

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 6 日 (06.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/010276 A1

- (51) 国際特許分類: C11D 17/08, 3/33, 3/04 県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07441
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 23 日 (23.07.2002)
- (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 2001-222880 2001 年 7 月 24 日 (24.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 晃 (ISHIKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 伊藤 将嗣 (ITO, Masatsugu) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 井手 一敏 (IDE, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 西村 弘 (NISHIMURA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山
- (74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町 2-1 7-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LAUNDERING PRETREATMENT COMPOSITION FOR CLOTHING

(54) 発明の名称: 衣料用洗濯前処理剤組成物

(57) Abstract: A laundering pretreatment composition for clothing which brings about an excellent cleaning effect when clothes to be cleaned are coated therewith and then laundered. It comprises (a) a surfactant, (b) a chelating agent having a specific calcium-trapping amount and a specific calcium stability constant and having a molecular weight of 1,000 or lower, (c) water, and (d) an alkali in respective specific proportions, and has a pH at 20°C of 7.5 to 12.

(57) 要約:

被洗浄物に塗布した後に洗濯を行うことにより、優れた洗浄性能が得られる衣料用洗濯前処理剤組成物を提供する。(a) 界面活性剤、(b) 特定のカルシウム捕捉量及びカルシウム安定度定数を有する分子量 1 0 0 0 以下のキレート剤、(c) 水及び (d) アルカリ剤を、それぞれ特定比率で含有し、20℃の pH が 7.5 ~ 12 である衣料用洗濯前処理剤組成物である。



WO 03/010276 A1

明細書

衣料用洗濯前処理剤組成物

技術分野

本発明は被洗浄物に塗布して用いる衣料用洗濯前処理剤組成物に関する。

従来技術

襟袖や食べこぼし等の部分汚れのひどい場合は、通常の洗濯では、十分に汚れが取れなかったり、染みのまま残ったりする。一般的に、襟袖や染み汚れには、直接洗剤を塗布することにより、部分的に洗剤濃度を上げることで対処している。例えば特開昭60-101199号公報、特開平10-298599号公報特開平2001-181692号公報、特開平11-61196号公報には被洗浄物に塗布した後に洗濯を行う塗布洗浄剤が開示されている。これらは多くの界面活性剤を含み、これのみで洗剤としても使用できる。しかし、これらは塗布しやすさ、衣料への浸透に欠け、皮脂汚れの洗浄に劣る。よって、洗浄力が不十分であり、特に襟袖汚れといった人由来の汚れに対して洗浄力が不十分であった。

本発明の開示

本発明の課題は、被洗浄物に塗布した後に洗濯を行うことにより、優れた洗浄性能が得られる衣料用洗濯前処理剤組成物を提供することにある。

本発明は、(a)界面活性剤〔以下、(a)成分という〕0.05～10質

量%、(b) カルシウム捕捉量 $200 \sim 600 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 且つカルシウム安定度定数 $4 \sim 10$ である分子量 1000 以下のキレート剤〔以下、(b) 成分という〕 $1 \sim 30$ 質量%、及び(c) 水〔以下、(c) 成分という〕 $50 \sim 95$ 質量%及び(d) アルカリ剤 $1 \sim 30$ 質量%〔以下、(d) 成分という〕を含有する、 20°C で測定する pH が $7.5 \sim 12$ の衣料用洗濯前処理剤組成物に関する。

また、本発明は、洗濯前の衣料に、上記本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物を霧状又は泡状にして適用した後、該衣料を洗浄剤を用いて洗濯する衣料の洗濯方法に関する。即ち本発明は、上記衣料用洗濯前処理剤組成物を衣料に塗布し、次に衣料を洗浄剤を用いて洗濯する衣料の洗濯方法も提供する。本発明により、特に皮脂汚れをよく洗濯できる。本発明の組成物は皮脂汚れによく浸透し、膨潤させ、皮脂汚れ中のカルシウムを遊離し、可溶化させる。本発明の組成物はより少なく界面活性剤を含み、より多くのキレート剤を含む。衣料に塗布しやすい。

