

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680047807.4

[51] Int. Cl.

C11D 3/39 (2006.01)
C11D 1/722 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/395 (2006.01)
C11D 3/40 (2006.01)

[43] 公开日 2009年1月7日

[11] 公开号 CN 101341241A

[51] Int. Cl. (续)

C11D 3/43 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

C11D 17/08 (2006.01)

D06L 3/02 (2006.01)

[22] 申请日 2006.12.26

[21] 申请号 200680047807.4

[30] 优先权

[32] 2005.12.28 [33] JP [31] 379146/2005

[32] 2006.5.18 [33] JP [31] 139116/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2006/326350 2006.12.26

[87] 国际公布 WO2007/077953 日 2007.7.12

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.18

[71] 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 牧昌孝 多势雄一郎 石塚仁
山口进可

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 刘春成

权利要求书 3 页 说明书 40 页 附图 2 页

[54] 发明名称

液体清洗剂

[57] 摘要

本发明涉及一种液体清洗剂，其特征在于：含有(a)过氧化氢或者在水中生成过氧化氢的化合物、(b)漂白活性化剂0.1~10质量%、(c)非离子表面活性剂45~80质量%、(d)水、(e)从硼酸、硼砂和硼酸盐中挑选的至少一种的化合物以及(f)多羟基化合物，该液体清洗剂在20℃温度条件下的pH为4~7。本发明还涉及一种含有过氧化氢的液体漂白性清洗剂组合物，其由水性液滴分散于含有表面活性剂的连续相中的油包水型乳浊液形成。

1. 一种液体清洗剂，其特征在于：

含有(a)过氧化氢或者在水中生成过氧化氢的化合物、(b)漂白活性剂 0.1~10 质量%、(c)非离子表面活性剂 45~80 质量%、(d)水、(e)从硼酸、硼砂和硼酸盐中挑选的至少一种的化合物以及(f)多羟基化合物，该液体清洗剂在 20℃温度条件下的 pH 为 4~7。

2. 如权利要求 1 所记载的液体清洗剂，其特征在于：

(f)成分/(e)成分的摩尔比为 1.5~4。

3. 如权利要求 1 或者 2 所记载的液体清洗剂，其特征在于：

所述非离子表面活性剂包含具有氧化乙烯基以及氧化丙烯基的聚氧化烯烷基醚型非离子表面活性剂。

4. 如权利要求 1~3 的任意一项所记载的液体清洗剂，其特征在于：

更进一步含有 0.01~40 质量%的(g)溶剂。

5. 如权利要求 1~4 的任意一项所记载的液体清洗剂，其特征在于：

该液体清洗剂由 1000 容积倍的水稀释的稀释液在 20℃温度条件下的 pH 为 8.5 以上、不满 10.5。

6. 一种衣物的洗净方法，其特征在于：

用 50~1500 容积倍的水稀释权利要求 1~5 所记载的液体清洗剂，将其加温至 20℃~60℃，从而得到漂白、洗净、除菌以及消臭的至少任意一种效果。

7. 一种液体清洗剂的制造方法，其特征在于：

所述液体清洗剂是如权利要求 1~5 的任意一项所记载的液体清洗剂，

所述液体清洗剂的制造方法包含：

混合(c)成分、(d)成分、(e)成分和(f)成分而调制 pH 为 3~7 的母液的工序；以及

将(a)成分和(b)成分同时或者分别地添加到该母液中的工序。

8. 如权利要求 7 所记载的液体清洗剂的制造方法，其特征在于：
在将(b)成分添加到母液中的时候，预先将(c)成分的一部分与(b)成分相混合之后再添加。

9. 一种液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：
是含有过氧化氢的液体漂白性清洗剂组合物，由水性液滴分散于含有表面活性剂的连续相中的油包水型乳浊液形成。

10. 如权利要求 9 所记载的液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：

含有从漂白活性化剂、香料以及染料中挑选的至少一种的过氧化氢不稳定化合物。

11. 如权利要求 9 或者 10 所记载的液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：

进一步含有水性螯合剂以及/或者抗氧化剂。

12. 如权利要求 9~11 的任意一项所记载的液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：

在表面活性剂中，非离子表面活性剂的含量比例为 60 质量%以上。

13. 如权利要求 9~12 的任意一项所记载的液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：

进一步含有 0.5~40 质量%的溶解度参数 δ 为 7 以上、不满 20 的有机溶剂。

14. 如权利要求 10~13 的任意一项所记载的液体漂白性清洗剂组

合物，其特征在于：

所述漂白活性化剂是由通式(1)所表示的化合物，



式中，R 是碳原子数为 2~13 的直链或者支链的烷基或链烯基、芳基、或者烷基取代芳基，取代烷基的碳原子数为 1~8，LG 为脱离基。

15. 如权利要求 10~14 的任意一项所记载的液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：

在所述香料中，含有醛基、酯基、缩醛基或者不饱和键的化合物占全香料成分中的 50 质量%以上。

16. 如权利要求 10~15 的任意一项所记载的液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：

所述染料为 4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯盐。

17. 如权利要求 11~16 的任意一项所记载的液体漂白性清洗剂组合物，其特征在于：

所述水性螯合剂为磷酸类螯合剂以及/或者羧酸类螯合剂。

液体清洗剂

技术领域

本发明涉及液体清洗剂和使用该液体清洗剂的衣物的洗净方法以及该液体清洗剂的制造方法。

背景技术

含有过氧化氢的液体氧类漂白剂由于能够使用于色彩花样的衣物并且能够直接涂布于污垢处等而受到了广大消费者大力支持。但是，液体氧类漂白剂与氯类漂白剂相比较氧化能力较低，所以存在着所谓的漂白能力比较低的课题。近年以来，以提高氧类漂白剂的漂白能力为目的，更进一步含有比过氧化氢更具强氧化能力的有机过氧前驱体型的漂白活性化剂的氧类漂白剂应用于衣物用途的领域中。该有机过氧前驱体型的漂白活性化剂在弱碱性条件下的洗涤液中通过与过氧化氢反应生成有机过酸（organic peracid）。由该所生成的有机过酸的氧化能力而获得漂白效果。通常，漂白活性化剂因为具有活性的酯基所以必须留意在制品形态下的储藏稳定性。粉末的氧类漂白剂通过把成为过氧化氢源的过碳酸钠和漂白活性化剂的颗粒分别作为不同的粒子而使之隔离，从而使粉末的氧类漂白剂稳定化。相对于此，液体的氧类漂白剂因为在液体中无法将过氧化氢和漂白活性化剂进行隔离，因而难以抑制由于过氧化氢的漂白活性化剂的水解，由此可见要稳定地调配漂白活性化剂是非常困难的。

再则，过氧化氢以及漂白活性化剂相比于酸性条件在中性到碱性条件下更加能够发挥出高漂白效果，但是反过来在中性到碱性条件下过氧化氢以及漂白活性化剂的储藏稳定性低。因此，寄希望于在较高的 pH 条件下使含有过氧化氢以及漂白活性化剂的液体氧类漂白剂稳定，并且又能够取得卓越的漂白性能的技术。作为要解决该课题的一种方法，首先考虑了分别单独制作由含有漂白基剂的低 pH 的组合物和含有碱性剂的高 pH 的组合物两种剂型构成的双剂型的形态，使用时混合二个剂型从而形成漂白剂组合物。但是从容器的简易化、使用的

方便性等的观点出发，进一步优选单剂型（单液型）的形态。

在 JP-B2669590 中公开了一种液体漂白剂组合物，其通过并用漂白活性化剂和高互相作用性的表面活性剂来形成混合胶束，以此进行稳定配合。

在 JP-A10-72595 中公开了一种液体漂白剂组合物，其应用并用硼化合物和多羟基化合物的 pH 跳变技术（该技术是，在所使用的体系中稀释时 pH 上升至超过中性（pH7）），其具有在长时间保存情况下的优异保存稳定性，在单独使用时也能够发挥漂白性能。

以过氧化氢作为主要基剂的氧类液体漂白剂，因为对染料·基材损伤性小、并且使用方便度高例如可以直接将该液体漂白剂涂布于脏污处等，所以近年来得到广泛普及使用。过氧化氢在弱碱性条件下由于进行自我分解而产生氧气，所以现在在市场上流通的氧类液体漂白剂是其液体酸碱性被调整到偏酸性一侧的产品。然而，过氧化氢的漂白效果在中性到碱性这一侧要比酸性侧更好，所以优选在更高的 pH 条件下能够使过氧化氢稳定化的技术。

在 JP-A11-181491 以及 JP-A11-181492 中，公开了由苯酚衍生物在高 pH 区域（pH4~7）使过氧化氢稳定化的液体漂白剂组合物。

另外，一直以来，为了提高漂白性能和喜好性，研究在该配有过氧化氢的制品中配合漂白活性化剂、香料以及染料等的功能性基剂的方法。但是，因为这些基剂具有酯基和不饱和键等的结构，并且容易因过氧化氢而发生改性从而失去活性，所以难以稳定化。在现有技术中在长期储藏稳定性方面还是存在问题。

漂白活性化剂在洗涤槽液中通过与过氧化氢发生反应而产生高氧化能力的有机过酸，其能够强有力地分解渗染污垢，从而实现氧类漂白剂的课题——漂白能力的提高。作为近年以来所使用的漂白活性化剂比如可以列举四乙酰基乙二胺（TAED）以及壬酰氧苯磺酸钠等。这些化合物在分子中含有不稳定的酯基以及酰胺基等的结构，所以在 pH3 以上的过氧化氢水溶液中会发生水解以及加过氧化氢分解，存在容易失活的问题。

在 JP-A6-207196 中公开了应用在表面活性剂胶束中酯键的加水分解得到抑制的技术。另外，在 JP-A11-5994 中公开了使用疏水性的漂白

活性化剂并且通过配合脂肪酸或者其盐而得到的在保存稳定性和漂白性能方面表现卓越的漂白剂组合物。

另外，在香料中，近年以来在洗涤剂以及柔软剂等的领域中，吸取了香气等的喜好性和情绪性的商品开发被大家所注目，其中对于漂白剂的香味的关心也比从前大大增加了。然而，香料在其分子中也具有不饱和键和醛基等的对氧化具有高感受性的结构，因此，也存在对于过氧化氢非常不稳定的问题。

作为提高香料的香气稳定性的技术，在 JP-A11-50099 中公开了配合特定的调节香味的香料和特定的芳香族化合物的组合物。另外，在 JP-A2002-338997 中公开了通过含有苯酚类化合物和螯合剂来提高在曝光条件下的香料稳定性的技术。

另外，染料是为了给液体组合物着色以提高喜好性而添加的物质，使得计量时的液量和涂布于污垢处的部位便于观察，具有提高便利性的效果。对漂白剂着色化的研究探讨很久以来就一直进行着，但是，由于染料具有共轭结构和发色基团等对氧化具有高感受性的结构，所以在过氧化氢中抑制染料退色的效果并不充分。

在 JP-B2688844 中，公开了含有非离子表面活性剂和酸性染料的组合物。在 JP-A2003-268398 中公开了通过含有苯酚类游离基捕捉剂来提高（包括在曝光条件下的）储藏稳定性的技术。在 JP-A5-271691 中，公开了使一种染料荧光增白剂分散于漂白剂中并在储藏稳定性方面表现卓越的液体漂白剂组合物。

发明内容

[1]本发明涉及一种液体清洗剂，其含有(a)过氧化氢或者在水中生成过氧化氢的化合物[以下称作为(a)成分]、(b)漂白活性化剂[以下称作为(b)成分]0.1~10 质量%、(c)非离子表面活性剂[以下称作为(c)成分]45~80 质量%、(d)水[以下称作为(d)成分]、(e)从硼酸、硼砂以及硼酸盐中挑选的至少一种化合物[以下称作为(e)成分]以及(f)多羟基化合物[以下称作为(f)成分]，该液体清洗剂在 20℃时的 pH 为 4~7。

