

(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
2023年10月19日(19.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/199913 A1

(51) 国際特許分類:

C11D 17/08 (2006.01) *C11D 3/10* (2006.01)
D06F 35/00 (2006.01) *C11D 3/30* (2006.01)
C11D 1/14 (2006.01) *D06L 1/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014695

(22) 国際出願日: 2023年4月11日(11.04.2023)

(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 2022-066043 2022年4月13日(13.04.2022) JP

(71) 出願人: 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: 季 侃(**JI Kan**); 〒6408580 和歌山県
和歌山市湊1334花王株式会社研究所
内 Wakayama (JP). 矢野 誠二(**YANO Seiji**);
〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334
花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 今
中 秀和(**IMANAKA Hidekazu**); 〒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(**FURUYA Satoshi**); 〒1020083
東京都千代田区麹町4-3-3新麹
町ビル4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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(54) **Title:** LIQUID CLEANING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 液体洗浄剤組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides: a liquid cleaning agent composition that has excellent liquid-color stability at a high temperature, excellent low temperature storage stability, and superior ability in preventing wrinkling and in cleaning sebum stains in textile products even when water having a high hardness is used; and a method that is for cleaning textile products and that has superior ability in preventing wrinkling and in cleaning sebum stains in textile products even when water having a high hardness is used. This liquid cleaning agent composition contains: (a) an anionic surfactant (hereinafter, referred to as component (a)) containing an internal olefin sulfonate (hereinafter, referred to as component (a1)) having 16-24 carbon atoms; (b1) an amine-based alkaline agent; (b2) a carbonate-based alkaline agent; and water. The contained amount of component (a1) in component (a) is 70-100 mass%. The liquid cleaning agent composition has a pH of 8.5-11.0 at 20°C.

(57) 要約: 高温時の液色安定性、及び低温保存安定性が良好であり、高い硬度の水を用いた場合でも、繊維製品に対する皮脂汚れ洗浄性としわ防止性に優れる、液体洗浄剤組成物、並びに、高い硬度の水を用いた場合でも、繊維製品に対する皮脂汚れ洗浄性としわ防止性に優れる、繊維製品の洗浄方法を提供する。(a)炭素数16以上24以下の内部オレフィンスルホン酸塩(以下、(a1)成分という)を含むアニオン界面活性剤(以下、(a)成分)、(b1)アミン系アルカリ剤、(b2)炭酸系アルカリ剤、及び水を含有し、(a)成分中の(a1)成分の含有量が、70質量%以上100質量%以下であり、20℃におけるpHが8.5以上11.0以下である、液体洗浄剤組成物。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：液体洗浄剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、液体洗浄剤組成物、及び繊維製品の洗浄方法に関する。

[0002] 背景技術

近年、消費者が繊維製品用液体洗浄剤組成物に求める性能は多様化しており、洗浄性能だけでなく、洗い上がりの性能（繊維製品に対する柔軟性やしわ防止性）を損なわないことも求められている。

[0003] 従来、陰イオン界面活性剤、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、更には二重結合をオレフィン鎖の末端ではなく内部に有する内部オレフィンを原料として得られる内部オレフィンスルホン酸塩、炭素数2～3のオキシアルキレン基を含むノニオン界面活性剤は、家庭用及び工業用の洗浄成分として広く用いられている。

[0004] 国際公開第2017/209117号には、下記（A）成分、（B）成分及び（C）成分を含有する繊維用洗浄剤組成物であって、（B）成分と（A）成分の質量比（B）／（A）が0以上1.0以下であり、該組成物が（B）成分を含む場合は、HLB10.5を超えるノニオン界面活性剤を含有し、（C）成分の含有量が20質量%以下であり、該組成物が硬度成分を含む水中での繊維の洗浄に用いる為の組成物である、繊維用洗浄剤組成物が開示されている。

（A）成分：炭素数17以上24以下の内部オレフィンスルホン酸塩

（B）成分：ノニオン界面活性剤

（C）成分：金属イオンキレート剤

[0005] 特開2021-134324号公報には、（A）内部オレフィンスルホン酸塩〔以下、（A）成分という〕を1質量%以上50質量%以下、（B）アルカノールアミン〔以下、（B）成分という〕を0.01質量%以上10質量%以下、（C）水酸基を有する有機溶剤〔以下、（C）成分という〕を0.1質量%以上40質量%以下、及び水を含む、（A）成分中の炭素数1

8の内部オレフィンスルホン酸塩〔以下、（A1）成分という〕の割合が80質量%以上であり、20℃におけるpHが6.0以上11.0以下である繊維製品用液体洗剤組成物を、袋状容器に収容してなる、繊維製品用液体洗剤物品が開示されている。

[0006] 発明の概要

界面活性剤として特定の炭素数の炭化水素基を有する内部オレフィンスルホン酸塩を用いた洗浄剤組成物は、繊維製品に対する洗浄性能だけでなく、洗い上がりの性能（繊維製品に対する柔軟性やしわ防止性）にも優れることが知られているが、この内部オレフィンスルホン酸塩を用いた洗浄剤組成物を、硬度の高い水を用いて繊維製品を洗浄した場合、洗浄性能と洗いあがりの性能を両立することが消費者の満足いくものではないことを本発明者は見出した。

[0007] 本発明は、高温時の液色安定性、及び低温保存安定性が良好であり、高い硬度の水を用いた場合でも、繊維製品に対する皮脂汚れ洗浄性としわ防止性に優れる、液体洗浄剤組成物、並びに、高い硬度の水を用いた場合でも、繊維製品に対する皮脂汚れ洗浄性としわ防止性に優れる、繊維製品の洗浄方法を提供する。

[0008] 本発明は、（a）炭素数16以上24以下の内部オレフィンスルホン酸塩（以下、（a1）成分という）を含むアニオン界面活性剤（以下、（a）成分）、（b1）アミン系アルカリ剤（以下、（b1）成分という）、（b2）炭酸系アルカリ剤（以下、（b2）成分という）、及び水を含有し、（a）成分中の（a1）成分の含有量が、70質量%以上100質量%以下であり、20℃におけるpHが8.5以上11.0以下である、液体洗浄剤組成物に関する。

[0009] また本発明は、（a）炭素数16以上24以下の内部オレフィンスルホン酸塩（以下、（a1）成分という）を含むアニオン界面活性剤（以下、（a）成分）、（b1）アミン系アルカリ剤（以下、（b1）成分という）、（b2）炭酸系アルカリ剤（以下、（b2）成分という）、及び水を含有し、

(a) 成分中の (a 1) 成分の含有量が 70 質量%以上 100 質量%以下であり、pH が 7.5 以上 10.5 以下である、洗浄液で、繊維製品を洗浄する、繊維製品の洗浄方法に関する。

[0010] 本発明によれば、高温時の液色安定性、及び低温保存安定性が良好であり、高い硬度の水を用いた場合でも、繊維製品に対する皮脂汚れ洗浄性としわ防止性に優れる、液体洗浄剤組成物、並びに、高い硬度の水を用いた場合でも、繊維製品に対する皮脂汚れ洗浄性としわ防止性に優れる、繊維製品の洗浄方法が提供される。

[0011] 発明を実施するための形態

[液体洗浄剤組成物]

本発明の液体洗浄剤組成物が、高温時の液色安定性、及び低温保存安定性が良好であり、繊維製品に対する皮脂汚れ洗浄性としわ防止性に優れる理由は必ずしも定かではないが以下のように推定される。

(a 1) 成分は、洗浄液中でミセル及びベシクルを形成し、ミセルが繊維製品に付着した皮脂汚れに作用し、またベシクルが繊維製品の表面を改質することで、皮脂汚れ洗浄性と仕上がり性を両立することができる。