発明の詳細な説明

<衣料用洗濯前処理剤組成物>

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、JIS K 3362 : 1998 記載の方法による 20°C の pH が $7.5 \sim 12$ である。洗浄力、安全性の点で $8 \sim 11$ が好ましく、 $8.5 \sim 11$ がより好ましく、 $9 \sim 11$ が更に好ましく、 $10 \sim 11$ が特に好ましい。

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、塗布時の容器からの排出の容易さの点で 20°C の粘度が $1 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (B型粘度計、 60 r/min) が好ましく、特に噴霧又は泡状に排出する場合は $1 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、 1

～20 mPa・s が更に好ましく、2～15 mPa・s が特に好ましい。

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、洗濯前の被洗浄物に容器排出部の孔より直接塗布したり、スポンジやブラシやロールを介して塗布したり、計量容器で計量して塗布しても良いが、利便性の点で噴霧又は泡状に塗布することがより好ましく、使用者が細かな霧を吸引することを回避するためには、泡状に塗布することが更に好ましい。このように洗濯前に処理された衣料は、好ましくは次いで洗浄剤（通常の洗濯洗剤等）を用いて洗濯（洗濯機等により）される。

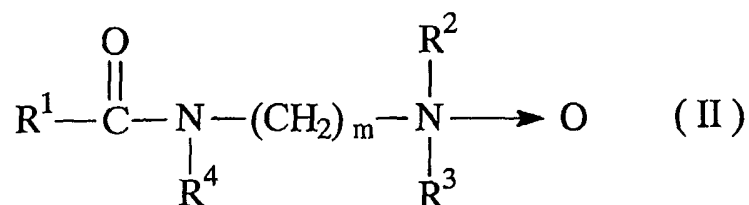
< (a) 成分 >

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、(a) 成分を0.05～10質量%含有する。洗浄性能、塗布性の点で0.1～9質量%が好ましく、0.5～8質量%がより好ましく、1～7質量%が更に好ましい。

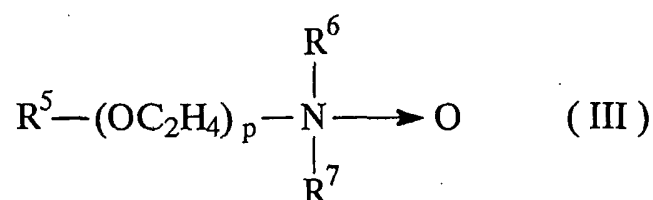
界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。中でも洗浄性能の点で両性界面活性剤を含有することが好ましく、界面活性剤中の50質量%以上含有することがより好ましく、60質量%以上含有することが更に好ましく、70質量%以上含有することが特に好ましい。

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、イミダゾリニウムベタイン、アミノオキサイド、アルキルアラニン等が挙げられる。洗浄性能の点で下記一般式(II)又は(III)で表される化合物が界面活性剤中の50質量%以上、更に60質量%以上、特に70質量%以上であることが好ましく、なかでも一般式(I)で表される化合物が界面活性剤中の50質量%以上、更に60質量%以上、特に70質量%以上であることが好ましい。 アミドプロピルアミノオキサイド

が特によい。



〔式中、 R^1 は炭素数7～20、好ましくは9～15のアルキル基又はアルケニル基、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基もしくはアルケニル基、好ましくは炭素数1のアルキル基又は水素原子である。 R^4 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基もしくはアルケニル基、好ましくは水素原子又はメチル基、 m は1～5、好ましくは3の数を示す。〕



〔式中、 R^5 は炭素数8～20、好ましくは12～14のアルキル基又はアルケニル基、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭素数1～3アルキル基もしくはアルケニル基、好ましくは炭素数1のアルキル基又は水素原子、 p は0～10、好ましくは2～4の数を示す。〕。