另外，本发明涉及一种衣物的洗净方法，其特征在于，用 50~1500 容积倍数水稀释上述本发明的液体清洗剂，将其加温至 20~60℃，

从而得到洗净、除菌以及消臭的至少任意一种效果。

另外，本发明是还涉及上述本发明的液体清洗剂的制造方法，其包括：混合(c)成分、(d)成分、(e)成分和(f)成分而调制 pH 为 3~7 的母液的工序；以及将(a)成分和(b)成分同时或者分别地添加到该母液中的工序。

[2]本发明还涉及一种液体漂白性清洗剂组合物，它是含有过氧化氢的液体漂白性清洗剂组合物，由水性液滴分散于含有表面活性剂的连续相中的油包水型乳浊液（W/O 型乳浊液）形成。

发明内容

然而，在 JP-B2669590 和 JP-A10-72595 中，没有提及漂白活性化剂在弱酸性到中性区域中比酸性区域其稳定性显著下降的问题，也就是对于漂白活性化剂稳定性的 pH 的影响，并且对于在现有技术中困难的在 pH3 以上的漂白活性化剂的稳定化方法也没有任何相关描述。

因此，本发明提供一种液体清洗剂，其即使在弱酸性区域中过氧化氢以及漂白活性化剂的稳定性也没有问题，用水稀释后可以将 pH 提高至所需区域，能够从漂白活性化剂生成充分的有机酸。

在本发明中，通过具有该构成，能够表现即使在弱酸性区域中过氧化氢以及漂白活性化剂的稳定性也没有问题的卓越效果。即，本发明的液体清洗剂出人意料的地方是，通过以特别的含量调配非离子表面活性剂，即使在弱酸性区域（pH 大约为 4~7）中也能够维持过氧化氢以及漂白活性化剂的稳定性。另外，由于本发明的液体清洗剂能够将用水稀释前的 pH 设定在弱酸性区域，所以能够将用水稀释后的 pH 提高至高 pH 区域（pH 大约为 8 以上），其结果，能够从漂白活性化剂生成充分的有机酸。

本发明的液体清洗剂即使在 pH 弱酸性区域中其过氧化氢以及漂白活性化剂的稳定性也没有问题，在用水稀释后能够使 pH 上升至满意的区域，其结果，能够从漂白活性化剂生成充分的有机酸，所以可以得到具有卓越的漂白性能的液体清洗剂。

在 JP-A11-181491 或者 JP-A11-181492 所记载的过氧化氢稳定化技术中，长期保存的稳定性不够充分，另外，在并用漂白活性化剂的情

况下存在经储藏后产生黄颜色的变色并损害商品价值等的问题。

另外，在 JP-A6-207196 等中公开的漂白活性化剂、香料以及染料（含有荧光增白剂）均是与现有技术相比较具有高稳定性的物质，由于从稳定性的观点出发而限定了其基剂自身，所以在组合物的设计上存在着很大的制约。

因此，本发明的目的在于提供一种液体漂白性清洗剂组合物，其在液体处于弱酸碱性区域的情况下，也能够有效地抑制在长期保存条件下由于过氧化氢的分解的气体的产生，具有高稳定性。再则，还提供一种液体漂白性清洗剂组合物，其即使配合对于过氧化氢不稳定的漂白活性化剂、香料以及染料等的成分，在长期保存时也不会引起失活和劣化，能够实现高稳定性。

本发明的液体漂白性清洗剂组合物，通过利用由表面活性剂形成的 W/O 型的结构体（乳浊液），有效地抑制了由于过氧化氢分解的气体的产生。更进一步，通过利用本效果，实现了在过氧化氢中不稳定的漂白活性化剂、香料以及染料等成分的稳定化。

根据本发明，提供一种液体漂白性清洗剂组合物，其即使在液体的酸碱性在弱酸性区域的情况下，也能够有效地抑制长期保存时由于过氧化氢分解的气体的产生，具有高稳定性。另外，根据本发明可以得到一种液体漂白性清洗剂组合物，其即使在配合了对于过氧化氢不稳定的漂白活性化剂、香料以及染料等的成分的情况下，在长期保存时也不会引起失活和劣化，并能够实现高稳定性。

在上述的本发明[1]和[2]中，分别包含液体清洗剂的形态（形态 A）和液体漂白性清洗剂组合物的形态（形态 B）。下面就有关各种形态进行说明。

形态 A

本发明的液体清洗剂含有(a)过氧化氢或者在水中生成过氧化氢的化合物[以下称作为(a)成分]、(b)漂白活性化剂[以下称作为(b)成分]0.1~10 质量%、(c)非离子表面活性剂[以下称作为(c)成分]45~80 质量%、(d)水[以下称作为(d)成分]、(e)从硼酸、硼砂以及硼酸盐中挑选的至少一种化合物[以下称作为(e)成分]以及(f)多羟基化合物[以下称

作为(f)成分], 该液体清洗剂在 20°C 时的 pH 为 4~7。

[(a)成分]

本发明的液体清洗剂作为(a)成分含有过氧化氢或者在水中生成过氧化氢的化合物。作为在水中生成过氧化氢的化合物, 可以列举比如过碳酸盐以及过硼酸盐等。(a)成分作为过氧化氢的含量在液体清洗剂中优选 0.1~6 质量%, 更优选的是 0.5~5 质量%, 进一步优选的是 1~4.5 质量%, 最为优选的是 1~3 质量%。在这样的范围中能够获得卓越的漂白效果。

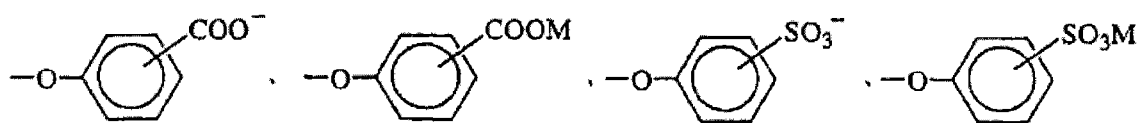
[(b)成分]

本发明的液体清洗剂作为(b)成分含有漂白活性化剂。

在本说明书中, 所谓的漂白活性化剂意味着通过与无机过氧化物反应而生成有机过酸。作为本发明的漂白活性化剂可以列举由以下的通式所表示的具有酯键的化合物。



式中, R 为碳原子数大约 6~13 的直链或者支链的烷基或链烯基、芳基、或者烷基取代芳基, 优选碳原子数大约 6~13 的支链烷基。式中 LG 为脱离基, 具体可以列举以下的基团。

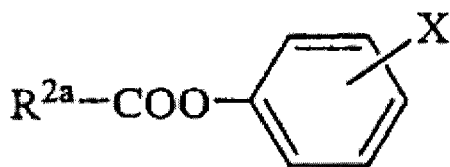


、 $-O-R^1-(O)_p-SO_3^-$ 以及 $-O-R^1-(O)_p-SO_3M$ (在此, R^1 表示烷基, p 表示 0 或者 1, M 表示氢原子、碱金属或者碱土类金属)。另外, R^1 的烷撑基(亚烷基)优选碳原子数为 1~5。

作为本发明的优选的(b)成分, 可以使用相对于羰基在 α 位或者 β 位上具有侧链的总碳原子数 6~13 的烷酰基的漂白活性化剂。这样的漂白活性化剂相比于烷酰基为直链的漂白活性化剂, 因为能够确保在 pH 弱酸性区域中的储藏稳定性的提高, 所以能够赋予液体清洗剂更高的漂白效果以及更高的洗净效果。

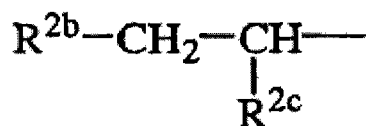
作为具体的优选化合物可以列举由以下的通式(2)所表示的化合

物。

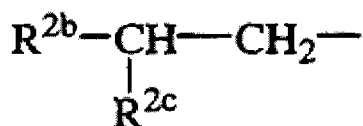


(2)

[式中 $R^{2a}-CO$ 为相对于羰基碳原子在 α 位或者 β 位的至少一方具有侧链的总碳原子数 6~13、优选 7~13 的烷酰基, R^{2a} 优选下述的 α 位支链型或者 β 位支链型。



(α 位支链型)



(β 位支链型)

在此, R^{2b} 为碳原子数 4~10 的烷基, R^{2c} 是从甲基、乙基、丙基以及丁基中选择的基团。X 是从 $-COOM$ 以及 $-SO_3M$ 中选择的基团, M 是氢原子、碱金属或者碱土类金属。]

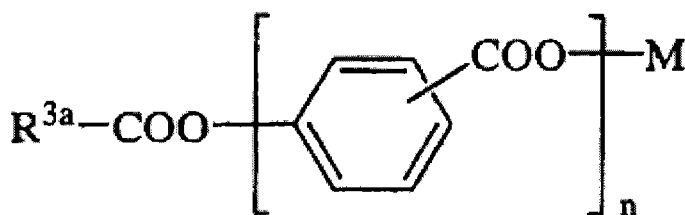
作为一个实施方式, 在通式(2)中的 α 位支链型的化合物可以通过使碳原子数 3~6 的脂肪醛化合物进行醛醇缩合后, 氧化醛基, 接着使所得到的 α 支链型脂肪酸(或者这些酸的卤化物), 与 p-羟基安息香酸、水杨酸、或者 p-羟基苯磺酸盐进行酯化反应来得到。作为 α 位支链型脂肪酸的具体例子, 可以列举 2-甲基戊酸、2-乙基己酸、2-丙基庚酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基庚酸、3-丙基己酸以及 2-丁基辛酸等。

在一个实施方式中, 在通式(2)中的 β 位支链型的化合物可以通过对 1-链烯烃进行加氢甲酰化, 氧化所得到的醛, 接着使所得到的 β 支链型脂肪酸(或者这些酸的卤化物), 与 p-羟基安息香酸、水杨酸、或者 p-羟基苯磺酸盐进行酯化反应来得到。

在以直链 1-链烯烃作为原料的情况下, 经过加氢甲酰化工序而得到的脂肪酸是, 在 β 位上具有甲基支链的 β 支链型脂肪酸以及直链状

的脂肪酸的混合物。在本发明中，优选使用 β 支链型脂肪酸/直链脂肪酸的质量比为 20/80~80/20 的脂肪酸。另外，作为支链 1-链烯烃，从稳定性的观点出发，优选使用异丁烯的 2 聚体以及 3 聚体，对异丁烯的 2 聚体以及 3 聚体分别进行加氢甲酰化而得到的 β 支链型脂肪酸 3,5,5-三甲基己酸以及 3,6,8,8-四甲基壬酸等是优选的。

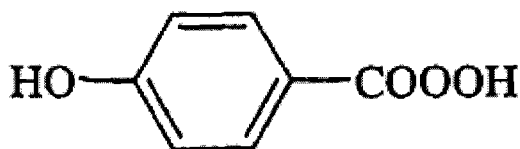
本发明的(b)成分能够由上述 α 支链型脂肪酸、 β 支链型脂肪酸或者这些脂肪酸的酸酐或酸性卤化物，与 p-羟基安息香酸、水杨酸、或者 p-羟基苯磺酸盐进行酯化反应来得到。在使用脂肪酸的酸酐或者酸性卤化物，并与 p-羟基安息香酸或者水杨酸进行酯化反应的情况下，生成并得到 p-羟基安息香酸或者水杨酸进一步缩合的由一般式(3)所表示的多加成体 (poly-addition body)。



(3)

(式中， R^{3a} 是与上述 R^{2a} 相同的意思，M表示氢原子、碱金属或者碱土类金属，n表示2~5的数)