しかしながら、洗浄液に高い硬度の水を用いた場合、(a 1) 成分は、水中に含まれる多量のカルシウムと結合することで、ベシクルが多く形成され、ミセルの形成が少なくなり、皮脂汚れ洗浄性が十分ではなくなる。

そこで本発明者らは、(a 1) 成分と、(b 1) 成分及び (b 2) 成分の特定のアルカリ剤を特定の質量比で併用する、本発明の液体洗浄剤組成物を見出した。

洗浄液に高い硬度の水を用いた場合、(a 1) 成分の多くはベシクルを形成し、皮脂汚れ洗浄性を悪化させる。また (a 1) 成分に皮脂汚れ洗浄性に効果的な他の界面活性剤を併用すると、皮脂汚れ洗浄性が良くなるが、(a 1) 成分のベシクル形成を大きく妨げるため、皮脂汚れ洗浄性とシワ防止性を両立できない。本発明の液体洗浄剤組成物では、(a 1) 成分、(b 1) 成分及び (b 2) 成分を用いて、(b 1) 成分及び (b 2) 成分の特定のアル

ルカリ剤は、(a 1) 成分のベシクル形成に影響しないため、繊維製品の表面改質を行うことができ、また (b 1) 成分及び (b 2) 成分の特定のアルカリ剤は、皮脂汚れに作用し、皮脂汚れ中の脂肪酸を中和して、それが界面活性剤として働くことで、皮脂汚れを洗浄することができ、皮脂汚れ洗浄性と仕上がり性を両立することができたものと推定される。

更に本発明の液体洗浄剤組成物は、(b 1) 成分のアルカリ剤と、(b 2) 成分のアルカリ剤を特定の質量比で併用することで、高温時の液色安定性、及び低温保存安定性を共に良好にすることができたものと推定される。

[0012] <(a) 成分>

本発明の (a) 成分は、炭素数 16 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩 ((a 1) 成分) を含むアニオン界面活性剤である。

炭素数 16 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩の炭素数は、スルホン酸塩が共有結合した内部オレフィンの炭素数を表す。炭素数 16 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩の炭素数は、繊維のシワ防止性の観点から、17 以上、好ましくは 18 以上、そして、皮脂汚れ洗浄性の観点から、24 以下、好ましくは 22 以下、より好ましくは 20 以下である。

[0013] 本発明の内部オレフィンスルホン酸塩は、原料として、炭素数 16 以上 24 以下の内部オレフィン (二重結合をオレフィン鎖の内部に有するオレフィン) をスルホン化、中和及び加水分解することにより得られるスルホン酸塩である。

かかる内部オレフィンには、二重結合の位置が炭素鎖の 1 位に存在する、いわゆるアルファオレフィン (以下、 α -オレフィンともいう。) を微量に含有するものも含まれる。また、内部オレフィンをスルホン化すると、定量的に β -サルトンが生成し、 β -サルトンの一部は、 γ -サルトン、オレフィンスルホン酸へと変化し、更にこれらは中和・加水分解工程においてヒドロキシアルカンスルホン酸塩と、オレフィンスルホン酸塩へと転換する (例えば、J. Am. Oil Chem. Soc. 69, 39(1992))。ここで、得られるヒドロキシアルカンスルホン酸塩のヒドロキシ基は、アルカン鎖の内部にあり、オレフ

インスルホン酸塩の二重結合はオレフィン鎖の内部にある。また、得られる生成物は、主にこれらの混合物であり、またその一部には、炭素鎖の末端にヒドロキシ基を有するヒドロキシアлкンスルホン酸塩、又は炭素鎖の末端に二重結合を有するオレフィンスルホン酸塩が微量に含まれる場合もある。

本明細書では、これらの各生成物及びそれらの混合物を総称して内部オレフィンスルホン酸塩（（a 1）成分）という。また、ヒドロキシアлкンスルホン酸塩を内部オレフィンスルホン酸塩のヒドロキシ体（以下、HASともいう。）、オレフィンスルホン酸塩を内部オレフィンスルホン酸塩のオレフィン体（以下、IOSともいう。）という。

なお、（a 1）成分中の化合物のHASとIOSの質量比は、高速液体クロマトグラフィー質量分析計（以下、HPLC-MSと省略）により測定できる。具体的には、（a 1）成分のHPLC-MSピーク面積から質量比を求めることができる。

[0014] 内部オレフィンスルホン酸塩の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属（1／2原子）塩、アンモニウム塩又は有機アンモニウム塩が挙げられる。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩が挙げられる。有機アンモニウム塩としては炭素数2以上6以下のアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。内部オレフィンスルホン酸塩の塩は、汎用性の観点から、好ましくはアルカリ金属塩であり、より好ましくはナトリウム塩、及びカリウム塩から選ばれる1種以上である。

[0015] （a 1）成分の内部オレフィンスルホン酸塩のスルホン酸基は、上記の製法から明らかなように、内部オレフィンスルホン酸塩の炭素鎖、すなわちオレフィン鎖又はアルカン鎖の内部に存在し、その一部に炭素鎖の末端にスルホン酸基が存在するものも微量に含まれる場合もある。

[0016] （a 1）成分中における、スルホン酸基が5位以上、好ましくは5位以上9位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量は、繊維のシワ防止性の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上、よ

り更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは35質量%以上、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。

[0017] (a1) 成分中における、スルホン酸基が2位以上4位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩〔以下(10-1S)という場合がある〕の含有量と、スルホン酸基が5位以上、好ましくは5位以上9位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩〔以下(10-2S)という場合がある〕の含有量との質量比である(10-1S)/(10-2S)は、繊維のシワ防止性の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは1.4以上、そして、好ましくは10以下、より好ましくは6以下、更に好ましくは5以下、より更に好ましくは3以下、より更に好ましくは2以下、より更に好ましくは1.8以下である。

[0018] 尚、(a1) 成分中における、スルホン酸基の位置の異なる各化合物の含有量は、HPLC-MSにより実施例記載の方法で測定できる。本明細書におけるスルホン酸基の位置の異なる各化合物の含有量は、(a1) 成分の全HAS体における、スルホン酸基が各位置にある化合物のHPLC-MSピーク面積に基づく質量比として求めるものとする。

[0019] (a1) 成分中における、スルホン酸基が1位に存在するオレフィンスルホン酸塩の含有量は、洗浄に用いる水の温度が0℃以上15℃以下の低温であっても、繊維に良好なシワ防止性を付与できる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下、そして、生産コストの低減、及び生産性向上の観点から、好ましくは0.01質量%以上である。

これらの化合物のスルホン酸基の位置は、オレフィン鎖又はアルカン鎖における位置である。

[0020] 前記の内部オレフィンスルホン酸塩は、ヒドロキシ体とオレフィン体の混

合物であることが出来る。(a 1) 成分中の内部オレフィンスルホン酸塩のオレフィン体の含有量と内部オレフィンスルホン酸塩のヒドロキシ体の含有量との質量比(オレフィン体/ヒドロキシ体)は、0/100以上、更に5/95以上、更に10/90以上、そして、50/50以下、更に40/60以下、更に30/70以下、更に25/75以下、更に20/80以下であることが出来る。

[0021] (a 1) 成分中における内部オレフィンスルホン酸塩のヒドロキシ体の含有量と内部オレフィンスルホン酸塩のオレフィン体の含有量との質量比は、HPLC-MSにより実施例記載の方法で測定することができる。

[0022] (a 1) 成分は、原料である炭素数16以上24以下の内部オレフィンをスルホン化、中和及び加水分解することにより製造することができる。スルホン化反応は、内部オレフィン1モルに対し三酸化硫黄ガスを1.0~1.2モル反応させることにより行うことができる。反応温度は、20~40℃で行うことができる。