陰イオン界面活性剤としては、アルコールの硫酸エステル塩、アルコールのエ

トキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩又は脂肪酸塩が挙げられる。特に、アルキル鎖の炭素数が12～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数12～18のアルキル硫酸エステル塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類、アルカノールアミン塩が好ましい。

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルポリグリコシド等が好ましい。特に、アルキルポリグリコシドが好ましい。

陽イオン界面活性剤としては、4級型のモノ長鎖アルキル又はジ長鎖アルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

< (b) 成分 >

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、(b)成分を1～30質量%含有する。洗浄性能、塗布性の点で2～25質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましく、3.5～15質量%が更に好ましく、4～12質量%が最も好ましい。洗浄性能の点で、分子量は800以下が好ましく、600以下がより好ましい。

(b)成分のカルシウム捕捉量は200～600 $\text{CaCO}_3\text{mg/g}$ であり、
、洗浄力、環境適性の点で250～550 $\text{CaCO}_3\text{mg/g}$ が好ましく、300

～500 $\text{CaCO}_3\text{mg/g}$ がより好ましい。また、カルシウム安定度定数は4～10であり、洗浄力、環境適性の点で5～9が好ましく、6～8がより好ましく、6.5～8が更に好ましい。

尚、本発明において、カルシウム安定度定数及びカルシウム捕捉量は次の方法で求められるものをいう。

(カルシウム安定度定数の測定方法)

緩衝液として0.1mol/リットルの $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ (pH10) 溶液を調製する。この緩衝液を用いて全ての試料溶液を調製する。 Ca^{2+} 濃度の測定にはオリオン(株)製のイオンメーター920Aと Ca^{2+} イオン電極を用いる。まず、塩化カルシウム濃度と電極の電位の関係を求め、検量線を作成する。塩化カルシウムの5.36×10⁻²mol/リットル溶液、キレート剤試料の5.36×10⁻⁴mol/リットル溶液を調製する。キレート剤試料溶液100mlに塩化カルシウム溶液を1ml加え、5分間攪拌する。残存している Ca^{2+} 濃度を Ca^{2+} イオン電極を用いて測定する。キレート剤は Ca^{2+} と1:1でキレート錯体を形成すると仮定して下記の式からカルシウム安定度定数 (Ca 安定度定数) を求める。

$$\text{Ca 安定度定数} = \log_{10} \left[\frac{[M]_{\text{Total}} - [M]}{[M] \{ [L]_{\text{Total}} - ([M]_{\text{Total}} - [M]) \}} \right]$$

$[M]_{\text{Total}}$: 初期 Ca^{2+} 濃度

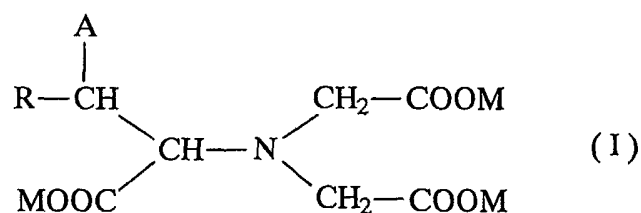
$[L]_{Total}$: 初期キレート剤濃度

[M] : 残存 Ca^{2+} 濃度

(カルシウム捕捉量の測定方法)

カルシウム捕捉量（Ca 捕捉量）は、特開平 3-277696 号公報 3 頁右下欄 6 行目から 4 頁左上欄 6 行目記載の方法（但し、陰イオン性界面活性剤をキレート剤と読み替える）により求める。

(b) 成分としては、分子内にCOOM基(MはH、Na、K、NH₄)を2～5個、好ましくは3～5個有する化合物が挙げられる。中でも洗浄性能、環境適性の点で下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。



〔式中、Rは $-(CH_2)_n-A$ であり、AはH、OH、COOMであり、MはH、Na、K、 NH_4 、好ましくはNaであり、nは0～5の数を示す。〕。

特に、メチルグリシンジ酢酸などのアミノ酸キレート剤がよい。

本発明において、(b)成分、好ましくは一般式(I)で表される化合物と、(a)成分、好ましくは両性界面活性剤の質量比は、 $(a)/(b) = 3/1 \sim 1/5$ であることが好ましく、より好ましくは $2/1 \sim 1/3$ 、更に好ましくは $1/1 \sim 1/3$ 、特に好ましくは $1/1 \sim 1/2$ である。