通式(3)的化合物因为能够获得非常高的漂白效果，所以优选包含在液体清洗剂中，其在漂白槽液中或者清洗槽液中与过氧化氢发生反应而生成由 R^{3a} -COOOH表示的有机过酸，并且还生成由



表示的羟基过氧苯甲酸。另外，通式(3)的化合物的量相对于通式(2)的化合物为0.1~50质量%，优选为0.1~30质量%，更为优选的是0.1~15质量%。

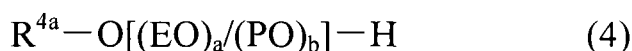
作为本发明的(b)成分是通式(2)表示的化合物，其中的 R^{2a} -CO 优选为 2-乙基己酰基、3,5,5-三甲基己酰基、2-乙基戊酰基、或者 3,6,8,8-四甲基壬酰基，特别地最优选为 3,5,5-三甲基己酰基。另外，优选 X 为

-COOH 的化合物，最为优选的是在 p 位上具有-COOH 的化合物。

在本发明的液体清洗剂中的(b)成分的含量为 0.1~10 质量%，优选为 0.2~5 质量%，更为优选的是 0.2~2 质量%。

[(c)成分]

本发明的液体清洗剂含有作为(c)成分的非离子表面活性剂。作为非离子表面活性剂优选由下述通式(4)所表示的化合物。



(式中， R^{4a} 表示碳原子数为 10~18、优选碳原子数为 12~14 的烷基或者链烯基。a 表示数均加成摩尔数，是 0~20 的数；b 表示数均加成摩尔数，是 0~20 的数；a 以及 b 两者均为 0 的情况除外。数均加成摩尔数 a 优选为 6~15，更为优选的是 7~12，数均加成摩尔数 b 优选为 0~10，更为优选的是 1~5，特别优选的是 1~3。)

另外，在通式(4)中，EO 和 PO 可以以无规共聚物或者嵌段共聚物的任意一种形态进行排列。

另外，本发明的非离子表面活性剂特别优选是，具有氧化乙烯基以及氧化丙稀基的聚氧化烯烷基醚型非离子表面活性剂。该聚氧化烯烷基醚型非离子表面活性剂，可以以无规共聚物或者嵌段共聚物的任意一种形态进行排列，其中优选嵌段共聚物。作为嵌段共聚物的形态，特别优选由下述通式(5)所表示的化合物。



(式中， R^{5a} 表示碳原子数为 10~18、优选碳原子数为 12~14 的烷基或者链烯基。a 是表示数均加成摩尔数 1~20 的数，b 是表示数均加成摩尔数 1~20 的数，c 是表示数均加成摩尔数 1~20 的数。数均加成摩尔数 a 优选为 6~15，更为优选的是 7~12，数均加成摩尔数 b 优选为 1~10，更为优选的是 1~5，特别优选的是 1~3，数均加成摩尔数 c 优选为 6~15，更为优选的是 7~12。)

(c)成分在液体清洗剂中的含量，从提高漂白活性化剂的稳定性的观点出发，优选为 45~80 质量%，更为优选的是 50~75 质量%，特别优选的是 55~70 质量%。

[(e)成分]

本发明的液体清洗剂作为(e)成分含有从硼酸、硼砂以及硼酸盐中挑选的至少一种化合物。作为硼酸盐比如可以列举硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵、四硼酸钠、四硼酸钾以及四硼酸铵等。

[(f)成分]

本发明的液体清洗剂含有作为(f)成分的多羟基化合物 (polyol)。在本发明中, 所谓的多羟基化合物是在液体清洗剂中与(e)成分形成单体或者双聚体而得到的化合物 (参照下述通式), 优选为在邻接的碳原子的双方分别具有一个羟基的部位存在一个以上的化合物, 以及/或者具有三个以上的羟基的化合物。另外, 还优选具有如下结构的化合物, 也就是具有三个以上的羟基并且在邻接的碳原子的双方分别具有一个羟基的部位存在一个以上。作为(f)成分的具体例子, 优选下述(1)~(4)的化合物, 可以使用从这些化合物中挑选的至少一种以上。

(1)甘油、双甘油、三甘油、烷基(碳原子数为1~10)多甘油醚[比如烷基(碳原子数为1~10)二甘油醚、烷基(碳原子数为1~10)三甘油醚]。

(2)从山梨糖醇、甘露糖醇、maltitose、肌醇以及植酸中挑选的糖醇类。

(3)从葡萄糖、芹菜糖、阿拉伯糖、半乳糖、来苏糖、甘露糖、gallose、醛式糖、艾杜糖、塔罗糖、木糖以及果糖中挑选的还原糖类及其衍生物[烷基(多)糖苷等]

(4)从淀粉、葡聚糖、黄原胶、瓜尔胶、凝胶多糖(curdlan)、普鲁兰多糖、直链淀粉以及纤维素中挑选的多糖类。

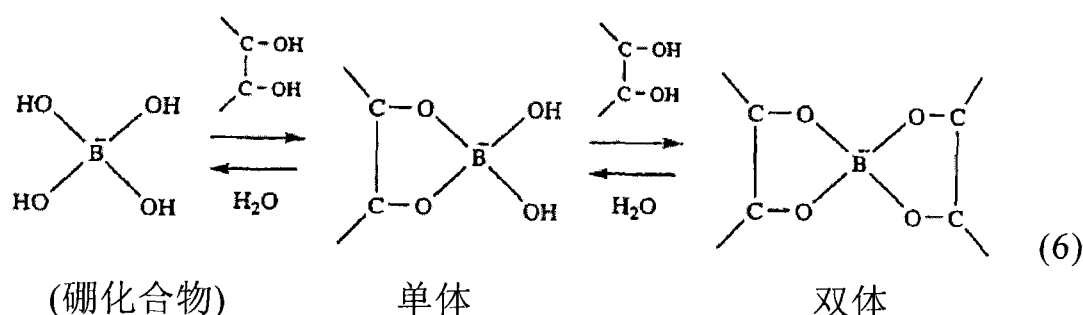
在本发明中, 特别是优选上述(2)的糖醇类, 其能够单独或者使用二个以上。特别是从稳定性以及漂白/洗净效果的观点出发优选使用山梨糖醇。

作为一个实施方式, 本发明的液体清洗剂是可以以特定的组成以及比例使用, 由作为(e)成分从硼酸、硼砂以及硼酸盐中挑选的化合物和作为(f)成分的多羟基化合物构成的pH跳变体系。本发明的液体清洗剂通过进一步具有如此的特定的组成以及比例, 可以体现卓越的pH

跳变效果以及卓越的过氧化氢的稳定性。

在本发明中相对于液体清洗剂由 1000 容积倍的水所稀释的情况下的稀释液在 20℃ 温度条件下的 pH 为 8.5 以上、小于 10.5，优选 9 以上、小于 9.5，因为此时的 pH 范围内能够达到良好的漂白/洗净的效果。

在此，在(e)成分和(f)成分(α,β -二羟基化合物)之间存在着如下述式(6)所示的平衡反应。



在本发明中，为了使稀释溶液的 pH 被调节至 8.5 以上、小于 10.5，优选 pH 跳变体系 (pH jumping system) 的主要成分是双体，相对于存在于液体清洗剂中的全部硼化合物，双体的含量为 70~100 摩尔%，单体的含量为 0~小于 5 摩尔%，并且单独存在的硼酸、硼砂以及/或者硼酸盐的含量优选为 0~小于 25 摩尔%。在本发明中，通过将(f)成分/(e)成分的摩尔比 (硼砂以及硼酸钠的情况下，因为含有四个硼原子，所以视作四当量) 优选调整为 1.5~4、更优选的是 1.5~2.7、进一步优选的是 2~2.7、特别优选的是 2.2~2.7，从而获得卓越的 pH 跳变效果以及过氧化氢和漂白活性化剂的稳定性。

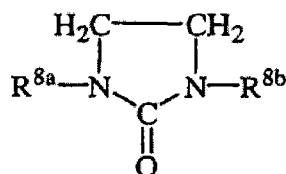
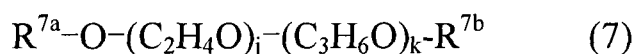
另外，在本发明中，在将(e)成分以及(f)成分调配于液体清洗剂中的情况下，一般在液体清洗剂中变换成上述单体以及双体的化合物。在本发明中所谓的(e)成分含量意味着单独作为单体以及双体而存在的(e)成分的全含量。所谓的(f)成分含量意味着单独作为单体以及双体而存在的(f)成分的全含量。本发明的(e)成分的含量为，从为了要达到卓越的 pH 跳变效果的观点出发，在液体清洗剂中以硼原子计为 0.05~1 质量%，优选为 0.15~0.5 质量%，更为优选的是 0.2~0.4 质量%。从为了要达到卓越的 pH 跳变效果的观点出发，(f)成分的含量在液体清洗剂中占 3~35 质量%，优选为 5~30 质量%，更为优选的是 10~20 质

量%。

另外，被变换的单体以及双体的含量可以通过组合使用硼元素(^{11}B)的 NMR 分光法和 ICP 发光法来算出。

[其他的成分]

另外，在本发明中从提高洗净能力以及提高溶液的稳定性的观点出发优选含有溶剂[以下称之为(g)成分]。作为(g)成分比如可以列举(g1)碳原子数为 1~5 的一元醇、(g2)碳原子数为 2~12 的多元醇、(g3)由下述通式(7)所表示的化合物以及(g4)由下述通式(8)所表示的化合物。



(8)

(式中， R^{7a} 以及 R^{7b} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1~6 的烷基、苯基或者苄基，但是 R^{7a} 以及 R^{7b} 双方同时成为氢原子的情况除外。j 是表示 0~10 的数，k 是表示 0~10 的数，但是 j 以及 k 双方同时为 0 的情况除外。 R^{8a} 以及 R^{8b} 分别独立地表示碳原子数为 1~3 的烷基。)

作为(g1)碳原子数为 1~5 的一元醇，一般可以列举乙醇、丙醇以及异丙醇等。通过调配加入这些低级醇能够进一步提高低温中的体系的稳定性。

作为(g2)碳原子数为 2~12 的多元醇，比如可以列举异丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、以及一缩二丙二醇等。其中优选二元醇。

(g3)的化合物，在通式(7)中的 R^{7a} 以及 R^{7b} 分别是烷基的情况下，特别优选碳原子数为 1~4 的烷基。另外，在通式(7)中，环氧乙烷以及环氧丙烷的平均加成摩尔数 j 以及 k 分别为 0~10 的数（除了 j 以及 k 的双方同时为 0 的情况），但是它们的加成顺序没有特别的限定，也可以是无规则加成的产物。作为(g3)的化合物的具体例子，可以列举乙二醇单丁醚、一缩二丙二醇二甲醚、一缩二乙二醇单乙醚、一缩二乙二

醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、聚氧化乙烯($p=2\sim3$)聚氧化丙烯($p=2\sim3$)二醇二甲醚(p 表示平均加成摩尔数)、聚氧化乙烯($p=3$)二醇苯基醚(苯基三甘醇)、苯基卡必醇、苯基溶纤剂、苄基卡必醇等。其中,从洗净能力的观点出发优选丙二醇单甲醚、一缩二乙二醇单丁醚(丁基二乙二醇)或者聚氧化乙烯($p=1\sim4$)二醇单苯基醚。

另外,作为(g4)的化合物可以优选例示 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮以及 1,3-二乙基-2-咪唑啉酮。

其中,为了满足本发明的性质优选溶剂(g1)、(g2)以及(g3),在这些化合物当中,特别优选从乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、异戊二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、聚氧化乙烯(平均加成摩尔数 1~3)二醇单丁醚以及聚氧化乙烯(平均加成摩尔数 1~4)二醇单苯基醚中挑选的溶剂,更进一步优选的是聚氧化乙烯(平均加成摩尔数 1~3)二醇单丁醚以及聚氧化乙烯(平均加成摩尔数 1~4)二醇单苯基醚或者丙二醇。