中和は、スルホン酸基の理論値に対し1.0~1.5モル倍量の水酸化ナトリウム、アンモニア、2-アミノエタノール等のアルカリ水溶液を反応させることにより行なわれる。加水分解反応は、水の存在下、90~200℃で30分~3時間反応を行えばよい。これらの反応は、連続して行うことができる。また反応終了後は、抽出、洗浄等により精製することができる。

なお、内部オレフィンスルホン酸塩(a 1)を製造するにあたり、炭素数16以上24以下に分布を有する原料内部オレフィンを用いてスルホン化、中和、加水分解の処理を行ってもよく、単一の炭素数を有する原料内部オレフィンを用いてスルホン化、中和、加水分解の処理を行ってもよく、また必要に応じて予め製造した異なる炭素数を有する複数種の内部オレフィンスルホン酸塩を混合してもよい。

[0023] 本発明において内部オレフィンとは、上記の如く、二重結合をオレフィン鎖の内部に有するオレフィンをいう。(a 1) 成分の原料である内部オレフィンの炭素数は、16以上24以下である。(a 1) 成分の原料に使用され

る内部オレフィンとは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0024] (a) 成分として (a 1) 成分以外のアニオン界面活性剤は、例えば、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エーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、(a 1) 成分以外のオレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩、N-アシルアミノ酸、リン酸モノ又はジエステル、及びスルホコハク酸エステルから選ばれる1種以上が挙げられる。アルキルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩が挙げられる。

アニオン界面活性剤のアルキル基又はアルケニル基は、例えば、炭素数8以上22以下である。アニオン界面活性剤のオキシエチレン基の平均付加モル数は、例えば、0以上10以下である。

これらアニオン界面活性剤のアニオン性基の対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；炭素数2又は3のアルカノール基を1～3個有するアルカノールアミン（例えば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、トリイソプロパノールアミン等）が挙げられる。

これらアニオン界面活性剤は、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0025] < (b 1) 成分 >

(b 1) 成分は、アミン系アルカリ剤である。

(b 1) 成分のアミン系アルカリ剤としては、例えばアルカノールアミン、及びアミノ酸から選ばれる1種以上が挙げられる。

[0026] アルカノールアミンとしては、好ましくは1級以上3級以下のモノアミン化合物であって、窒素原子に結合する炭素数2以上4以下のヒドロキシアルキル基を1つ以上3つ以下有するアミン化合物が挙げられる。アルカノール

アミンがヒドロキシアルキル基以外の基を有する場合、そのような基としては、有機基、例えば、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、好ましくはメチル基が挙げられる。

[0027] アルカノールアミンは、具体的にはモノエタールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、及びN-エチルエタノールアミンから選ばれる 1 種以上を挙げることができる。

[0028] アミノ酸としては、中性アミノ酸、及び塩基性アミノ酸から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

中性アミノ酸としては、グリシン、サルコシン、L-セリン、 β -アラニン、アミノ酪酸等が挙げられる。

塩基性アミノ酸としては、アルギニン、リジン等が挙げられる。

[0029] (b 1) 成分は、皮脂汚れ洗浄性、低温安定性の観点から、好ましくは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、グリシン、アルギニン、及びトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンから選ばれる 1 種以上であり、より好ましくは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、及びグリシンから選ばれる 1 種以上であり、更に好ましくはモノエタノールアミン、及びグリシンから選ばれる 1 種以上であり、より更に好ましくはモノエタノールアミンである。

[0030] (b 1) 成分は、(a) 成分、例えば、(a 1) 成分の内部オレフィンスルホン酸塩の対イオンとして、組成物に配合されてもよい。また、(b 1) 成分は、組成物の pH によりアンモニウムイオンとして組成物中に存在することもある。本発明においては、そのようなアンモニウムイオンの形態の化合物も、(b 1) 成分とする。

[0031] <(b 2) 成分>

本発明の (b 2) 成分は、炭酸系アルカリ剤である。

(b 2) 成分の炭酸系アルカリ剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウ

ム、セスキ炭酸ナトリウム、セスキ炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸水素カリウムから選ばれる１種以上が挙げられ、製造コストの観点から、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸水素カリウムから選ばれる１種以上が好ましく、高温時の液色安定性、及び溶解性の観点から、炭酸カリウム、及び炭酸水素カリウムから選ばれる１種以上がより好ましい。

[0032] ＜組成等＞

本発明の液体洗浄剤組成物は、（a）成分を、繊維のシワ防止性と皮脂汚れ洗浄性の観点から、好ましくは５質量％以上、より好ましくは８質量％以上、更に好ましくは１２質量％以上、そして、高温時の液色安定性の観点から、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３０質量％以下、より更に好ましくは２０質量％以下、より更に好ましくは１８質量％以下含有する。

なお本発明の液体洗浄剤組成物において、（a）成分（（a１）成分も含む）の質量に関する規定は、ナトリウム塩に換算した値を用いるものとする。

[0033] 本発明の液体洗浄剤組成物において、（a）成分中の（a１）成分の含有量は、繊維のシワ防止性の観点から、７０質量％以上、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、そして、１００質量％以下であり、１００質量％であってよい。

[0034] 本発明の液体洗浄剤組成物は、（a１）成分を、繊維のシワ防止性と製品の安定性の観点から、好ましくは５質量％以上、より好ましくは８質量％以上、更に好ましくは１２質量％以上、そして、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３０質量％以下、より更に好ましくは２０質量％以下、より更に好ましくは１８質量％以下含有する。

[0035] 本発明の液体洗浄剤組成物は、（b１）成分を、低温安定性と皮脂汚れ洗浄性の観点から、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは０．６５質量％以上、更に好ましくは０．８質量％以上、そして、高温時の液色安定性

の観点から、好ましくは2.8質量%以下、より好ましくは2.5質量%以下、更に好ましくは1.9質量%以下、より更に好ましくは1.5質量%以下含有する。

[0036] 本発明の液体洗浄剤組成物は、(b2)成分を、皮脂汚れ洗浄性と高温時の液色安定性の観点から、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.1質量%以上、そして、低温安定性の観点から、好ましくは4.2質量%以下、より好ましくは3.4質量%以下、更に好ましくは2.5質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下含有する。

[0037] 本発明の液体洗浄剤組成物において、(b2)成分の含有量と(b1)成分及び(b2)成分の合計含有量との質量比 $(b2) / [(b1) + (b2)]$ は、皮脂汚れ洗浄性と高温時の液色安定性の観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.17以上、更に好ましくは0.37以上、より更に好ましくは0.4以上、そして、皮脂汚れ洗浄性と低温安定性の観点から、好ましくは0.83以下、より好ましくは0.75以下、更に好ましくは0.65以下である。

[0038] 本発明の液体洗浄剤組成物において、(b1)成分及び(b2)成分の合計含有量と(a)成分の含有量との質量比 $[(b1) + (b2)] / (a)$ は、皮脂汚れ洗浄性の観点から、好ましくは0.13以上、より好ましくは0.15以上、更に好ましくは0.18以上、そして、皮脂汚れ洗浄性と高温時の液色安定性と繊維のシワ防止性と低温安定性の観点から、好ましくは0.65以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.35以下である。

[0039] 本発明の液体洗浄剤組成物において、(b1)成分及び(b2)成分の合計含有量と(a1)成分の含有量との質量比 $[(b1) + (b2)] / (a1)$ は、皮脂汚れ洗浄性の観点から、好ましくは0.13以上、より好ましくは0.15以上、更に好ましくは0.18以上、そして、皮脂汚れ洗浄性と高温時の液色安定性と繊維のシワ防止性と低温安定性の観点から、好まし