<(c)成分>

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、(c)成分を50～95質量%含有する。洗浄性能、塗布性の点で55～90質量%が好ましく、60～85質量%がより好ましく、65～80質量%が更に好ましい。

<(d)成分>

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、(d)成分を1～30質量%含有する。洗浄性能、塗布性の点で3～25質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましく、5～15質量%が更に好ましい。

(d)成分としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等のアルカリ金属珪酸塩、オルトリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩等のポリリン酸塩、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等のアルカノールアミン類、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ホウ酸塩等が挙げられる。

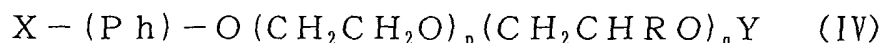
(d)成分は洗浄性能の点で、(d)成分の0.025質量%濃度の水溶液もしくは分散液の最大pHが10以上(20℃)であり、且つ該水溶液もしくは分散液1リットルをpH9(20℃)にするために0.1Nの塩酸水溶液を10m

1 以上必要とする化合物であることが好ましい。このような化合物としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、モノエタノールアミン等が挙げられる。中でも炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウムがより好ましく、特に炭酸ナトリウムが好ましい。

< (e) 成分 >

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、低温安定性、塗布性の点で、ハイドロトロープ剤〔(e) 成分〕を 1 ～ 30 質量％含有することが好ましく、2 ～ 15 質量％がより好ましく、3 ～ 10 質量％が更に好ましい。

(e) 成分としては、メタノール、エタノール、プロパノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数 1 ～ 4 の低級アルコール、トルエンスルホン酸又はその塩、キシレンスルホン酸又はその塩、下記一般式 (IV) で示される化合物等が挙げられる。



〔式中、X は、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基もしくはアルケニル基、水酸基、又はハロゲンであり、Y は、水素原子、メチル基、又はエチル基であり、Ph は、フェニレン基であり、R は、水素原子、メチル基、又はエチル基であり、p は、1 ～ 6、好ましくは 1 ～ 3、q は、0 ～ 4、好ましくは 0 ～ 2 であり、p + q は、1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 6 である。〕。

中でも炭素数 2 ～ 3 の低級アルコール、p - トルエンスルホン酸又はその塩がより好ましい。

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物は、(f) カルシウム捕捉量 20 ～ 500 $CaCO_3$ mg / g 且つカルシウム安定度定数 1 ～ 8 である分子量 2000 以上

のキレート剤〔以下、(f)成分という〕0.05～15質量%を含有することが好ましい。洗浄性能、塗布性の点で0.1～12質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましく、0.3～5質量%が更に好ましく、0.5～3質量%が最も好ましい。

本発明では、(f)成分と前述の(b)成分との質量比が $(f)/(b) = 1/50 \sim 1/1$ 、更に $1/30 \sim 1/1$ 、特に $1/10 \sim 1/2$ であることが洗浄性能の点で好ましい。

また、(f)成分は、安定性、洗浄性能の点で、分子量は2000以上であり、2000～20000が好ましく、2000～15000がより好ましい。

(f)成分が重合体である場合、その分子量は、重量平均分子量であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（標準物質：ポリスチレン）により測定されたものである。

