌に由来する異臭や悪臭が発生しやすい。本評価においては、前記の菌に由来する異臭や悪臭が発生しやすい現象をモデル化（実験室レベルで再現）した評価方法を用いた。

全自動電気洗濯機（H a i e r 社製、J W - Z 2 3 A）に、実家庭にて 1 週間使用されて汚れが付着した綿タオル約 1 0 0 g と、全部の布質量（前記綿タオル約 1 0 0 g を含む）が約 8 0 0 g となるように 1 0 日間着用した綿肌シャツと、液体洗浄剤 1 0 m L と、を入れ、標準コースで洗浄、すすぎ、脱水を順次行う洗浄操作を行った。かかる洗浄、すすぎ、脱水と、水量（低水位に設定、水量約 1 2 L）と、に関しては一切変更せず、前記全自動電気洗濯機の標準コース設定を使用した。

標準コースの洗浄操作が終了した後、綿タオル及び綿肌シャツ（被洗物）を、温度が 2 5℃、相対湿度が 8 5 % 以上の恒温恒湿室内で一昼夜乾燥した。

乾燥後の被洗物から発生する「イヤな臭い」を、官能により、下記に示す 6 段階の評価基準に従って評価した。当該評価は専門パネラー 5 人により行った。

評価基準

0 点：無臭。

1 点：やっと感知できる臭い。

2 点：何の臭いであるかが分かる臭い。

3 点：楽に感知できる臭い。

4 点：強い臭い。

5点：強烈な臭い。

前記6段階の評価基準による評価の結果を基に、専門パネラー5人の平均値を算出し、その平均値を求めることにより、部屋干し臭の発生を抑制する効果を評価した。この官能による評価の平均値が3点以下を合格とした。

尚、表3中、比較例1の評価結果を示す「-」は、比較例1の液体洗浄剤については、調製直後にゲル化したため、部屋干し臭の発生を抑制する効果の評価を行っていないことを意味する。

【0093】

[外観安定性の評価]

透明のガラス瓶（広口規格びん、P S - N O . 1 1 ）に、液体洗浄剤100mLを充填し、蓋を閉めて密封した。この状態で5 の恒温槽内に7日間静置して保存した。 10

かかる保存の後、液の外観を目視で観察し、下記評価基準に従って、液体洗浄剤の外観安定性を評価した。この評価結果が 、 を合格とした。

評価基準

：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められず、液の流動性がある。

：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められず、一部にゲル化が認められるが、室温下で3時間静置するとゲル化した部分は見られず、液全体が流動するようになる。

：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められるが、ガラス瓶を軽く振ると、その沈殿物質は消失（溶解）する。

×：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められ、ガラス瓶を軽く振ってもその沈殿物質は消失しない、又は、液体洗浄剤の製造直後にゲル化もしくは白濁した。 20

【0094】

【表 1】

配合成分／含有量（質量％）		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(A)成分	(a1)成分	20	10	25	40	45	50	20	20	30			20	20	40
	a1-2										20				
	a1-3											20			
	(a2)成分	30	40	25	10	5					30	30	30	30	20
	a2-2							30							
(B)成分	a2-3								30						
	b-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.1	0.2
	b-2												0.2	0.1	
(C)成分	c-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	c-2														
	c-3														
他の成分	共通成分	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
	pH調整剤														
	水														
合計（質量％）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤の合計の含有量（質量％）		52	52	52	52	52	52	52	52	32	52	52	52	52	62
評価	(a1)／(B) 質量比	100	50	125	200	225	250	100	100	150	100	100	100	100	200
	(a1)／(a2) 質量比	0.67	0.25	1.0	4.0	9.0	-	0.67	0.67	-	0.67	0.67	0.67	0.67	2.0
	(B)／(C) 質量比	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	塗布洗浄力（洗浄率（％））	82	85	81	79	77	75	80	79	71	83	83	81	80	88
部屋干し臭の発生を抑制する効果（平均値）		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
外観安定性		○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

【表 2】

配合成分／含有量（質量％）		実施例															
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		
(A) 成分	(a1) 成分	30	30	20	20	20	20	20	25	20	20	30	20	25	50		
	a1-2							20									
	a1-3																
	(a2) 成分	30	30	30	30	30	30	30	40	10	30	30	20	25	10		
	a2-2								10								
	a2-3																
(B) 成分	b-1	1.5	0.01	0.05	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	1.5	0.2	0.05	0.05		
	b-2																
(C) 成分	c-1	2	0.5	2	2			1	2	2	5	0.3	2	2	2		
	c-2					2		1									
	c-3						2										
他の成分	共通成分	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
	pH調整剤																
	水																
合計（質量％）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
界面活性剤の合計の含有量（質量％）		62	61	52	52	52	52	52	52	32	55	60	42	52	62		
(a1)／(B) 質量比		20	3000	400	40	100	100	100	125	200	200	20	100	500	1000		
(a1)／(a2) 質量比		1.0	1.0	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.50	2.0	0.67	1.0	1.0	1.0	5.0		
(B)／(C) 質量比		0.75	0.020	0.025	0.25	0.10	0.10	0.10	0.10	0.050	0.020	5.0	0.10	0.025	0.025		
評価	塗布洗浄力（洗浄率（％））	86	88	82	82	84	84	84	91	70	83	88	73	81	88		
	部屋干し臭の発生を抑制する効果（平均値）	0	3	2	0	1	1	0	1	2	2	0	1	2	2		
	外観安定性	○	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎		

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

【表 3】

配合成分／含有量（質量％）			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
(A) 成分	(a1) 成分	a1-1		5	20	5	20	25	35
		a1-2							
		a1-3							
	(a2) 成分	a2-1	50	30	30	30	30	30	30
		a2-2							
		a2-3							
(B) 成分	b-1	0. 2	0. 3	0. 2	0. 001		1. 5	0. 01	
	b-2								
(C) 成分	c-1	2	2		2	2	2	0. 5	
	c-2								
	c-3								
他の 成分	共通成分		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
	pH調整剤		適量						
	水		バランス						
合計（質量％）			100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤の合計の含有量(質量％)			52	37	50	37	52	57	66
(a1) ／ (B) 質量比			0	17	100	5000	－	17	3500
(a1) ／ (a2) 質量比			0	0. 17	0. 67	0. 17	0. 67	0. 83	1. 2
(B) ／ (C) 質量比			0. 10	0. 15	－	0. 00050	0	0. 75	0. 020
評価	塗布洗浄力(洗浄率（％）)		62	68	82	66	82	85	89
	部屋干し臭の発生を抑制する効果（平均値）		－	0	4	4	4	0	4
	外観安定性		×	△	○	◎	◎	△	◎

【 0 0 9 7 】

表 1 ～ 3 に示す評価結果から、本発明を適用した実施例 1 ～ 2 8 の液体洗浄剤は、塗布洗浄力に優れ、部屋干し臭の発生を抑制する効果が高く、かつ、外観安定性が良好であること、が確認できた。

フロントページの続き

- (72)発明者 森 圭輔
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 中川 未紗
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

審査官 緒形 友美

- (56)参考文献 特開2006-160822(JP,A)
特開2013-057026(JP,A)
特開2001-200300(JP,A)
国際公開第2011/052501(WO,A1)
国際公開第2009/069826(WO,A1)
特開2004-161940(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D	1/72
C11D	1/62
C11D	1/722
C11D	3/26
C11D	17/08