くは0.65以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.35以下である。

[0040] 本発明の液体洗浄剤組成物は、低温安定性と粘度調整の観点から、(c)成分として、重量平均分子量が100以上100000以下のポリアルキレングリコールを含有することができる。

(c)成分としては、ポリエチレングリコール、及びポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上が挙げられる。

(c)成分の重量平均分子量は、100以上、好ましくは500以上、そして、10000以下、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下である。

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スチレンを標準物質として求めた値である。

[0041] 本発明の液体洗浄剤組成物は、(c)成分を、低温安定性と粘度調整、繊維のシワ防止性を妨げない観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.15質量%以上、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下含有する。

[0042] 本発明の液体洗浄剤組成物は、(d)成分として、香料組成物を含有することができる。本発明の液体洗浄剤組成物は、その配合が繊維製品用洗浄剤製品に用いられている各種香料化合物からなる香料組成物を含有することが好ましい。香料組成物を構成する香料化合物としては、例えば特開2017-214676号公報記載の香料化合物が挙げられる。香料組成物は、液体洗浄剤組成物に、マイクロカプセル粒子に包含された形態で配合してもよいし、外香料（非マイクロカプセル）の形態で配合してもよい。マイクロカプセルは、機能性成分である香料組成物をカプセル化したものである。例えば、マイクロカプセルの外殻（壁材）に樹脂を用いて、公知の方法により香料組成物が封入される。

[0043] 本発明の液体洗浄剤組成物は、水含有する。水は脱イオン水（イオン交

換水とも言う場合もある) や、次亜塩素酸ソーダをイオン交換水に対して 1 mg/kg 以上 5 mg/kg 以下添加した水を使用することが出来る。また、水道水も使用できる。

[0044] 本発明の液体洗浄剤組成物は、水を、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 60 質量%以上、更に好ましくは 70 質量%以上、そして、好ましくは 95 質量%以下、より好ましくは 90 質量%以下、更に好ましくは 85 質量%以下含有する。

[0045] 本発明の液体洗浄剤組成物は、繊維製品の処理に用いられる一般的な組成物に添加される成分を含有することができ、例えば有機溶剤、pH調整剤、防腐剤、顔料、キレート剤、ハイドロトロブ剤等(但し、(a)成分、(b1)成分、(b2)成分、(c)成分、(d)成分に該当するものは除く)を含有することができる。

[0046] 本発明の液体洗浄剤組成物の 20℃における pH は、皮脂汚れ洗浄性、高温時の液色安定性の観点から、8.5 以上、好ましくは 8.7 以上、より好ましくは 9.0 以上、そして、11.0 以下、好ましくは 10.5 以下、より好ましくは 10.0 以下である。pH は、下記に記載の pH の測定法に従って測定する。このような pH に調整するには、通常硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、乳酸等の酸と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、(b1)成分、(b2)成分等のアルカリ剤を用いることができる。

<pH の測定法>

pH メーター (H O R I B A 製 pH / イオンメーター F - 2 3) に pH 測定用複合電極 (H O R I B A 製 ガラス摺り合わせスリーブ型) を接続し、電源を投入する。pH 電極内部液としては、飽和塩化カリウム水溶液 (3.33 モル/L) を使用する。次に、pH 4.01 標準液 (フタル酸塩標準液)、pH 6.86 (中性リン酸塩標準液)、pH 9.18 標準液 (ホウ酸塩標準液) をそれぞれ 100 mL ビーカーに充填し、20℃の恒温槽に 30 分間浸漬する。恒温に調整された標準液に pH 測定用電極を 3 分間浸し、pH 6.86 → pH 9.18 → pH 4.01 の順に校正操作を行う。測定対象とな

るサンプルを20℃に調整し、前記のpHメーターの電極をサンプルに浸漬し、1分後のpHを測定する。

[0047] 本発明の液体洗浄剤組成物の20℃における粘度は、取り扱いの容易さの観点から、好ましくは10mPa・s以上、より好ましくは30mPa・s以上、更に好ましくは50mPa・s以上、そして、好ましくは400mPa・s以下、より好ましくは300mPa・s以下、更に好ましくは200mPa・s以下である。なお、これらの粘度は、B型粘度計（（株）東京計器製、VISCOMETER MODEL DVM-B）を用い、ローターNo. 3又は4、回転数60r/min、測定時間60秒で測定されたものである。ローターはサンプルの粘度に適したものが選択されるが、測定可能な粘度領域が重なる場合であって、異なった数値が得られた場合は、No. 3の数値を採用するものとする。

[0048] 本発明の液体洗浄剤組成物は、繊維製品の洗浄用として好適に用いることができる。

本発明の液体洗浄剤組成物で洗浄する繊維は、疎水性繊維、親水性繊維のいずれでも良い。疎水性繊維としては、例えば、タンパク質系繊維（牛乳タンパクガゼイン繊維、プロミックスなど）、ポリアミド系繊維（ナイロンなど）、ポリエステル系繊維（ポリエステルなど）、ポリアクリロニトリル系繊維（アクリルなど）、ポリビニルアルコール系繊維（ビニロンなど）、ポリ塩化ビニル系繊維（ポリ塩化ビニルなど）、ポリ塩化ビニリデン系繊維（ビニリデンなど）、ポリオレフィン系繊維（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリウレタン系繊維（ポリウレタンなど）、ポリ塩化ビニル／ポリビニルアルコール共重合系繊維（ポリクレラールなど）、ポリアルキレンパラオキシベンゾエート系繊維（ベンゾエートなど）、ポリフルオロエチレン系繊維（ポリテトラフルオロエチレンなど）、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリコンカーバイト繊維、岩石繊維（ロックファイバー）、鈹滓繊維（スラッグファイバー）、金属繊維（金糸、銀糸、スチール繊維）等が例示される。親水性繊維としては、例えば、種子毛繊維（綿、もめん、カ

ポックなど)、靱皮繊維(麻、亜麻、苧麻、大麻、黄麻など)、葉脈繊維(マニラ麻、サイザル麻など)、やし繊維、いぐさ、わら、獣毛繊維(羊毛、モヘア、カシミア、らくだ毛、アルパカ、ビキユナ、アンゴラなど)、絹繊維(家蚕絹、野蚕絹)、羽毛、セルロース系繊維(レーヨン、ポリノジック、キュプラ、アセテートなど)等が例示される。

本発明の液体洗浄剤組成物で洗浄した後の繊維の仕上がり性が、より実感しやすい観点から、繊維は木綿繊維を含む繊維であることが好ましい。繊維中の木綿繊維の含有量は、繊維の仕上がり性の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは40質量%以上、より更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下であり、100質量%であってよい。

[0049] 本発明において繊維製品とは、前記の疎水性繊維や親水性繊維を用いた織物、編物、不織布等の布帛及びそれを用いて得られたアンダーシャツ、Tシャツ、Yシャツ、ブラウス、スラックス、帽子、ハンカチ、タオル、ニット、靴下、下着、タイツ等の製品を意味する。

[0050] 本発明の液体洗剤組成物は、硬度成分を含む水中での繊維製品の洗浄に適している。前記の「硬度成分を含む水中での繊維製品の洗浄に適している。」とは、本発明の液体洗浄剤組成物を用いて硬度成分を含む水中で繊維製品を洗浄した場合でも、繊維製品のしわを低減して見た目がきれいに仕上がり、且つ繊維製品に付着した皮脂汚れを洗浄できることを意味する。

[0051] 洗浄に使用する硬度成分を含有する水において、水の硬度は、皮脂汚れ洗浄性と繊維のシワ防止性の観点から、ドイツ硬度で、好ましくは8° dH以上、より好ましくは8.5° dH以上、更に好ましくは9° dH以上、そして、好ましくは20° dH以下、より好ましくは17° dH以下、更に好ましくは15° dH以下である。