また、(f)成分のカルシウム捕捉量は $20 \sim 500 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ であり、洗浄力の点で $40 \sim 400 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ が好ましく、 $100 \sim 350 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ がより好ましい。本発明では、前述の(b)成分のカルシウム捕捉量が(f)成分のカルシウム捕捉量より大きいことが好ましく、具体的には、 $[(b) \text{ のカルシウム捕捉量 } (\text{CaCO}_3 \text{ mg/g}) \times (b) \text{ の組成物中の濃度 (質量\%) }]$ が、 $[(f) \text{ のカルシウム捕捉量 } (\text{CaCO}_3 \text{ mg/g}) \times (f) \text{ の組成物中の濃度 (質量\%) }]$ より大であることが好ましく、更に、 $[(b) \text{ のカルシウム捕捉量 } (\text{CaCO}_3 \text{ mg/g}) \times (b) \text{ の組成物中の濃度 (質量\%) }] - [(f) \text{ のカルシウム捕捉量 } (\text{CaCO}_3 \text{ mg/g}) \times (f) \text{ の組成物中の濃度 (質量\%) }] = 200 \sim 4000 (\text{CaCO}_3 \text{ mg/g} \cdot \text{質量\%})$ 、更に $500 \sim 3000 (\text{CaCO}_3 \text{ mg/g} \cdot \text{質量\%})$ であることが好

ましい。

また、(f)成分のカルシウム安定度定数は1～8であり、洗浄力の点で1～6が好ましく、2～6がより好ましく、2～4が更に好ましい。本発明では、前述の(b)のカルシウム安定度定数が(f)成分のカルシウム安定度定数より大きいことが好ましく、具体的には〔(b)成分のカルシウム安定度定数〕－〔(f)成分のカルシウム安定度定数〕＝2～6、更に2～4であることが好ましい。

(f)成分としては、分子内にCOOM基(MはH、Na、K、NH₄)を有する化合物が挙げられる。中でも、洗浄性能の点で、ポリアクリル酸又はその塩、ポリマレイン酸又はその塩、カルボキシメチルセルロース、アクリル酸－マレイン酸共重合体若しくはその塩、無水マレイン酸－ジイソブチレン共重合体若しくはその塩、無水マレイン酸－メチルビニルエーテル共重合体若しくはその塩、無水マレイン酸－イソブチレン共重合体若しくはその塩、無水マレイン酸－酢酸ビニル共重合体若しくはその塩、及び特開昭59－62614号公報の請求項1～21(1頁3欄5行～3頁4欄14行)記載のポリマー等の有機多価カルボン酸及び／又はその塩が好ましい。特にポリアクリル酸又はその塩が好ましい。

<その他の成分>

本発明の衣料用洗濯前処理剤組成物には、(1)平均分子量5000以上のポリエチレングリコール、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物等の再汚染防止剤及び分散剤0.01～10質量%、(2)ポリビニルピロリドン等の色移り防止剤0.01～10質量%、(3)シリコーン、シリカ等の調泡剤0.01～

2 質量%、(4) ブチルヒドロキシトルエン、ジスチレン化クレゾール、亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウム等の酸化防止剤 0.01～2 質量%、(5) 着色剤、(6) アミラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等の酵素、(7) 塩化カルシウム、硫酸カルシウム、ギ酸、ホウ酸（ホウ素化合物）等の酵素安定化剤、(8) 香料、(9) 抗菌防腐剤等を配合することができる。

実施例

実施例 1～14、比較例 1～6

表 1、2 に示す衣料用洗濯前処理剤組成物を調製した。得られた実施例の組成物の 20℃ の pH は何れも 10～11 であった。また、実施例の組成物の粘度は何れも 2～15 mPa・s（B 型粘度計、20℃、60 r/min）であった。

これらについて以下に示す方法により、洗浄力の評価を行った。その結果を表 1、2 に示す。

<洗浄力の評価>

（襟あか布の調製）

J I S K 3 3 6 2 : 1 9 9 8 記載の襟あか布を調製する。

（洗浄条件及び評価方法）

自動 2 槽式洗濯機（東芝銀河 3.6）の洗濯槽に J I S K 3 3 6 2 : 1 9 9 8 記載の使用水 40 L を入れ、これに 1.4 kg の綿製の未着用肌着及び 0.6 kg の綿／ポリエステル混紡の未着用ワイシャツを入れる。更に、J I S K 3 3 6 2 : 1 9 9 8 記載の洗浄力判定用指標洗剤（蛍光増白剤無添加）53 g（無水物換算）投入する。更に上記襟あか布 1 枚に付き、衣料用洗濯前処理剤組成物 4 g を塗布した後、5 分間静置した襟あか布 6 枚（3 段階の汚れを各 2 枚）