本发明的液体清洗剂可优选含有(g)成分 0.01~40 质量%,更优选的是 0.1~30 质量%,更为优选的是 1~20 质量%。

另外,从过氧化氢的稳定性的观点出发,在本发明中优选含有多价螯合剂,进一步优选具有磷酸基或者磷酸盐基的化合物[以下称之为(h)成分]。作为具体的具有磷酸基或者磷酸盐基的多价螯合剂,可以列举从乙烷-1,1-二磷酸、乙烷-1,1,2-三磷酸、乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸、羟基乙烷-1,1,2-三磷酸、乙烷-1,2-二羧基-1,2-二磷酸以及羟甲基磷酸中挑选的磷酸或者这些磷酸的碱金属盐或者烷醇胺盐;从 2-磷酰基丁烷-1,2-二羧酸、1-磷酰基丁烷-2,3,4-三羧酸以及 α -甲基磷酰基琥珀酸中挑选的磷酰基羧酸或者这些酸的碱金属盐或者烷醇胺盐等,优选磷酸或其碱金属盐,特别是乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸或者其碱金属盐为最优选。

在本发明中,从获得进一步优选的 pH 跳变效果的观点以及获得过氧化氢的稳定性的观点出发,(h)成分的含量优选为 0.05 质量%以上、小于 0.3 质量%,更优选的是 0.1 质量%~0.25 质量%,进一步优选的是 0.15 质量%~0.2 质量%的范围。

在本发明中,除了磷酸类多价螯合剂之外,也可以合并使用具有

羧基的脂肪酸或者其盐、聚羧酸或者其盐、氨基聚羧酸或者其盐、以及/或者高分子螯合剂[以下称之为(h')成分]。在此,本发明中的脂肪酸或者其盐意味着碳原子数为 1~18 的饱和或者不饱和脂肪酸或者其盐,所谓聚羧酸意味着在分子中具有二个以上羧基的分子量小于 1000 的化合物,如柠檬酸以及琥珀酸等。所谓氨基聚羧酸或者其盐是在氨基上结合乙酰基或者琥珀酸基的化合物,如乙二胺四乙酸或者其盐、氮川三乙酸(nitrilotriacetic acid)或者其盐、二乙三胺五乙酸或者其盐等。另外,所谓高分子螯合剂是将丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸以及丁烯酸等的具有聚合性不饱和键的羧酸化合物进行聚合而得到的分子量为 1000 以上、100000 以下的化合物。这个分子量为重均分子量,能够以 GPC(凝胶渗透色谱)法或光散射法等的一般的方法进行测定。

在本发明中,在上述羧酸化合物类中如果是使用脂肪酸或者其盐、聚羧酸或者其盐、以及/或者氨基聚羧酸或者其盐的情况下,则在液体清洗剂中的这些化合物的合计量优选为小于 0.2 质量%,更为优选的是小于 0.1 质量%。

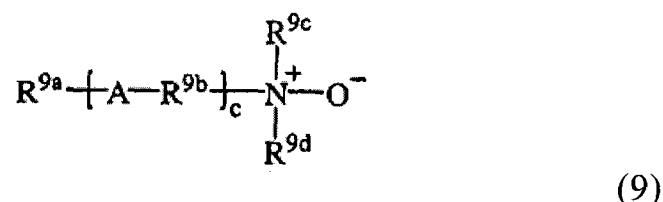
本发明的液体清洗剂可以含有作为(i)成分的除了(c)成分非离子表面活性剂之外的表面活性剂。作为可以使用的表面活性剂,可以列举阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及/或者两性表面活性剂。

作为阴离子表面活性剂,可以列举直链或者支链的烷基(碳原子数为 8~18)苯磺酸盐、烷基(碳原子数为 8~18)硫酸酯盐或者链烯基(碳原子数为 8~18)硫酸酯盐、 α -链烯基(碳原子数为 8~18)磺酸盐、烯化氧数均加成摩尔数 1~6 的聚氧化烯烷基醚硫酸盐或者聚氧化烯链烯基醚硫酸盐(烷基或者链烯基的碳原子数为 8~18)、链烷烃(碳原子数为 8~18)磺酸盐、 α -磺基脂肪酸盐(碳原子数为 8~18)、 α -磺基脂肪酸酯盐(优选碳原子数为 8~18 的 α -磺基脂肪酸和碳原子数为 1~2 的醇的酯盐)、烷基(碳原子数为 8~18)甘油醚磺酸盐等。这些阴离子表面活性剂既可以单独使用,也可以合并使用二种以上。作为盐适宜使用钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、烷醇胺盐以及铵盐等,从洗净效果的观点出发优选使用钠盐、钾盐或者镁盐。

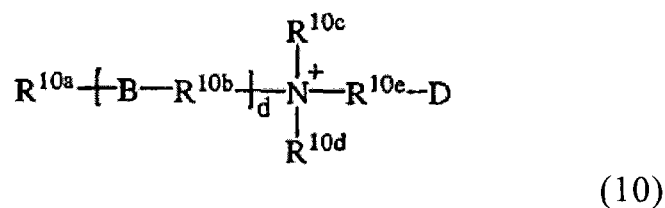
作为阳离子表面活性剂可以列举季铵盐,其在结合于氮原子的基

团中，一个或者二个基团是碳原子数为 10~18 的烃基，该烃基可以被酯基或者酰胺基中断，其余基团是碳原子数为 1~3 的烷基或者羟烷基。该季铵盐优选是碳原子数为 1~3 的烷基硫酸酯盐。

从洗净效果的观点出发，优选含有从下述通式(9)以及通式(10)中挑选的化合物作为两性表面活性剂。



(式中， R^{9a} 表示碳原子数为 8~16、优选碳原子数为 10~16、特别优选碳原子数为 10~14 的直链烷基或者链烯基； R^{9c} 以及 R^{9d} 分别独立地表示碳原子数为 1~3 的烷基或者羟烷基，优选为甲基、乙基或者羟乙基。 R^{9b} 表示碳原子数为 1~5、优选碳原子数为 2 或者 3 的烷撑。A 是从 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 以及 $-\text{O}-$ 中挑选的基团，c 为 0 或者 1 的数。)



(式中， R^{10a} 表示碳原子数为 9~23、优选碳原子数为 9~17、特别优选碳原子数为 9~15 的烷基或者链烯基； R^{10b} 表示碳原子数为 1~6、优选碳原子数为 2 或者 3 的烷撑。B 是从 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 以及 $-\text{O}-$ 中挑选的基团，d 为 0 或者 1 的数。 R^{10c} 以及 R^{10d} 分别独立地表示碳原子数为 1~3 的烷基或者羟烷基， R^{10e} 表示可以被羟基取代的碳原子数为 1~5、优选碳原子数为 1~3 的烷撑。D 是从 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 中挑选的基团。)

在本发明中，(i)成分的含量在液体清洗剂中优选为 0~10 质量%，从储藏时的溶液稳定性以及漂白活性剂稳定性的观点出发，更为优选的是 0~5 质量%，特别优选的是 0~3 质量%。

在本发明中，可以将上述(a)、(b)、(c)、(e)以及(f)成分，如果必要的话还有(g)、(h)、(i)成分等，与(d)成分的水相混合来得到本发明的液

体清洗剂，从储藏稳定性的观点出发，所使用的水优选是除去了溶解于水中的微量金属元素的离子交换水或者蒸馏水。

另外，在本发明中，可通过如下工序调制本发明的液体清洗剂：混合(c)成分、(d)成分、(e)成分以及(f)成分来调制母液的工序，该混合物的pH为3~7、优选pH3.5~6.5、特别优选pH4~6；以及，将(a)成分以及(b)成分同时或者分别添加到该母液中的工序。在分别添加到母液的工序中，可以先添加(a)成分，也可以先添加(b)成分。再有，在同时添加的工序中，可以预先混合(a)成分和(b)成分，然后将该混合液添加到母液中，但是从漂白活性化剂的稳定性的观点出发，优选同时分别地添加(a)成分以及(b)成分。另外，在将(b)成分添加到母液中的时候，可以预先混合(c)成分的一部分和(b)成分，然后将该混合物添加到母液中。进一步在使用(g)成分的情况下，可以在母液调制时与他成分共同进行添加。

作为本发明的液体清洗剂的使用方法，以50~1500容积倍的水稀释该液体清洗剂，将稀释液的温度提高至20~60℃、优选25~40℃，从而获得漂白、洗净、除菌以及消臭的至少任意一种效果。为了获得更高的漂白、洗净、除菌以及消臭的至少任意一种效果，进一步优选以100~1000容积倍的水来稀释本发明的液体清洗剂。

本发明的液体清洗剂在20℃温度条件下的pH为4~7，优选为4.3~6.5，更为优选的是4.6~6.5，特别优选的是5~6。为了将液体清洗剂的pH调整至该pH范围内，可以单独使用或者并用如下的pH调整剂，如盐酸、硫酸等的无机酸，或者柠檬酸、琥珀酸、苹果酸、富马酸、酒石酸、丙二酸以及马来酸等的有机酸的酸剂；或者氢氧化钠、氢氧化钾、氨水以及其衍生物、胺盐（单乙醇胺、二乙醇胺以及三乙醇胺等）、碳酸钠、碳酸钾等的碱剂。其中，特别优选使用从盐酸、硫酸中挑选的无机酸，或者从氢氧化钠、氢氧化钾中挑选的无机碱。

在本说明书中，所谓的液体清洗剂意味着透明状态或者半透明状态或者乳浊状态的液体清洗剂，在透明状态或者半透明状态的情况下，可以是一相也可以是二相以上的多相（优选为二相或者三相、更为优选的是二相）。

本发明的液体清洗剂是由多相构成的情况下，可以在使用前进行

振动或者搅拌使其混合均匀后予以使用。

本发明的液体清洗剂可以作为衣物等的纤维制品的洗涤用清洗剂，尤其可以良好地用作洗衣机用的液体清洗剂。

形态 B

本发明的液体漂白性清洗剂组合物是含有过氧化氢的液体漂白性清洗剂组合物，是由水性液滴分散于含有表面活性剂的连续相中的油包水型乳浊液（W/O 型乳浊液）形成的。

[过氧化氢]

本发明的组合物作为漂白基剂含有过氧化氢[以下称之为(A)成分]。就过氧化氢的形态而言，从溶液稳定性的观点出发，相比于过碳酸钠等的粉末型，更优选液状的过氧化氢。

本发明的(A)过氧化氢的含量优选为在液体漂白性清洗剂组合物当中占 0.1~20 质量%，更优选的是 0.5~10 质量%，更为优选的是 1~6 质量%，在如此的含量范围内时能够获得卓越的漂白效果。

[表面活性剂]

为了利用由表面活性剂形成的 W/O 型的结构体，从而有效地抑制由过氧化氢的分解而产生的气体，在本发明的组合物中含有表面活性剂[以下称之为(B)成分]。作为能够使用的表面活性剂可以列举非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及两性表面活性剂。

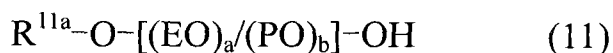
作为阴离子表面活性剂[以下称之为(B1)成分]包括，具有碳原子数为 8~18 的烷基或者链烯基的烷基或者链烯基苯磺酸盐、聚氧化烯烷基醚硫酸酯盐、烷基硫酸酯盐、 α -链烯烃磺酸盐、 α -磺基脂肪酸盐或者 α -磺基脂肪酸低级烷醇酯盐等。