ここで、本明細書におけるドイツ硬度(° dH)とは、水中におけるカルシウム及びマグネシウムの濃度を、 CaCO_3 換算濃度で 1 mg/L (ppm

) = 約 0.056°dH ($1^{\circ} \text{dH} = 17.8 \text{ ppm}$) で表したものを指す。

このドイツ硬度のためのカルシウム及びマグネシウムの濃度は、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩を使用したキレート滴定法で求められる。

本明細書における水のドイツ硬度の具体的な測定方法を下記に示す。

<水のドイツ硬度の測定方法>

[試薬]

・ 0.01 mol/l EDTA・2Na 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの 0.01 mol/l 水溶液（滴定用溶液、 0.01 M EDTA-2Na、シグマアルドリッチ（SIGMA-ALDRICH）社製）

・ Universal BT 指示薬（製品名：Universal BT、（株）同仁化学研究所製）

・ 硬度測定用アンモニア緩衝液（塩化アンモニウム 67.5 g を 28 w/v % アンモニア水 570 ml に溶解し、イオン交換水で全量を 1000 ml とした溶液）

[硬度の測定]

（１）試料となる水 20 ml をホールピペットでコニカルビーカーに採取する。

（２）硬度測定用アンモニア緩衝液 2 ml 添加する。

（３）Universal BT 指示薬を 0.5 ml 添加する。添加後の溶液が赤紫色であることを確認する。

（４）コニカルビーカーをよく振り混ぜながら、ビュレットから 0.01 mol/l EDTA・2Na 溶液を滴下し、試料となる水が青色に変色した時点を滴定の終点とする。

（５）全硬度は下記の算出式で求める。

$$\text{硬度} (^{\circ} \text{dH}) = T \times 0.01 \times F \times 56.0774 \times 100 / A$$

T : 0.01 mol/l EDTA・2Na 溶液の滴定量 (mL)

A : サンプル容量 (20 mL 、試料となる水の容量)

F : 0.01 mol/l EDTA・2Na 溶液のファクター

[0052] [繊維製品の洗浄方法]

本発明は、(a)炭素数16以上24以下の内部オレフィンスルホン酸塩(以下、(a1)成分という)を含むアニオン界面活性剤(以下、(a)成分)、(b1)アミン系アルカリ剤(以下、(b1)成分という)、(b2)炭酸系アルカリ剤(以下、(b2)成分という)、及び水を含有し、(a)成分中の(a1)成分の含有量が70質量%以上100質量%以下であり、pHが7.5以上10.5以下である、洗浄液で、繊維製品を洗浄する、繊維製品の洗浄方法を提供する。

[0053] 本発明の繊維製品の洗浄方法において、前記洗浄液は、前記本発明の液体洗浄剤組成物と水を混合して得られたものであることが好ましい。

前記洗浄液は、更に(c)成分を含有することができる。また前記洗浄液は、更に(d)成分を含有することができる。(a)成分、(a1)成分、(b1)成分、(b2)成分、(c)成分、(d)成分は、本発明の液体洗浄剤組成物で記載した態様と同じである。

本発明の繊維製品の洗浄方法は、本発明の液体洗浄剤組成物で記載した態様を適宜適用することができる。

[0054] 前記洗浄液において、本発明の液体洗浄剤組成物と混合する水の硬度は、繊維製品のシワ防止性と皮脂汚れ洗浄性の観点から、ドイツ硬度で、好ましくは8° dH以上、より好ましくは8.5° dH以上、更に好ましくは9° dH以上、そして、好ましくは20° dH以下、より好ましくは17° dH以下、更に好ましくは15° dH以下である。

また、前記洗浄液は、硬度が前記範囲であってよい。

これら本発明の繊維製品の洗浄方法において、洗浄液の硬度は、前記の「水のドイツ硬度の測定方法」を用いて算出した値である。また、洗浄液の硬度は、本発明の液体洗浄剤組成物で説明した硬度成分を含む水の硬度の好ましい範囲から選択できる。洗浄液の硬度の測定法も前記水の硬度と同様に測定できる。また、洗浄方法に用いる水、例えば洗浄液の調製に用いる水、す

すぎに用いる水などの水の硬度も、本発明の液体洗浄剤組成物で説明した硬度成分を含む水の硬度の好ましい範囲から選択できる。水の硬度の測定法も前記水の硬度と同様に測定できる。

[0055] 前記洗浄液中の（a）成分の含有量は、好ましくは50 ppm以上、より好ましくは80 ppm以上、更に好ましくは120 ppm以上、そして、好ましくは1500 ppm以下、より好ましくは1200 ppm以下、更に好ましくは900 ppm以下である。

[0056] 前記洗浄液中の（a1）成分の含有量は、好ましくは50 ppm以上、より好ましくは80 ppm以上、更に好ましくは120 ppm以上、そして、好ましくは1500 ppm以下、より好ましくは1200 ppm以下、更に好ましくは900 ppm以下である。

[0057] 前記洗浄液中の（b1）成分の含有量は、好ましくは3 ppm以上、より好ましくは5 ppm以上、更に好ましくは8 ppm以上、そして、好ましくは84 ppm以下、より好ましくは75 ppm以下、更に好ましくは57 ppm以下である。

[0058] 前記洗浄液中の（b2）成分の含有量は、好ましくは3 ppm以上、より好ましくは5 ppm以上、更に好ましくは11 ppm以上、そして、好ましくは126 ppm以下、より好ましくは102 ppm以下、更に好ましくは75 ppm以下である。

[0059] 前記洗浄液において、（a）成分中の（a1）成分の含有量、（b2）成分の含有量と（b1）成分及び（b2）成分の合計含有量との質量比（b2）／〔（b1）＋（b2）〕、（b1）成分及び（b2）成分の合計含有量と（a）成分の含有量との質量比〔（b1）＋（b2）〕／（a）、（b1）成分及び（b2）成分の合計含有量と（a1）成分の含有量との質量比〔（b1）＋（b2）〕／（a1）は、それぞれ、本発明の液体洗浄剤組成物と同様の範囲であることが好ましい。

[0060] 前記洗浄液が（c）成分を含有する場合、前記洗浄液中の（c）成分の含有量は、好ましくは0.5 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に

好ましくは1.5 ppm以上、そして、好ましくは300 ppm以下、より好ましくは150 ppm以下、更に好ましくは30 ppm以下である。

[0061] 洗浄液の温度は、繊維製品に付着した汚れの洗浄性がより向上できる観点から、好ましくは0℃以上、より好ましくは3℃以上、更に好ましくは5℃以上、そして、繊維製品を構成する繊維自身に含まれる油剤を落としすぎず、繊維製品をより柔らかくシワを少なく仕上げる事が出来る観点から、好ましくは40℃以下、より好ましくは35℃以下である。

[0062] 洗浄液の20℃におけるpHは、皮脂汚れ洗浄性の観点から、7.5以上、好ましくは7.8以上、より好ましくは8.0以上、そして、繊維のダメージを防止し仕上がり性を損なわない観点から、10.5以下、好ましくは10.0以下、より好ましくは9.5以下である。洗浄液のpHの測定法は前記液体洗浄剤組成物のpHと同様に測定できる。