を洗濯槽に入れ、10分間普通洗浄する。その後1分間脱水し、8分間15 L/minの水量で流水すすぎする。その後5分間脱水し、室内で自然乾燥させる。

衣料用洗濯前処理剤組成物を塗布しないで同様の操作を行ったものをブランクとして、目視により一対比較し、以下の判定基準により評価する。

評価基準

◎：3段階の汚れ全てにおいて、ブランクより明らかに汚れが落ちている。

○：3段階の汚れ全てにおいて、ブランクよりやや汚れが落ちている。

×：3段階の汚れ全てにおいて、ブランクとほとんど差がない、又は汚れ落ちに劣る。

表 1

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
成分 (質量%)	両性界面活性剤1	3	3	2.5	3	2.5	3	3	15
	両性界面活性剤2		0.5			0.5			
	両性界面活性剤3	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	(a) 非イオン界面活性剤1	0.5					0.5	0.5	
	非イオン界面活性剤2		0.5						
	陰イオン界面活性剤1			0.5					
	陰イオン界面活性剤2				0.5				
	(b) キレート剤b1	5							
			5						
				5					
					5				
						5		5	5
	(c) 水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	(d) 炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10		10
	ジエタノールアミン								
	(e) エタノール	2	2	2	2	2	2	2	2
		2	2	2	2	2	2	2	2
		2	2	2	2	2	2	2	2
	プロピレングリコール								
	p-トルエンスルホン酸一水和物								
	その他	クエン酸					5		
		酵素							
		色素							
		香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
洗浄力		◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×

表 2

			実施例								比較例			
			6	7	8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
成分（質量％）	(a)	両性界面活性剤1	2		3	3	2.5	2.5	2.5	2		3	3	15
		両性界面活性剤2							0.5					
		両性界面活性剤3	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	
		非イオン界面活性剤1	0.5	2	0.5				0.3		2	0.5	0.5	
		非イオン界面活性剤2					0.5							
		陰イオン界面活性剤1						0.5						
		陰イオン界面活性剤2		2					0.2		2			
	(b)	キレート剤b1	3		3	5								
		キレート剤b2	3				5							
		キレート剤b3			3			5						
		キレート剤b4							5					
		キレート剤b5		5						5	5		5	5
	(c)	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
	(d)	炭酸ナトリウム	8		10		5			5		10		10
		炭酸カリウム	5	15		5	5	5	5					
		モノエタノールアミン	2	2						5	15			
	(e)	エタノール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		プロピレングリコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		p-トルエンスルホン酸一水和物	3	1	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	2	2	2
	(f)	キレート剤 f1			1			0.5			1			
		キレート剤 f2				1			1	2				
		キレート剤 f3	0.5	0.5			1	0.5	0.5					
	その他	クエン酸										5		
		亜硫酸ナトリウム				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
		酵素	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		色素	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
		香料	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
洗浄力			◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	