作为烷基苯磺酸盐，可以使用任意一种在洗涤剂用表面活性剂市场中一般流通的物质中的、烷基的平均碳原子数为 8~16 的物质。比如可以使用花王株式会社制造的 Neopellex F25、Shell 公司制造的 Dobs102 等。另外，在工业上，烷基苯磺酸盐也可以通过将作为洗涤剂

用原料而广泛地流通的烷基苯，用氯磺酸、亚硫酸气体等的氧化剂进行磺化来获得。烷基的平均碳原子数优选为 10~14。另外，聚氧化烯烷基醚硫酸盐可通过，以平均 0.5~5 摩尔环氧乙烷(以下称之为 EO)对于每一分子平均碳原子数为 10~18 的直链或者支链的伯醇或者直链仲醇的方式进行加成，将其用比如特开平 9-137188 号中所记载的方法进行硫酸化而得到。烷基的平均碳原子数优选为 10~16。烷基硫酸酯盐可以通过使用 SO₃ 或者氯磺酸来磺化碳原子数为 10~16、优选碳原子数为 10~14 的直链或者支链一级醇或者直链二级醇，并将其中和来得到。 α -链烯烃磺酸盐可以通过用 SO₃ 磺化碳原子数为 8~18 的 1-链烯烃，并经过水合作用以及中和来生成，它是羟基存在于烃基中的化合物和不饱和键存在于烃基中的化合物的混合物。另外，作为 α -磺基脂肪酸低级烷醇酯盐，其脂肪酸残基的碳原子数优选为 10~16，从洗净效果的观点出发优选甲酯或者乙酯。作为这个(B1)成分的盐优选钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、烷醇胺盐以及铵盐，从洗净效果的观点出发进一步优选钠盐、钾盐以及镁盐。

在本发明中，从洗净效果的观点出发，特别优选具有碳原子数为 10~14 的烷基并且环氧乙烷平均加成摩尔数为 1~3 的聚氧化乙烯烷基硫酸酯盐，以及具有碳原子数为 11~15 的烷基的烷基苯磺酸盐。

作为非离子表面活性剂[以下称之为(B2)成分]优选由下述通式(11)所表示的化合物。



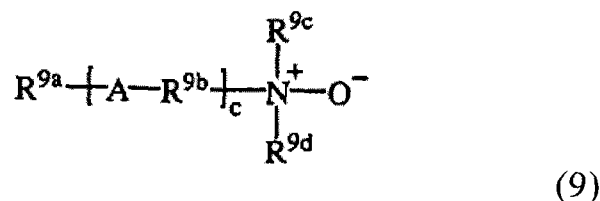
(式中，R^{11a}表示碳原子数为 10~18、优选碳原子数为 12~14 的烷基或者链烯基。EO 是表示氧化乙烯基，PO 是表示氧化丙烯基。a 是表示平均加成摩尔数 0~20 的数，b 是表示平均加成摩尔数 0~20 的数，a 以及 b 两者同时均为 0 的情况除外。平均加成摩尔数 a 优选为 6~15，更为优选的是 7~12；平均加成摩尔数 b 优选为 0~10，更为优选的是 1~5，特别优选的是 1~3 的数。)

另外，在通式(11)中，EO 和 PO 可以以无规共聚物或者嵌段共聚物的任意一种形态进行排列。

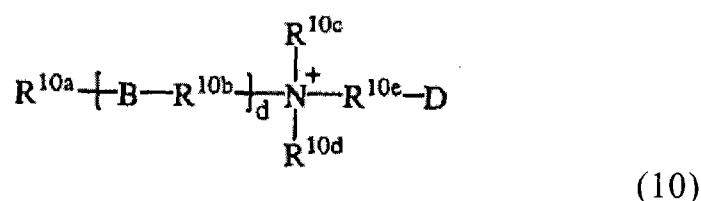
另外，也可以使用具有碳原子数为 5~13 的烷基、优选具有支链烷基的烷基甘油醚。

阳离子表面活性剂[以下称之为(B3)成分]是季铵盐(优选碳原子数为1~3的烷基硫酸酯盐),其在结合于氮原子的四个基团中,一个或者二个基团是碳原子数为10~18的烃基,该烃基可以被酯基或者酰胺基中断,其余基团是碳原子数为1~3的烷基或者羟烷基。但是,在合并使用漂白活性化剂的时候,由于它会降低稳定性,优选不添加(B3)成分。

作为两性表面活性剂[以下称之为(B4)成分],从洗净效果的观点出发,优选含有从由下述通式(9)所表示的化合物或者由下述通式(10)所表示的化合物中挑选的化合物。



(式中, R^{9a} 表示碳原子数为8~16、优选碳原子数为10~16、特别优选碳原子数为10~14的直链烷基或者链烯基; R^{9c} 以及 R^{9d} 分别独立地表示碳原子数为1~3的烷基或者羟烷基,优选为甲基、乙基或者羟乙基。 R^{9b} 表示碳原子数为1~5、优选碳原子数为2或者3的烷撑。A是从 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 以及 $-\text{O}-$ 中挑选的基团,c为0或者1的数。)



(式中, R^{10a} 表示碳原子数为9~23、优选碳原子数为9~17、特别优选碳原子数为9~15的烷基或者链烯基; R^{10b} 表示碳原子数为1~6、优选碳原子数为2或者3的烷撑。B是从 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 以及 $-\text{O}-$ 中挑选的基团,d为0或者1的数。 R^{10c} 以及 R^{10d} 分别独立地表示碳原子数为1~3的烷基或者羟烷基, R^{10e} 表示可以被羟基取代的碳原子数为1~5、优选碳原子数为1~3的烷撑。D是从 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 中挑选的基团。)

在本发明中,优选从(B1)成分以及(B2)成分中挑选的表面活性剂,

特别是为了高效率地形成 W/O 型乳浊液，从而抑制从过氧化氢分解而产生的气体，进一步优选(B2)成分。另外，从稳定性的观点出发，在含有后述的漂白活性化剂的情况下也优选含有(B2)成分。

在本发明的清洗剂组合物中，从抑制气体发生的效果的观点出发，在全部表面活性剂中的(B2)成分的比例为 60 质量%以上，进一步优选 70 质量%以上。

在本发明中，(B)成分的含量优选为在液体漂白性清洗剂组合物中占 30~80 质量%，从储藏时的溶液稳定性的观点出发，更优选为 45~80 质量%，进一步优选的是 50~75 质量%，特别优选的是 55~70 质量%。

另外，在合并使用漂白活性化剂的时候，(B4)的两性表面活性剂有可能会降低稳定性，所以使用时要注意。(B4)成分的具体含量为 0.5 质量%以下，优选为 0.3 质量%以下，特别优选的是 0.1 质量%以下。

另外，在本发明中，从洗净效果的观点出发最优选(B2)成分，特别优选具有氧化乙烯基以及氧化丙烯基的聚氧化烯烷基醚型非离子表面活性剂，最优选在通式(11)中 a 为 8~12、b 为 0~3 的聚氧化烯烷基醚型非离子表面活性剂。(B2)成分在组合物中的含量为 30~80 质量%，优选为 45~80 质量%，进一步优选的是 50~75 质量%，特别优选的是 55~70 质量%。

作为识别本发明的组合物是否形成 W/O 型的乳浊液的方法，可以通过组合使用，通过测定电导率来进行的连续相的确定以及通过光散射法来进行的结构体的粒径测定来进行确认。

从提高过氧化氢的稳定性的观点出发，本发明的液体漂白性清洗剂组合物中可以添加水性螯合剂以及/或者防氧化剂。

[水性螯合剂]

作为本发明的水性螯合剂[以下称之为(C1)成分]，优选含有膦酸基或者膦酸盐基的化合物。作为具体的含有膦酸基或者膦酸盐基的水性螯合剂，可以列举从乙烷-1,1-二膦酸、乙烷-1,1,2-三膦酸、乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸、羟乙烷-1,1,2-三膦酸、乙烷-1,2-二羧基-1,2-二膦酸以及羟甲基膦酸中挑选的膦酸或者这些膦酸的碱金属盐或者烷醇胺盐；从 2-

膦酰基丁烷-1,2-二羧酸、1-膦酰基丁烷-2,3,4-三羧酸以及 α -甲基膦酰基琥珀酸中挑选的膦酰基羧酸或者这些酸的碱金属盐或者烷醇胺盐等，优选膦酸或者它的碱金属盐，特别是乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸或者它的碱金属盐为最优选。

在本发明中，从过氧化氢稳定性和溶液稳定性的观点出发，(C1) 成分的含量优选为 0.05 质量%~2 质量%，更优选为 0.1 质量%~1 质量%，进一步优选的是 0.15 质量%~0.2 质量%的范围。

在本发明中，除了膦酸类多价螯合剂之外，也可以合并使用具有羧酸基的脂肪酸或者其盐、聚羧酸或者其盐、氨基聚羧酸或者其盐，以及/或者高分子类螯合剂[以下称之为(C1')成分]。在此，本发明中所称的脂肪酸或者其盐意味着碳原子数为 1~18 的饱和或者不饱和脂肪酸或者其盐，所谓的聚羧酸是指柠檬酸、琥珀酸等的在分子中有二个以上羧酸基的分子量小于 1000 的化合物。所谓的氨基聚羧酸或者其盐是指将乙酸基或者琥珀酸基结合于氨基的化合物，如乙二胺四乙酸或者其盐、氮川三乙酸或者其盐、二乙三胺五乙酸或者其盐等。另外，作为高分子螯合剂是将丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸以及丁烯酸等的具有聚合性不饱和键的羧酸化合物进行聚合而得到的分子量为 1000 以上、100000 以下的化合物。这个分子量为重量平均分子量，能够以 GPC（凝胶渗透色谱）法或光散射法等的一般的方法进行测定。

在本发明中，在上述羧酸化合物类中如果是使用脂肪酸或者其盐、聚羧酸或者其盐、以及/或者氨基聚羧酸或者其盐的情况下，则在组合物中的这些化合物的合计量优选为小于 3 质量%，更为优选的是小于 2 质量%。

[抗氧化剂]

作为在本发明中能够使用的抗氧化剂[以下至称之为(C2)成分]，可以列举二丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基苯甲醚(BHA)、生育酚(维生素 E)、L-抗坏血酸、异抗坏血酸、儿茶素、酚羧酸(盐)以及酚磺酸(盐)等，从溶液稳定性的观点出发优选生育酚、儿茶素、酚磺酸(盐)、酚羧酸(盐)。在本发明组合物中的抗氧化剂的含量优选为 0.1~3 质量%。

[对过氧化氢不稳定的化合物]

从提高作为清洗剂的商品价值的目的出发，本发明的液体漂白性清洗剂组合物中优选进一步含有从漂白活性化剂、香料以及染料中挑选的一种以上的对过氧化氢不稳定的化合物[以下称之为(D)成分]。在本说明书中，所谓对过氧化氢不稳定的化合物，是指在分子中具有酯基、醛基、缩醛基以及不饱和键等的具有能够被过氧化氢切断其化学键的结构化合物。这些对过氧化氢不稳定的化合物有着在过氧化氢中容易变性·失活的问题，但是通过本发明的过氧化氢稳定化效果，能够实现那些不稳定化合物的稳定化。

[漂白活性化剂]

在本说明书的B形态中的漂白活性化剂与A形态中的漂白活性化剂相同。

[香料]

作为在本发明中所使用的香料，使用包含从I) 醛类化合物、II) 酯类化合物、III) 缩醛类化合物、IV) 内酯类化合物以及V) 含有不饱和键的化合物中挑选的一种以上的香料成分的物质。这些化合物因为具有容易被氧化的结构，所以一般作为容易变性的香料成分是众所周知的。作为在本发明中能够使用的香料成分的具体例子，比如可以列举以下的化合物。