[0063] 近年、洗濯機が大型化し、衣料の質量(kg)と洗浄液の水量(リットル)の比で表される浴比の値、すなわち洗浄液の水量(リットル)／衣料の質量(kg) (以下、この比を浴比とする場合もある)の値が小さくなる傾向にある。家庭用洗濯機を用いた場合に浴比が小さくなると、洗浄時の攪拌により繊維製品同士の擦れが大きくなり、繊維製品の仕上がり性が損なわれる場合がある。本発明の繊維製品の洗浄方法は、浴比が小さい洗浄条件下でも、繊維製品を柔らかく見た目をきれいに仕上げる事ができる。浴比は、繊維製品がより柔らかくきれいに仕上がる観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、より更に好ましくは5以上、そして、洗浄力を維持する観点から、好ましくは45以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下、より更に好ましくは20以下である。

[0064] 本発明の繊維製品の洗浄方法において、洗浄時間は、皮脂汚れ洗浄性、繊維のシワ防止性の観点から、好ましくは1分以上、より好ましくは2分以上、更に好ましくは3分以上、繊維製品をより柔らかく仕上げる事ができる観点から、好ましくは1時間以下、より好ましくは30分以下、更に好ましくは20分以下、より更に好ましくは15分以下である。

[0065] 本発明の繊維製品の洗浄方法は、ローラー等で繊維を送りながら、精錬に使用する液に浸漬する方法、回転式洗浄方法に適している。回転式洗浄方法とは、回転機器に固定されていない繊維製品が洗浄液と共に、回転軸の周りに回転する洗浄方法を意味する。回転式洗浄方法は回転式洗濯機により実施できる。従って、本発明では、繊維製品がよりきれいに仕上げる点で、繊維製品の洗浄を、回転式洗濯機を用いて行うことが好ましい。回転式の洗濯機としては、具体的には、ドラム式洗濯機、パルセータ式洗濯機又はアジテータ式洗濯機が挙げられる。これらの回転式洗濯機は、それぞれ、家庭用として市販されているものを使用することができる。

[0066] 実施例

<配合成分>

実施例及び比較例では、以下の成分を用いた。

〔（a）成分〕

・ a-1：炭素数18の内部オレフィンスルホン酸ナトリウム塩、（a1）成分

a-1中のオレフィン体（オレフィンスルホン酸ナトリウム）／ヒドロキシ体（ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム）の質量比は16／84である。HAS体のスルホン酸基の位置分布の質量比は以下の通りである。

1位／2位／3位／4位／5位／6～9位＝1.5／22.1／17.2／21.8／13.5／23.9（質量比）

また、（10-1S）／（10-2S）＝1.6（質量比）である。

[0067] a-1の内部オレフィンスルホン酸塩中に含まれるHAS体のスルホン酸基の位置分布及びオレフィン体とヒドロキシ体（HAS体）の質量比率は、高速液体クロマトグラフ質量分析計により測定した。なお、二重結合が6位以上に存在する内部オレフィンスルホン酸塩は、ピークが重なり明確に分画出来なかった。測定に使用した装置及び分析条件は次の通りである。

〔測定機器〕

LC装置：「LC-20ASXR」（（株）島津製作所製）

LC-MS装置：「LCMS-2020」（（株）島津製作所製）

カラム：ODS Hyper sil（長さ：250mm、内径：4.6mm、
粒子径：3 μ m、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）検出器：
ESI（-）、 m/z = 349.15（C18）、321.10（C16）、
293.05（C14）

〔溶媒〕

溶媒A：10mM酢酸アンモニウム水溶液

溶媒B：10mM酢酸アンモニウム添加、アセトニトリル／水＝95／5溶
液

〔溶出条件〕

・グラジエント：溶媒A 60%溶媒B 40%（0～15分）→溶媒A 30%
溶媒B 70%（15.1～20分）→溶媒A 60%溶媒B 40%（20.1
～30分）

・流速：0.5ml/min

・カラム温度：40℃

・インジェクション量：5 μ l

[0068] ・a-2：ラウリル硫酸ナトリウム、「Sodium Dodecyl S
ulfate」、東京化成工業（株）製

・a-3：ポリオキシエチレン（2）アルキルエーテル硫酸ナトリウム、ア
ルキル基はラウリル基とミリスチル基の混合アルキル基（質量比（ラウリル
基／ミリスチル基）＝72／28）、カッコ内はオキシエチレン基の平均付
加モル数、「エマール 270J」、花王（株）製

・a-4：アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、「ネオペレックス G
-25」、花王（株）製、純度25%

[0069] 〔（b1）成分〕

・b1-1：モノエタノールアミン

・b1-2：ジエタノールアミン、富士フイルム和光純薬（株）製

・b1-3：トリエタノールアミン、富士フイルム和光純薬（株）製

- ・ b 1 - 4 : グリシン、富士フィルム和光純薬（株）製

[0070] [(b 2) 成分]

- ・ b 2 - 1 : 炭酸水素カリウム、富士フィルム和光純薬（株）製
- ・ b 2 - 2 : 炭酸水素ナトリウム、富士フィルム和光純薬（株）製
- ・ b 2 - 3 : 炭酸カリウム、富士フィルム和光純薬（株）製

[0071] [(c) 成分]

- ・ c - 1 : ポリプロピレングリコール、重量平均分子量 1 0 0 0、A G C （株）製

[(d) 成分]

- ・ d - 1 : 香料組成物

[水]

イオン交換水

[0072] <液体洗浄剤組成物の調製>

上記の配合成分を用いて下記の方法で表 1 ～ 2 に示す液体洗浄剤組成物を調製した。

2 0 0 m L 容量のガラス製ビーカーに長さ 5 c m のテフロン（登録商標）製スターラーピースを投入し質量を測定した。次にイオン交換水 2 0 g と（ a 1 ）成分、（ a ）成分、（ b 1 ）成分、（ b 2 ）成分、（ c ）成分、（ d ）成分を投入し、1 0 0 r / m i n で攪拌しながら、組成物の p H が表 1、2 に記載の値になるように水酸化カリウムもしくは塩酸を加え、全量が 1 0 0 0 g になるようにイオン交換水を追加した。1 0 0 r / m i n で 1 5 分攪拌して、液体洗浄剤組成物を調製した。なお表 1、2 中の配合成分の質量％は、全て有効分に基づく数値である。

[0073] <高温時の液色安定性評価>

各液体洗浄剤組成物の調製後、5 g をキュベットに入れて、波長 5 5 0 n m の透過光で測色色差計（日本電色株式会社製、Z - 3 0 0 A）にて測定し、液色を b 値で記録した。次に調製後（保存前）の各液体洗浄剤組成物 2 0 g を取り、N o . 6 ガラス製規格瓶に移して、5 0 ° C の恒温槽に入れて、1 週間

保存した。保存後の各液体洗浄剤組成物 5 g をキュベットに入れて、保存前と同様の方法で b 値を記録し、その差分 Δb を高温時の液色安定性として評価した。結果を表 1、2 に示す。 Δb が小さい方が、高温時の液色安定性が良好であることがいえる。

[0074] <低温保存安定性評価>

調製後の各液体洗浄剤組成物 25 g を No. 6 のガラス製規格瓶に移して、キャップを閉め、5℃の恒温槽に入れて、静置して目視観察し、濁るまでの所要時間を以下の基準で評価した。結果を表 1、2 に示す。

ランク A : 3 時間以上

ランク B : 1 時間以上 3 時間未満

ランク C : 1 時間未満

[0075] <皮脂汚れ洗浄性評価>

(1) モデル皮脂人工汚染布の調製

下記組成のモデル皮脂人工汚染液を布に付着させてモデル皮脂人工汚染布を調製した。モデル皮脂人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。モデル皮脂人工汚染液を布に付着させモデル皮脂人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 $58 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ 、塗布速度 $1.0 \text{ m}/\text{min}$ 、乾燥温度 100°C 、乾燥時間 1 min で行った。布は木綿 2003 (谷頭商店製) を使用した。