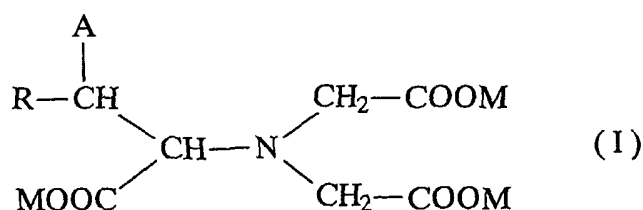
- ・両性界面活性剤 1 : ラウラミドプロピルアミノキシド (ソフタゾリン L A O - C、川研ファインケミカル (株)、純分換算量)
- ・両性界面活性剤 2 : ジメチルラウリルアミノオキサイド (アンヒトール 2 0 N、花王 (株)、純分換算)
- ・両性界面活性剤 3 : ラウリル (2 - ヒドロキシー 3 - スルホプロピル) ジメチルベタイン (アンヒトール 2 0 H D、花王 (株)、純分換算)
- ・非イオン界面活性剤 1 : デシルグルコシド (マイドール 1 0、花王 (株)、純分換算)
- ・非イオン界面活性剤 2 : 炭素数 1 0 ~ 1 4 の直鎖第 1 級アルコールにエチレンオキサイドを平均 8 モル、プロピレンオキサイドを平均 2 モルランダム付加させたもの
- ・陰イオン界面活性剤 1 : ヤシ油脂肪酸ナトリウム
- ・陰イオン界面活性剤 2 : 炭素数 1 0 ~ 1 4 の直鎖アルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム
- ・キレート剤 b 1 : メチルグリシン二酢酸三ナトリウム (トリロン M、B A S F ジャパン (株)、純分換算) (Ca 捕捉量 $430 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、 Ca 安定度定数 6. 1)
- ・キレート剤 b 2 : アスパラギン酸 - N, N - 二酢酸四ナトリウム (Ca 捕捉量 $328 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、 Ca 安定度定数 6. 7)
- ・キレート剤 b 3 : セリン二酢酸三ナトリウム (Ca 捕捉量 $347 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、 Ca 安定度定数 6. 5)
- ・キレート剤 b 4 : グルタミン酸二酢酸四ナトリウム (Ca 捕捉量 $305 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、 Ca 安定度定数 5. 8)

- ・キレート剤 b 5 : エチルグリシン二酢酸三ナトリウム (Ca 捕捉量 419 CaCO₃mg / g、Ca 安定度定数 5.7)
 - ・キレート剤 f 1 : ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量 5000、Ca 捕捉量 205 CaCO₃mg / g、Ca 安定度定数 3.4)
 - ・キレート剤 f 2 : アクアリック DL 365 ((株) 日本触媒製のポリアクリル酸ナトリウム、重量平均分子量 5000、Ca 捕捉量 220 CaCO₃mg / g、Ca 安定度定数 3.2)
 - ・キレート剤 f 3 : 特開平 10-60476 号公報 4 頁段落 0020 に記載の合成例 1 により合成した高分子化合物 (1) (重量平均分子量 10000、Ca 捕捉量 75 CaCO₃mg / g、Ca 安定度定数 3.6)
 - ・酵素 : エバラーゼ 16.0 L-EX (プロテアーゼ、ノボザイムズ社製)
 - ・色素 1 : カヤシオンオレンジ (組成物中に 10 ppm (質量比) 添加)
 - ・色素 2 : カヤシオンターキス KNA (組成物中に 10 ppm (質量比) 添加)
- 実施例 6, 7 は色素 1 を使用し、それ以外は色素 2 を使用する。

請求の範囲

1. (a) 界面活性剤 0.05～10 質量%、(b) カルシウム捕捉量 200～600 $\text{CaCO}_3 \text{mg/g}$ 且つカルシウム安定度定数 4～10 である分子量 1000 以下のキレート剤 1～30 質量%、(c) 水 50～95 質量%、及び (d) アルカリ剤 1～30 質量%を含有する、20℃で測定する pH が 7.5～12 の衣料用洗濯前処理剤組成物。

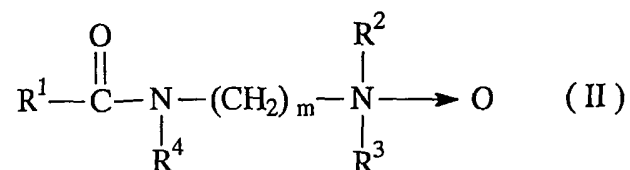
2. (b) が下記一般式 (I) で表される化合物である請求項 1 記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。



〔式中、R は $-(\text{CH}_2)_n-\text{A}$ であり、A は H、OH、COOM であり、M は H、Na、K、 NH_4 であり、n は 0～5 の数を示す。〕