I) 醛类化合物

己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一烷醛、十二烷醛、十三烷醛、三甲基己醛、甲基辛基乙醛、甲基壬基乙醛、反式-2-己烯醛、顺式-4-庚烯醛、2,6-壬二烯醛、顺式-4-癸烯醛、十一碳烯醛、反式-2-十二碳烯醛、三甲基十一碳烯醛、2,6,10-三甲基-5,9-十一碳二烯醛、柠檬醛、香茅醛、羟基香茅醛、紫苏醛、甲氧基二氢化香茅醛、香茅氧基乙醛、2,4-二甲基-3-环己烯基羧醛、异环柠檬醛、苔青醛(centenal)、柑青醛、新铃兰醛、鲜草醛(berne aldehyde)、道必卡尔醛(dupical, 4-[三环-(5.2.1.0)-癸基-8]丁醛)、马赛醛(maceal, 5(或6)-甲基-7(或8)-(1-

甲基乙基)双环[2.2.2]辛-5-烯-2-羧醛)、波罗尼醛 (boronal, 2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己-1-烯基)-2-丁烯醛)、紫罗兰醛 (cetonal, 2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-2(1)-环己烯-1基)丁醛)、苯甲醛、苯乙醛、苯丙醛、肉桂醛、 α -戊基肉桂醛、 α -己基肉桂醛、龙葵醛、茴香醛、*p*-甲基苯乙醛、枯醛、仙客来醛、3-(*p*-叔丁基苯基)-丙醛、*p*-乙基-2,2-二甲基氢化肉桂醛、2-甲基-3-(*p*-甲氧苯基)-丙醛、*p*-叔丁基- α -甲基氢化肉桂醛、水杨醛、胡椒醛、新洋茉莉醛、香草醛、乙基香草醛以及甲基香草醛等等。

II) 酯类化合物

甲酸酯、顺式-3-己烯醇甲酸酯、甲酸里哪酯、甲酸香茅酯、甲酸香叶酯、甲酸苜酯、甲酸苯乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、环戊烯基乙酸甲酯、乙酸己酯、顺式-3-己烯醇乙酸酯、反式-2-己烯醇乙酸酯、乙酸异壬酯、乙酸香茅酯、乙酸熏衣草酯、乙酸香叶酯、乙酸里哪酯、乙酸月桂烯酯、乙酸松油酯、3-萜醇乙酸酯 (menthyl acetate)、乙酸二氢松油酯 (menthanyl acetate)、乙酸诺卜酯、乙酸 *n*-冰片酯、乙酸异冰片酯、乙酸 *p*-叔丁基环己酯、乙酸 *o*-叔丁基环己酯、乙酸三环癸烯酯、乙酸 2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲酯、乙酸苜酯、乙酸苯乙酯、乙酸苏合香酯、乙酸肉桂酯、乙酸茴香酯、乙酸对甲酚酯、乙酸胡椒酯、乙酸丁香酚酯、乙酸异丁香酚酯、乙酸愈疮木酯、乙酸柏木酯、乙酸香根酯、乙酸十氢- β -萘酚酯、丙酸酯、丙酸异戊酯、丙酸香茅酯、丙酸香叶酯、丙酸里哪酯、丙酸松油酯、丙酸苜酯、丙酸肉桂酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸三环癸烯酯、乙酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸异戊酯、丁酸异戊酯、丁酸己酯、丁酸里哪酯、丁酸香叶酯、丁酸香茅酯、丁酸苜酯、异丁酸顺式-3-己烯醇酯、异丁酸香茅酯、异丁酸香叶酯、异丁酸里哪酯、异丁酸苜酯、异丁酸苯乙酯、异丁酸苯氧基乙酯、异丁酸三环癸烯酯、异戊酸乙酯、戊酸丙酯、异丁酸香茅酯、异戊酸香叶酯、异戊酸苜酯、异戊酸肉桂酯、异戊酸苯乙酯、己酸乙酯、己酸烯丙酯、庚酸乙酯、庚酸烯丙酯、癸酸乙酯、惕各酸香茅酯、辛酸羧酸甲酯、2-戊氧基乙醇酸烯丙酯、顺式-3-己烯基甲基碳酸酯、丙酮酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酸乙酯、安息香酸甲酯、

安息香酸乙酯、安息香酸异丁酯、安息香酸异戊酯、安息香酸香叶酯、安息香酸里哪酯、安息香酸苜酯、安息香酸苯乙酯、二羟基二甲基安息香酸甲酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、苯乙酸异戊酯、苯乙酸香叶酯、苯乙酸苜酯、苯乙酸苯乙酯、苯乙酸 p-甲苯酯、肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、肉桂酸苜酯、肉桂酸肉桂酯、肉桂酸苯乙酯、水杨酸甲酯、水杨酸乙酯、水杨酸异丁酯、水杨酸异戊酯、水杨酸己酯、水杨酸顺式-3-己烯酯、水杨酸苜酯、水杨酸苯乙酯、茴香酸甲酯、茴香酸乙酯、邻氨基苯甲酸甲酯、邻氨基苯甲酸乙酯、甲基氨茴酸甲酯、茉莉酮酸甲酯、二氢化茉莉酮酸甲酯、甲基苯基缩水甘油酸乙酯、苯基缩水甘油酸乙酯、glycomel、fracton、freistone(乙基-2,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-乙酸酯)、fretate、dibescone (ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexene-1-carboxylate & ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexenecarbonate)以及 2-甲基-6-戊基-4-氧代-2-环己烯碳酸乙酯等等。

III) 缩醛类化合物

辛醛乙二醇缩醛、乙醛乙基顺式-3-己烯基缩醛、柠檬醛二甲缩醛、柠檬醛二乙缩醛、乙醛乙基里哪缩醛、苯乙醛二甲缩醛、龙葵醛二甲缩醛、苯乙醛甘油缩醛、乙醛乙基苯基乙基缩醛、乙醛苯乙基丙基缩醛、苯丙醛丙二醇缩醛、4,4,6-三甲基-2-苜基-1,3-二噁烷、2-丁基-4,4,6-三甲基-1,3-二噁烷、四氢茛并-m-二噁烷、二甲基四氢茛并-m-二噁烷、以及卡拉花醛(karanal)等等。

IV) 内酯化合物

可以列举 γ -辛内酯、 γ -壬内酯、 γ -癸内酯、 γ -十一烷内酯、 δ -癸内酯、香豆素、二氢化香豆素、茉莉内酯 (jasmolactone) 以及茉莉内酯 (jasmine lactone) 等等。

V) 含有不饱和键的化合物

α -蒎烯、 β -蒎烯、蒎烯、香叶烯、柠檬烯、萜品油烯、罗勒烯、 γ -萜品烯、 α -水芹烯、p-二聚戊烯、 β -丁子香烯、 β -法呢烯、1,3,5-十一烷三烯炔、二苯甲烷、反式-2-己烯醇、顺式-3-己烯醇、1-辛烯-3-醇、9-癸烯醇、4-甲基-3-癸烯-5-醇、10-十一碳烯醇、反式-2-顺式-6-壬二烯醇、

里哪醇、香叶醇、橙花醇、香茅醇、香叶烯醇、薰衣草醇、二氢化香叶烯醇、别罗勒烯醇、松油醇、异长叶薄荷醇、诺卜醇、法呢醇、橙花叔醇、甜没药萜醇、岩兰草醇、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醇、2,2-二甲基-3-(3-甲基)-丙醇、龙涎醇(ambrinol)、肉桂醇、丁字香酚、异丁子香酚、丙烯基乙基愈创木酚、檀香醇、檀香 208、白雷曼檀香(Sandalmysore core)、黑檀醇、聚檀香醇、氧化橙花醇、myroxide、玫瑰醚、rimetol、薄荷呔喃、氧化芳樟醇、三环癸烯基甲醚、柏木醚、木鸢醚、草蒿脑、甲基丁子香酚以及甲基异丁子香酚等等。

在香料中，含有醛基、酯基、缩醛基或者不饱和键的化合物优选占全香料成分中的 50 质量%以上，进一步优选的是占 60~90 质量%。

在本发明中的香料的调配量没有特别的限制，从喜好性和溶液的稳定性的观点出发，在组合物中的香料含量为 0~10 质量%，优选为 0.01~5 质量%，进一步优选的是 0.1~2 质量%。

[染料]

在本发明中所使用的染料只要是通常用作染料的物质就没有特别的限制，相当于作为溶液的着色剂的染料，也可以相当于荧光染料。作为在本发明中所使用的染料，可以使用法定色素手册（日本化妆品工业连络会编）和染料便览（有机合成手册）中所记载的物质以及一般调配于清洗剂中的荧光染料（荧光增白剂）等，具体使用从(i)油性染料、(ii)分散染料、(iii)碱性染料、(iv)酸性染料、(v)直接染料、(vi)偶氮染料以及(vii)荧光染料中挑选的一种以上的染料成分。这些化合物都具有容易被氧化的结构，所以是在过氧化氢的存在下通常容易变性·无色化的成分。作为在本发明中所能够使用的染料成分的具体例子比如可以列举以下的化合物。

(i)油性染料

C. I. Solvent Yellow 2、C. I. Solvent Yellow 6、C. I. Solvent Yellow 14、C. I. Solvent Yellow 33、C. I. Solvent Orange 1、C. I. Solvent Orange 2、C. I. Solvent Orange 14、C. I. Solvent Orange 1、C. I. Solvent Red 1、C. I. Solvent Red 3、C. I. Solvent Red 23、C. I. Solvent Red 24、C. I.

Solvent Red 27、C. I. Solvent Violet 13、C. I. Solvent Violet 14、C. I. Solvent Blue 11、C. I. Solvent Blue 12、C. I. Solvent Blue 35 以及 C. I. Solvent Blue 36 等。

(ii)分散染料

C. I. Disperse Yellow 4、C. I. Disperse Yellow 51、C. I. Disperse Orange 11、C. I. Disperse Red 4、C. I. Disperse Red 11、C. I. Disperse Red 15、C. I. Disperse Violet 1、C. I. Disperse Violet 4、C. I. Disperse Violet 8、C. I. Disperse Violet 18、C. I. Disperse Violet 23、C. I. Disperse Violet 26、C. I. Disperse Violet 28、C. I. Disperse Violet 30、C. I. Disperse Violet 37、C. I. Disperse Blue 1、C. I. Disperse Blue 3、C. I. Disperse Blue 5、C. I. Disperse Blue 6、C. I. Disperse Blue 7、C. I. Disperse Blue 26、C. I. Disperse Blue 27、C. I. Disperse Blue 52、C. I. Disperse Blue 54、C. I. Disperse Blue 55、C. I. Disperse Blue 56、C. I. Disperse Blue 60、C. I. Disperse Blue 61、C. I. Disperse Blue 62、C. I. Disperse Blue 64、C. I. Disperse Blue 72、C. I. Disperse Blue 73、C. I. Disperse Blue 81、C. I. Disperse Blue 87、C. I. Disperse Blue 90、C. I. Disperse Blue 91、C. I. Disperse Blue 97、C. I. Disperse Blue 98、C. I. Disperse Blue 99、C. I. Disperse Blue 103、C. I. Disperse Blue 104、C. I. Disperse Blue 105、C. I. Disperse Blue 108 等。

(iii)碱性染料

C. I. Basic Blue 3、C. I. Basic Blue 7、C. I. Basic Blue 21、C. I. Basic Blue 22 等。

(iv)酸性染料

C. I. Acid Yellow 1、C. I. Acid Yellow 7、C. I. Acid Orange 10、C. I. Acid Orange 19、C. I. Acid Orange 20、C. I. Acid Orange 28、C. I. Acid Orange 33、C. I. Acid Orange 41、C. I. Acid Orange 45、C. I. Acid Red 1、C. I. Acid Red 6、C. I. Acid Red 8、C. I. Acid Red 9、C. I. Acid Red 13、C. I. Acid Red 14、C. I. Acid Red 18、C. I. Acid Red 26、C. I. Acid Red 27、