・モデル皮脂人工汚染液の組成：ラウリン酸 0.4 質量%、ミリスチン酸 3.1 質量%、ペンタデカン酸 2.3 質量%、パルミチン酸 6.2 質量%、ヘプタデカン酸 0.4 質量%、ステアリン酸 1.6 質量%、オレイン酸 7.8 質量%、トリオレイン 13.0 質量%、パルミチン酸 n -ヘキサデシル 2.2 質量%、スクアレン 6.5 質量%、卵白レシチン液晶物 1.9 質量%、鹿沼赤土 8.1 質量%、カーボンブラック 0.01 質量%、水残部 (合計 100 質量%)

[0076] (2) 洗浄性の測定

上記で作製したモデル皮脂人工汚染布 ($6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$) 4 枚を、ターゴ

トメーター（U e s h i m a 製、MS－8212）にて、60rpmで20分間洗浄した。洗浄条件は、いずれも、表1、2に記載の各液体洗浄剤組成物を2g/Lになるように水（水は、イオン交換水、塩化カルシウム及び塩化マグネシウムを用いて、Ca/Mg＝6/4（質量比）の比率で、ドイツ硬度が14° dHに調製し、水の温度は30℃に調整した。）1Lを注入し、水温は30℃で洗浄を行った。洗浄後、市水（20℃）で3分間すすいだ。その後二層式洗濯機を用いてすすぎ後の汚染布の脱水処理を1分間行った後、20℃、43%RHの条件下で12時間放置し乾燥させた。洗浄性は洗浄力により評価した。洗浄力（%）を下記の方法にて測定し、4枚の平均値を求めた。なお、汚染前の原布、及び洗浄前後の人工汚染布の波長550nmにおける反射率は、測色色差計（日本電色株式会社製、Z－300A）にて測定した。

洗浄力（%）＝100×〔（洗浄後の人工汚染布の反射率－洗浄前の人工汚染布の反射率）／（原布の反射率－洗浄前の人工汚染布の反射率）〕

各実施例、比較例の液体洗浄剤組成物の洗浄力の向上率（%）を、以下の計算式より算出した。結果を表1、2に示す。

洗浄力の向上率（%）＝100×〔（各例の洗浄力（%）－比較例8の洗浄力（%））／（比較例8の洗浄力（%）－比較例9の洗浄力（%））〕

なお上記式は、本発明の（a1）成分を含有し、（b1）成分、（b2）成分を含有しない比較例9の洗浄力（18.0%）と、比較例9に強アルカリ剤である水酸化カリウムを添加してpHを9.6に調整した比較例8の洗浄力（24.2%）との差を基準に、各実施例、比較例の液体洗浄剤組成物の洗浄力の向上率（%）を求めたものである。洗浄力の向上率（%）の値が高いほど、皮脂汚れ洗浄性に優れていることがいえる。

[0077] <しわ防止性の評価>

（1）シワ評価に使う布の前処理方法

綿ブロード1.7kg（谷頭商店製）を、全自動洗濯機（National製 NAF702P）の標準コースで2回累積洗濯（洗浄時にエマルゲ

ン１０８（花王（株）製）４．７ｇ、水量４７Ｌ、洗い９分・すすぎ２回・脱水３分）後、水のみで３回累積洗濯（水量４７Ｌ、洗い９分・すすぎ２回・脱水３分）を行い、２３℃、４５％ＲＨの環境下で２４時間乾燥させた。その後、３０ｃｍ×６０ｃｍの大きさに裁断して、短辺の両端を合わせて折り畳みミシンで縫った。これを３０ｃｍ×３０ｃｍの評価用繊維とする。

Ｔシャツ（ユニクロ製、１００％綿）１０枚を、全自動洗濯機（Ｎａｔｉｏｎａｌ製 ＮＡ－Ｆ７０２Ｐ）の標準コースで２回累積洗濯（洗浄時にエマルゲン１０８（花王（株）製）４．７ｇ、水量４７Ｌ、洗い９分・すすぎ２回・脱水３分）後、水のみで３回累積洗濯（水量４７Ｌ、洗い９分・すすぎ２回・脱水３分）を行い、２３℃、４５％ＲＨの環境下で２４時間乾燥させた。これを調整布とする。

[0078] （２）シワの評価方法

電気バケツ式洗濯機（Ｎａｔｉｏｎａｌ製、型番「Ｎ－ＢＫ２」）に、硬水（１２°ｄＨ、イオン交換水に塩化カルシウムのみを含有させて調製）を４．０Ｌ注水した。各液体洗浄剤組成物４ｇを洗濯機中の水に投入し、１分間攪拌した。その後前記の方法で前処理した綿ブロードの評価用繊維１枚とＴシャツの調整布１枚を投入し、１０分間洗浄した。洗浄後、二層式洗濯機（日立製、型番「ＰＳ－Ｈ３５Ｌ」）を用いて１分間脱水を行った。次に前記のバケツ式洗濯機に前記の硬水を４．０Ｌ注水し、脱水した後の評価用繊維と調整布を投入して３分間すすぎ処理を行った。その後二層式洗濯機を用いて同様の脱水処理を１分間行った。このすすぎ処理を合計２回行った後、綿ブロードの評価用繊維を取り、形を整えて１０回軽く振り裁いて、２５℃、４５％ＲＨの環境下で吊り下げて２４時間乾燥させた。乾燥後の各評価用繊維のしわの状態を、６人の熟練した判定員に、比較例８の評価用繊維と比較して、下記の基準で点数づけした。

－１点：比較例８より悪い

０点：比較例８と同等

１点：比較例８よりややいい

2点：比較例8よりいい

6人の評価値の平均値を算出し、以下の基準で判定した。結果を表1、2に示す。

ランクA：平均値0以上

ランクB：平均値－0.5以上0未満

ランクC：平均値－0.5未満

[0079]

[0080] [表2]

比較例														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
15	15	15	15	15	15	15	15	15				7.5		
									15			7.5		
											15			
										15				
(b1)	1	2	3	4					1.2	1.2	1.2	1.2		
(b2)					3	4	4		1.8	1.8	1.8	1.8		
(c)							0.2							
(d)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
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		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
pH(20℃)	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	7.5	9.6	9.6	9.6	9.6		
(b2)/[(b1)+(b2)](質量比)	0	0	0	0	1	1	1	—	0.60	0.60	0.60	0.60		
[(b1)+(b2)]/(a)(質量比)	0.07	0.13	0.20	0.27	0.20	0.27	0.27	0	0.20	0.20	0.20	0.20		
(a1)/(a) (質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0	50		
高温時の液色安定性(Δb)	2.15	2.54	2.84	3.89	0.14	0.17	0.17	0.12	0.20	0.25	0.21	0.33		
低温(5℃)保存安定性	A	A	A	A	A	B	A	A	C	A	A	A		
洗浄力の向上率(%)	0.3	33.6	42.2	69.3	14.5	36.5	40.1	基準	15.5	-49.6	190	62.4		
シワ防止性	A	A	A	A	A	A	A	基準	C	B	C	C		