3. (b) が、0.025 質量%濃度の水溶液もしくは分散液の最大 pH が 10 以上 (20℃) であり、且つ該水溶液もしくは分散液 1 リットルを pH 9 (20℃) にするために 0.1 N の塩酸水溶液を 10 ml 以上必要とする化合物である請求項 1 又は 2 何れか記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。

4. (a) 中の 50 質量%以上が下記一般式 (II) で表される化合物である請求項 1 ～ 3 何れか記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。



〔式中、 R^1 は炭素数 7 ～ 20 のアルキル基又はアルケニル基、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数 1 ～ 3 のアルキル基もしくはアルケニル基又は水素原子である。 R^4 は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基もしくはアルケニル基、 m は 1 ～ 5 の数を示す。〕

5. 更に (e) ハイドロトロップ剤を 1 ～ 30 質量%含有する請求項 1 ～ 4 何れか記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。

6. 更に (f) カルシウム捕捉量 $20 \sim 500 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 且つカルシウム安定度定数 1 ～ 8 である分子量 2000 以上のキレート剤 0.05 ～ 15 質量%を含有する請求項 1 ～ 5 何れか記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。

7. (f) / (b) の質量比が $1/50 \sim 1/1$ である請求項 6 記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。

8. (b) のカルシウム安定度定数が、(f) のカルシウム安定度定数より大である請求項 6 又は 7 記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。

9. [(b) のカルシウム捕捉量 ($\text{CaCO}_3 \text{mg/g}$) $\times$ (b) の組成物中の濃度 (質量%)] が、[(f) のカルシウム捕捉量 ($\text{CaCO}_3 \text{mg/g}$) $\times$ (f) の組成物中の濃度 (質量%)] より大である請求項 6 ～ 8 何れか記載の衣料用洗濯前処理剤組成物。

10. 洗濯前の衣料に、請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項記載の衣料用洗濯前処理剤組成物を霧状又は泡状にして適用した後、該衣料を洗浄剤を用いて洗濯する衣料の洗濯方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/07441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C11D17/08, C11D3/33, C11D3/04

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)

Int.Cl⁷ C11D17/08, C11D3/33, C11D3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-6097 A (Lion Corp.), 12 January, 1988 (12.01.88), Claims; table 1; example 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2000-8099 A (Kao Corp.), 11 January, 2000 (11.01.00), Claims; example 1 (Family: none)	1-10
A	JP 11-106800 A (Kao Corp.) 20 April, 1999 (20.04.99), Claims (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 October, 2002 (22.10.02)	Date of mailing of the international search report 05 November, 2002 (05.11.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07441

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-5997 A (Lion Corp.), 12 January, 1999 (12.01.99), Claims; example 11 (Family: none)	1-10
A	EP 426876 A1 (Kao Corp.), 15 May, 1991 (15.05.91), Claims; examples & JP 3-277696 A Table 1; examples 2, 6	1-10
A	JP 10-46195 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	1-10
A	JP 11-61196 A (Lion Corp.), 05 March, 1999 (05.03.99), Claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 10-298599 A (Lion Corp.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C11D17/08, C11D3/33, C11D3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C11D17/08, C11D3/33, C11D3/04

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

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)

WPI (DIALOG)

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 請求の範囲の番号
A	JP 63-6097 A(ライオン株式会社)1988.01.12 特許請求の範囲、表1の実施例4 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-8099 A(花王株式会社)2000.01.11 特許請求の範囲、実施例1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-106800 A(花王株式会社)1999.04.20 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.10.02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-5997 A(ライオン株式会社)1999.01.12 特許請求の範囲、実施例 1 1 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	EP 426876 A1(花王株式会社)1991.05.15 特許請求の範囲、実施例 & JP 3-277696 A 表 1 実施例2,6	1 - 1 0
A	JP 10-46195 A(昭和電工株式会社)1998.02.17 特許請求の範囲、段落0005 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 11-61196 A(ライオン株式会社)1999.03.05 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 10-298599 A(ライオン株式会社)1998.11.10 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 0