C. I. Acid Red 37、C. I. Acid Red 80、C. I. Acid Red 82、C. I. Acid Red 88、C. I. Acid Red 154、C. I. Acid Red 184、C. I. Acid Violet 41、C. I. Acid Violet 43、C. I. Acid Violet 51、C. I. Acid Blue 23、C. I. Acid Blue 23、C. I. Acid Blue 25、C. I. Acid Blue 27、C. I. Acid Blue 40、C. I. Acid Blue 41、C. I. Acid Blue 43、C. I. Acid Blue 45、C. I. Acid Blue 78、C. I. Acid Blue 80、C. I. Acid Blue 92、C. I. Acid Blue 112、C. I. Acid Blue 126、C. I. Acid Blue 129、C. I. Acid Blue 138、C. I. Acid Blue 161、C. I. Acid Blue 182、C. I. Acid Blue 183、C. I. Acid Blue 203、C. I. Acid Blue 204、C. I. Acid green 25、C. I. Acid green 27、C. I. Acid green 41、C. I. Acid Brown 27、C. I. Acid Black 48、C. I. Acid Black 50 等。

(v)直接染料

C. I. Direct Blue 86 以及 C. I. Direct Blue 199 等。

(vi)偶氮化合物类染料

C. I. Azoic Coupling Component 2、C. I. Azoic Coupling Component 3、C. I. Azoic Coupling Component 4、C. I. Azoic Coupling Component 7、C. I. Azoic Coupling Component 17、C. I. Azoic Coupling Component 18、C. I. Azoic Coupling Component 20、C. I. Azoic Coupling Component 23、C. I. Azoic Coupling Component 29、C. I. Azoic Coupling Component 36、C. I. Azoic Green 1 等。

(vii)荧光染料

4,4'-双-(2-磺基苯乙烯)-联苯盐、4,4'-双-(4-氯-3-磺基苯乙烯)-联苯盐、2-(苯乙烯基苯)萘并噻唑衍生物、4,4'-双-(三唑-2-基)-芪衍生物、双(三嗪氨基)芪二磺酸衍生物等。

从抑制对衣料赋予不均匀色泽的观点出发，在本发明中所使用的荧光染料优选是 4,4'-双-(2-磺基苯乙烯)-联苯盐以及双(三嗪氨基)-芪二磺酸衍生物。

在本发明中所使用的染料的配合量没有特别的限制，可以根据染料的种类等作适当的调整，但是从液色的喜好性和对衣料纤维的附着

性的观点出发,用于液色着色化的染料的用量为 0.00001~0.01 质量%,较为优选的是 0.0001~0.005 质量%。该含量如果过少则发色不充分,如果过多会残存于衣料的纤维中。另外,从洗涤后的效果感和抑制对衣料赋予不均匀色泽的观点出发,荧光染料的含量优选为 0.01~5 质量%,更为优选的是 0.1~1 质量%。

[有机溶剂]

本发明的液体漂白性清洗剂组合物优选调配有机溶剂[以下称之为(E)成分],从过氧化氢稳定性和溶液稳定性的观点出发,溶解度参数(δ)优选 7 以上、不满 20,更为优选的是 8 以上、小于 18。另外,所谓溶解度参数(δ)是,在将有机溶剂的每 1 摩尔的蒸发热记为 $\Delta H(\text{cal/mol})$ 、将摩尔体积记为 $V(\text{cm}^3 \cdot \text{mol})$ 的时候,根据 $\delta=(\Delta H/V)^{1/2}$ 定义的值。

作为溶解度参数(δ)在 7 以上、不满 20 的有机溶剂的具体例子,可以列举由通式(12)所表示的化合物、酯类有机溶剂(比如乙酸甲酯、乙酸乙酯以及丙酸甲酯等)、酮类溶剂(比如丙酮、戊酮、甲乙酮、二异丙基酮、甲基乙丁基酮以及甲基异丙基酮等)、醚类有机溶剂(二噁烷、四氢呋喃以及二缩三乙二醇二甲醚等)、多元醇类有机溶剂(丙二醇以及丙三醇等)。



(式中, R^1 表示氢原子、直链或者支链的碳原子数为 1~6 的烷基、苯基或者苄基,A 表示直链或者支链的碳原子数为 2~4 的烷撑,n 个的 A 既可以相同也可以不相同。n 是表示烯化氧的平均加成摩尔数的 0~5 的数。)

作为由通式(12)所表示的化合物的具体例子,可以列举乙醇、丙醇、丁醇等的醇类;乙二醇、二乙二醇以及二缩三乙二醇等的二元醇类;二乙二醇丁醚以及二缩三乙二醇苯基醚等的多烷撑二醇烷基醚类。在这些有机溶剂当中,优选由通式(12)所表示的含有氧化烯链的化合物以及多元醇类的有机溶剂,其中,进一步优选的是乙醇、聚乙二醇单丁醚(平均 EO 的链长:1~4)、聚乙二醇单丙醚(平均 EO 的链长:1~4)、聚乙二醇单苯醚(平均 EO 的链长:1~4)、乙二醇以及丙二醇等。

本发明中,从溶液稳定性的观点出发,(E)成分在组合物中的含量

为 0~40 质量%，优选为 5~30 质量%，进一步优选为 10~20 质量%。

[水]

在本发明中使用上述成分和水，在含有表面活性剂的连续相中将水性液滴分散以及/或者乳化而成油包水型的乳浊液型的组合物，从储藏稳定性的观点出发所使用的水优选是已经除去了溶解于水中的微量金属的离子交换水或者蒸馏水。水的含量优选为 5~30 质量%，更优选为 10~25 质量%。

本发明的液体漂白性清洗剂组合物的特征在于，利用由表面活性剂和水构成的 W/O 型的结构体（乳浊液）的形成。通常，过氧化氢在 pH 值变高后会被加速分解，此时急剧产生氧气，但是通过将过氧化氢包含于 W/O 型的组合物中，即使在中性前后的 pH 区域中也能够有效地抑制气体的发生。这个机理尚不明确，但认为是通过将过氧化氢分散于已经细微分散了的水相中才获得了过氧化氢的稳定化效果。

另外，漂白活性剂、香料以及染料等的有机化合物在与过氧化氢接触后会很容易地被完全分解，但是意外地发现由 W/O 型的结构体能够在与过氧化氢共存的情况下实现高稳定性。特别是在使用环氧乙烷加成型非离子表面活性剂的 W/O 型的组合物中，显著地提高了具有芳香环的对过氧化氢不稳定化合物的稳定性，由此认为：通过以高浓度将这些不稳定化合物分配于表面活性剂（非离子表面活性剂）连续层之中，从而使其与水相中的过氧化氢相隔离，由此获得了高稳定性。

[pH]

本发明的液体漂白性清洗剂组合物的在 20℃ 温度条件下的 pH 优选为 3~7，更优选为 4~6.5，特别优选的是 4.5~6。作为为了将 pH 调整至该范围的 pH 调整剂，优选单独或者合并使用盐酸、硫酸等的无机酸，柠檬酸、琥珀酸、苹果酸、富马酸、酒石酸、丙二酸以及马来酸等的有机酸的酸剂；氢氧化钠、氢氧化钾、氨水以及其衍生物、单乙醇胺和二乙醇胺以及三乙醇胺等的胺盐等，碳酸钠和碳酸钾等的碱剂；其中，特别优选使用从盐酸和硫酸中挑选的酸剂以及从氢氧化钠

和氢氧化钾中挑选的碱剂。

pH 值使用株式会社堀场制作所制的 pH METER(F-52)来进行测定。作为标准液使用 Sigma Aldrich Japan 公司制的邻苯二甲酸盐(pH4)、中性磷酸盐(pH7)以及硼酸盐(pH9)。

在本发明中,可以通过将上述(A)成分以及(B)成分,有必要的话同时将(C)成分、(D)成分以及(E)成分与水进行混合来得到本发明的组合物。

[粒径]

在本发明的液体漂白性清洗剂组合物中的水性液滴的粒径为 1~1000nm,从过氧化氢的储藏稳定性的观点出发优选为 10~100nm。

[粘度]

本发明的液体漂白性清洗剂组合物在 20℃温度条件下的粘度为 3~1000mPa·s、从使用的方便性以及溶液稳定性的观点出发优选粘度为 10~500 mPa·s 的范围。

作为本发明的液体漂白性清洗剂组合物的洗净对象物优选为如衣料那样的纤维制品,最优选应用于使用洗衣机进行漂白以及洗净的衣料等的纤维制品。

附图说明

图 1 是在实施例以及比较例中用于测定气体发生量的装置。

图 2 是表示根据电导率测定的相状态的确认。

图中符号的说明: 1 是玻璃容器; 2 是刻度。

具体实施方式

以下的实施例是对于本发明的实施的说明。实施例仅仅是对于本发明的例示的叙述,并不是为了限定本发明。

试验例 A

使用下述的调配成分调制表 1 所示组成的液体清洗剂(本发明品

1~5 以及比较品 1~4), 丙进行以下的评价。其结果表示于表 1 中。
另外, 原液的 pH(20℃)以及以 20℃的水稀释 1000 容积倍后的液体清洗剂的 pH 也表示于表 1 中。

(1) 储藏后的漂白能力

在 30℃的温度条件下将液体清洗剂储藏一周之后, 使用 3°DH 硬水稀释至 0.1 容量%浓度, 将按照下述方法制造的葡萄汁污染布料四块放在搅拌式洗净力洗衣机(Tergoto meter)中进行洗涤 (80rpm×10min)。之后, 用自来水冲洗被洗涤的葡萄汁污染布料并加以干燥, 并由下式求得漂白率。

$$\text{漂白率(\%)} = (\text{漂白后的反射率} - \text{漂白前的反射率}) / (\text{白布的反射率} - \text{漂白前的反射率}) \times 100$$

反射率是使用日本电色工业株式会社制造的 NDR-10DP 并使用 460nm 过滤器进行测定的。

(葡萄汁污染布料的制造)

将棉金布(Cotton gold clothes) # 2003 放入 Calpis Food Industry Co., Ltd.制造的葡萄汁[Welch's Grape 100(饮用有效期限 060915)/内容量 800g 的瓶]的液体中浸泡半天, 之后, 取出该布料并使之自然干燥。然后将被葡萄汁污染的布料裁剪成 6cm×6cm 作为试验样品布料以供实验之用。

(2) 储藏稳定性

(2-1) 过氧化氢稳定性

由 1/10N 的高锰酸钾溶液滴定储藏前以及在 40℃温度条件下储藏一个月后的液体清洗剂, 从而测定有效氧的浓度。过氧化氢的稳定性由下式求得。

$$\text{过氧化氢稳定性(\%)} = (\text{储藏后的有效氧的浓度}) / (\text{储藏前的有效氧的浓度}) \times 100$$

(2-2) 漂白活性化剂残存率

用高速液相色谱仪测定储藏前以及在 30℃温度条件下储藏一周后

的液体清洗剂中的漂白活性化剂的含量，由下式求得漂白活性化剂的残存率。

漂白活性化剂的残存率(%) = (储藏后的漂白活性化剂的含量)/(储藏前的漂白活性化剂的含量) × 100

〈调配成分〉

作为表中的各个成分使用以下物质。

a-1: 过氧化氢

b-1: 癸酰氧基-p-苯甲酸

b-2: 异壬酰氧基-p-苯磺酸钠(3,5,5-三甲基己酰氧基-p-苯磺酸钠)

b-3: 壬酰氧基-p-苯磺酸钠

c-1: 聚氧乙烯月桂基醚(环氧乙烷平均加成摩尔数 12)

c-2: $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_7-(C_3H_6O)_2-(C_2H_4O)_5-H$

c'-1: 月桂基苯磺酸钠

c'-2: 聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠(环氧乙烷平均加成摩尔数 3)

c'-3: N-十二烷基-N,N,N-三甲基铵甲基硫酸酯盐

d-1: 离子交换水

e-1: 硼酸

e-2: 四硼酸钠

f-1: 山梨糖醇

f-2: 葡萄糖

f-3: 丙三醇

f-4: 多烷基葡萄糖苷(烷基的碳原子数为 12, 平均糖缩合度 1.5)

g-1: 二乙二醇丁醚

g-2: 三乙二醇苯基醚

g-3: 丙二醇

h-1: 膦酸类多价螯合剂, Diquest 2010 (solutia 公司制)