請求の範囲

- [請求項1] (a) 炭素数 16 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩（以下、(a1) 成分という）を含むアニオン界面活性剤（以下、(a) 成分という）、(b1) アミン系アルカリ剤（以下、(b1) 成分という）、(b2) 炭酸系アルカリ剤（以下、(b2) 成分という）、及び水を含有し、(a) 成分中の (a1) 成分の含有量が、70 質量％以上 100 質量％以下であり、20℃における pH が 8.5 以上 11.0 以下である、液体洗浄剤組成物。
- [請求項2] 前記液体洗浄剤組成物中、(b2) 成分の含有量と (b1) 成分及び (b2) 成分の合計含有量との質量比 $(b2) / [(b1) + (b2)]$ が、0.1 以上 0.83 以下である、請求項 1 に記載の液体洗浄剤組成物。
- [請求項3] 前記液体洗浄剤組成物中、(b1) 成分及び (b2) 成分の合計含有量と (a) 成分の含有量との質量比 $[(b1) + (b2)] / (a)$ が、0.13 以上 0.65 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の液体洗浄剤組成物。
- [請求項4] (a1) 成分中、スルホン酸基が 2 位以上 4 位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩 (IO-1S) とスルホン酸基が 5 位以上に存在する内部オレフィンスルホン酸塩 (IO-2S) とを含み、(IO-1S) の含有量と (IO-2S) の含有量との質量比である $(IO-1S) / (IO-2S)$ が、0.5 以上 10 以下である、請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の液体洗浄剤組成物。
- [請求項5] (b1) 成分が、アルカノールアミン、及びアミノ酸から選ばれる 1 種以上である、請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の液体洗浄剤組成物。
- [請求項6] (b1) 成分が、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、及びグリシンから選ばれる 1 種以上である、請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の液体洗浄剤組成物。

- [請求項7] (b 2) 成分が、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム、セスキ炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸水素カリウムから選ばれる1種以上である、請求項1～6の何れか1項に記載の液体洗浄剤組成物。
- [請求項8] 繊維製品洗浄用である、請求項1～7の何れか1項に記載の液体洗浄剤組成物。
- [請求項9] 水の硬度が 8°dH 以上 20°dH 以下である水中での繊維製品洗浄用である、請求項8に記載の液体洗浄剤組成物。
- [請求項10] (a) 炭素数16以上24以下の内部オレフィンスルホン酸塩（以下、(a 1) 成分という）を含むアニオン界面活性剤（以下、(a) 成分という）、(b 1) アミン系アルカリ剤（以下、(b 1) 成分という）、(b 2) 炭酸系アルカリ剤（以下、(b 2) 成分という）、及び水を含有し、(a) 成分中の(a 1) 成分の含有量が70質量%以上100質量%以下であり、pHが7.5以上10.5以下である、洗浄液で、繊維製品を洗浄する、繊維製品の洗浄方法。
- [請求項11] 前記洗浄液中、(b 2) 成分の含有量と(b 1) 成分及び(b 2) 成分の合計含有量との質量比 $(b 2) / [(b 1) + (b 2)]$ が、0.1以上0.83以下である、請求項10に記載の繊維製品の洗浄方法。
- [請求項12] 前記洗浄液中、(b 1) 成分及び(b 2) 成分の合計含有量と(a) 成分の含有量との質量比 $[(b 1) + (b 2)] / (a)$ が、0.13以上0.65以下である、請求項10又は11に記載の繊維製品の洗浄方法。
- [請求項13] 前記洗浄液が、請求項1～7の何れか1項に記載の液体洗浄剤組成物と水を混合して得られたものである、請求項10～12の何れか1項に記載の繊維製品の洗浄方法。
- [請求項14] 前記洗浄液の硬度が、 8°dH 以上 20°dH 以下である、請求項10～13の何れか1項に記載の繊維製品の洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C11D 17/08</i> (2006.01)i; <i>D06F 35/00</i> (2006.01)i; <i>C11D 1/14</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/10</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/30</i> (2006.01)i; <i>D06L 1/12</i> (2006.01)i FI: C11D1/14; C11D3/30; C11D3/10; C11D17/08; D06F35/00 Z; D06L1/12 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) C11D17/08; D06F35/00; C11D1/14; C11D3/10; C11D3/30; D06L1/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 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	WO 2017/209117 A1 (KAO CORP) 07 December 2017 (2017-12-07) claims, paragraphs [0018]-[0022], [0052], [0063], [0067], examples 23, 24, table 5	1-14		
X	US 5078916 A (SHELL OIL COMPANY) 07 January 1992 (1992-01-07) claims, column 3, lines 38-42, column 3, line 65 to column 4, line 4, column 4, lines 24-28, column 5, lines 36-42, column 5, lines 45-51, examples 11, 26	1-14		
A	JP 2021-143291 A (KAO CORP) 24 September 2021 (2021-09-24) paragraphs [0010], [0076], examples	1-14		
A	JP 2021-113271 A (KAO CORP) 05 August 2021 (2021-08-05) paragraphs [0007], [0083], examples	1-14		
P, X	WO 2023/286794 A1 (LION CORP) 19 January 2023 (2023-01-19) example 12	1-14		
P, X	JP 2023-008435 A (LION CORP) 19 January 2023 (2023-01-19) example 13	1-14		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “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) “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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> “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 “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 “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 “&” document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “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) “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	“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 “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 “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 “&” document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “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) “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	“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 “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 “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 “&” document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 22 June 2023		Date of mailing of the international search report 04 July 2023		
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/014695

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/209117	A1	07 December 2017	EP 3467081 A4 claims, paragraphs [0018]- [0022], [0072], [0089], [0094], examples 23, 24, table 5 AU 2017275181 A1 SG 11201809138W A CN 109312261 A RU 2018145758 A TW 201819715 A JP 2017-214567 A	
US	5078916	A	07 January 1992	EP 377261 A2 DE 68926228 T2 ES 2085862 T3	
JP	2021-143291	A	24 September 2021	(Family: none)	
JP	2021-113271	A	05 August 2021	(Family: none)	
WO	2023/286794	A1	19 January 2023	(Family: none)	
JP	2023-008435	A	19 January 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11D 17/08(2006.01)i; D06F 35/00(2006.01)i; C11D 1/14(2006.01)i; C11D 3/10(2006.01)i; C11D 3/30(2006.01)i; D06L 1/12(2006.01)i FI: C11D1/14; C11D3/30; C11D3/10; C11D17/08; D06F35/00 Z; D06L1/12		
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）） C11D17/08; D06F35/00; C11D1/14; C11D3/10; C11D3/30; D06L1/12		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	WO 2017/209117 A1（花王株式会社）07.12.2017（2017-12-07） 請求の範囲、[0018] - [0022]、[0052]、[0063]、[0067]、実施例23、24、表5	1-14
X	US 5078916 A（SHELL OIL COMPANY）07.01.1992（1992-01-07） 請求の範囲、第3欄第38-42行、第3欄第65行-第4欄第4行、第4欄第24-28行、第5欄第36-42行、第5欄第45-51行、実施例11、26	1-14
A	JP 2021-143291 A（花王株式会社）24.09.2021（2021-09-24） [0010]、[0076]、実施例	1-14
A	JP 2021-113271 A（花王株式会社）05.08.2021（2021-08-05） [0007]、[0083]、実施例	1-14
P, X	WO 2023/286794 A1（ライオン株式会社）19.01.2023（2023-01-19） 実施例12	1-14
P, X	JP 2023-008435 A（ライオン株式会社）19.01.2023（2023-01-19） 実施例13	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 22.06.2023		国際調査報告の発送日 04.07.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 柴田 啓二 4V 5810 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/014695

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/209117	A1	07.12.2017	EP 3467081 A4 請求の範囲、[0018] －[0022]、[007 2]、[0089]、[0 094]、実施例23、2 4、表5 AU 2017275181 A1 SG 11201809138W A CN 109312261 A RU 2018145758 A TW 201819715 A JP 2017-214567 A	
US	5078916	A	07.01.1992	EP 377261 A2 DE 68926228 T2 ES 2085862 T3	
JP	2021-143291	A	24.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-113271	A	05.08.2021	(ファミリーなし)	
WO	2023/286794	A1	19.01.2023	(ファミリーなし)	
JP	2023-008435	A	19.01.2023	(ファミリーなし)	