表1

		本发明品					比较品				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	
液体清洗剂	调配成分(质量%)	a-1	2	2	3	2	4	2	2	3	2
		b-1	1					1			
		b-2			2	2	2			2	2
		b-3		2					2		
		c-1	25	30		65	50	10	30		65
		c-2	35	30	50		5	13	30	50	
		c'-1				1					1
		c'-2	5					5			
		c'-3				1					1
		e-1* ¹	1.5 (0.26)			1 (0.17)	1.5 (0.26)	1.5 (0.26)			1 (0.17)
		e-2* ¹		2 (0.43)	1.5 (0.32)				2 (0.43)	1.5 (0.32)	
		f-1		15		10	10		15		
		f-2			5					5	
		f-3		5	7				5	7	
		f-4	20					20			
		g-1	5					5			
		g-2			10					10	
		g-3		5			10		5		
		h-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
d-1	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
(f)成分/(e)成分 摩尔比		1.9	3.4	3.5	3.4	2.3	1.9	3.4	3.5	0	
原液的pH值(20℃)		6.0	5.5	6.0	6.5	5.0	6.0	3.5	7.5	6.5	
稀释1000容积倍后的pH 值(20℃)		9.3	8.8	9.2	9.4	8.3	9.4	7.2	9.4	6.9	
过氧化氢稳定性(%)		99	100	99	97	100	99	100	75	88	
表白活性化剂残存率(%)		92	88	98	90	96	10	100	0	78	
储藏后的漂白率(%)		82	80	85	80	85	50	42	48	38	

*1: e-1、e-2 成分的括号 () 内的数字是指以硼原子计的质量%

表中 pH 值用 48 质量%的氢氧化钠水溶液和 20 质量%的硫酸水溶液进行调整。

根据表 1 的结果可知: 相比于比较品 1~4, 本发明品 1~5 在稀释后的 pH 值均超过 8, 都具有极其卓越的漂白活性化剂的稳定性, 并且同时具有显著高的储藏后的漂白率。另外还可知, 本发明品具有与比

较品同等或者其以上的过氧化氢稳定性。

试验例 B

〈评价方法〉

使用下述成分调制表 2 所示组成的液体清洗剂组合物。使用所得到的组合物按照以下形式评价高温储藏时的气体发生量、漂白活性化剂的稳定性、香气的稳定性以及染料的稳定性。作为识别本发明的溶液状态是否形成 W/O 型结构体的方法，可以通过组合使用通过测定溶液的电导率来进行的连续相的确定方法以及通过动态光散射法(DLS)来测定结构体的粒径的方法来进行确认。其结果分别表示于表 2 中。

〈调配成分〉

- a-1: 过氧化氢
- b-1: 月桂基苯磺酸钠
- b-2: α -磺基脂肪酸酯盐
- b-3: 聚氧化乙烯月桂基醚 (EO 平均加成摩尔数 12)
- b-4: $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_6-(C_3H_6O)_2-(C_2H_4O)_5-H$
- b-5: 多烷基葡萄糖苷 (烷基的碳原子数为 12, 平均糖缩合度 1.5)
- b-6: 2-乙基己基甘油醚 (根据日本特开 2004-43551 的段落 0064 中所记载的方法合成的物质)
- c-1: 1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸 (Solutia 公司制 Diquest 2010)
- c-2: 4-甲氧基苯酚
- d-1: 表 3 的香料 A
- d-2: 表 3 的香料 B
- d-3: 染料 (橙色 403 号)
- d-4: 荧光染料 (FWA-8, Ciba Specialty Chemicals 公司制, Tinopal CBS-X)
- e-1: 丙二醇
- e-2: 乙醇
- e-3: 聚乙二醇单丁醚 (平均 EO 链长: 2)
- f-1: 离子交换水

(1) 气体发生量的测定方法

将液体漂白性清洗剂组合物充填到图 1 所示的气体容器 1(内容物 1000mL)中,在 40℃的恒温室中静置一个月,由刻度 2(可以测定到 100mL)测定所发生的气体量(mL)。

(2) 香气的稳定性(感官评价)

由专业评判人员 5 人按照下述的基准判断与储藏前相比较的在 40℃保存一个月后的液体漂白性清洗剂组合物的香气的变化,以平均点表示评价结果。

- 5: 感觉基本没有变化
- 4: 感觉只有一点点变化
- 3: 感觉有变化
- 2: 感觉有较大变化
- 1: 感觉有显著变化

(3) 液色的稳定性(视觉判定)

由专业评判人员 5 人按照下述的基准判断与储藏前相比较的在 40℃保存一个月后的液体漂白性清洗剂组合物的液色的变化,以平均点表示评价结果。

- 5: 基本没有变化
- 4: 只有一点点变化
- 3: 有变化
- 2: 有较大变化
- 1: 有显著变化

(4) 荧光染料的稳定性(储藏稳定性)

使用高速液相色谱仪测定储藏前以及在 40℃温度条件下保存一个月后的液体漂白性清洗剂组合物中的荧光染料含量,并由下式求得残存率。

荧光染料的残存率(%) = (储藏后的荧光染料含量)/(储藏前的荧光

染料含量) × 100

〈W/O 型组合物的确认方法〉

溶液状态是由以下的方法进行确认的。下面举例说明使用实施例 1-1 或者比较例 1-5 的表面活性剂以及溶剂的溶液状态的确认方法。

使用实施例 1-1 的表面活性剂以及溶剂调制其合计量(质量%)不同的液体清洗剂组合物(实施例 2-1)。同样地,使用比较例 1-5 的表面活性剂以及溶剂调制其合计量不同的液体清洗剂组合物(比较例 2-1)(表 4)。将 0.1M 的 KCl 水溶液加入到各个浓度的组合物中,然后进行电导率的测定(表 4 以及图 2)。其表明:如果如实施例 2-1 那样高浓度地调配表面活性剂(非离子表面活性剂),就会发生由表面活性剂的结构体的形成,并显示出不连续的弯曲点,该弯曲点被认为是由于连续相从水相(O/W)转移至表面活性剂相(W/O)而产生的。而另一方面,如比较例 2-1 那样高浓度地调配乙醇的情况下,不显示弯曲点,从而不能够确认结构体的形成以及变化。

再则,使用动态光散射法(DLS)推测由活性剂形成的结构体的粒径。在实施例 1-1 的组成模型[(b-3)成分/(b-4)成分=35/35 以及 37/37]条件下测定的结果,Is(散射光强度)/Io(入射光强度)值分别成为 0.18 和 0.12,由此推测形成了粒径为几 nm~几十 nm 的反胶束。

(电导率的测定仪器)

堀场制作所制,主体 pH/COND METER(型号: D-54), COND 电极(型号: 3551-10D)

(光散射的测定仪器)

大塚电子公司制的动态光散射光度计 DLS-7000H

(光散射的测定条件)

入射光: 氩激光[波长(λ)=488nm]; 散射角度(θ): 90°; 温度: 30 °C; 取五次测定的平均值。

表2

液体清洗剂组合物		实施例 (本发明品)										比较例 (比较品)				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5		
过氧化氢		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
表面活性剂		35	15	30	25	40	45	37		5				5		
水性螯合剂或者防氧化剂		35	50	35	40	20	25	30		5	2	15		5		
对过氧化氢不稳定的基剂		0.5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
有机溶剂		5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
离子交换水		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
原液pH		5.0	6.0	5.0	5.5	4.0	8.0	9.0	5.0	6.0	5.0	5.5	5.5	5.5		
溶液形态		W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O		
气体发生量 (ml)		7	2	5	10	0	16	19	16	48	37	34	55	55		
香气稳定性		4.2	4.4	-	4.0	-	-	-	-	2.6	2.8	-	2.2	2.0		
染料稳定性		4.6	-	-	-	-	4.4	-	-	-	-	-	-	-		
荧光染料残存率 (%)		-	-	90	-	-	-	-	-	-	41	-	-	-		

表 3a

		香料 A	香料 B
醛类 化合物	辛醛	0.003	0.002
	壬醛	0.04	0.05
	癸醛	0.03	0.05
	十一烷醇	0.1	0.05
	十二烷醇	0.1	0.001
	反式-2-己烯醛	0.3	0.05
	柠檬醛	0.02	
	香茅醛		0.005
	羟基香茅醛	1.5	0.002
	紫苏醛	0.002	
	柑青醛	0.1	0.05
	新铃兰醛	4	1
	苯甲醛	0.005	0.01
	苯乙醛	0.02	0.1
	肉桂醛		0.05
	α -戊基肉桂醛	0.2	0.1
	α -己基肉桂醛	3	1
	茴香醛	2	
	仙客来醛	2	0.5
	胡椒醛	1	0.2
	新洋茉莉醛	0.1	
	香草醛	0.5	0.2
	乙基香草醛	0.04	
酯类 化合物	甲酸里哪酯		0.5
	甲酸香茅酯	1	
	乙酸己酯		0.02
	乙酸顺式-3-己烯醇酯	0.1	0.02
	乙酸乙酯		0.05
	乙酸香茅酯	1	0.01
	乙酸薰衣草酯	0.1	
	乙酸香叶酯	0.5	0.05
	乙酸里哪酯	2	0.05
	乙酸松油酯	0.1	0.3
	乙酸异冰片酯	0.1	0.05
	乙酸三环癸烯酯	2	0.1
	乙酸苻酯	3	0.5
	乙酸苯乙酯	0.6	
	乙酸苏合香酯	0.6	0.2
	乙酸愈创木酯	0.6	
	乙酸柏木酯	1	0.01
	丙酸香茅酯	0.6	0.2
	丙酸苻酯	0.3	0.04
	肉桂酸乙酯	0.2	0.02
水杨酸甲酯	0.3		
水杨酸苻酯	10	5	

表 3b

缩醛类 化合物	柠檬醛二甲缩醛	0.1	0.05
	柠檬醛二乙缩醛	0.01	0.1
	乙醛二甲缩醛		0.01
	卡拉花醛	0.2	0.01
内酯 类化合物	γ -壬内酯	0.2	
	γ -癸内酯	0.1	0.01
	γ -十一烷内酯	1	0.04
	δ -癸内酯		0.1
	香豆素	3	0.5
	茉莉内酯 (jasmolactone)	0.3	
	茉莉内酯 (jasmine lactone)	0.02	
含有不饱 和键(除了 芳香环)的 化合物	α -蒎烯		0.05
	β -蒎烯		0.04
	柠檬烯	15	25
	萜品油烯		0.05
	里哪醇	5	4
	香叶醇	5	0.2
	橙花醇		0.15
	香茅醇	1	0.5
	二氢化香叶烯醇	0.1	0.5
	萜品醇	5	0.2
	肉桂醇	0.2	
	檀香醇		0.1
	檀香 208	0.5	
	黑檀醇	0.5	0.1
	聚檀香醇	1	0.05
	玫瑰醚	2	
	薄荷呋喃		0.03
	氧化芳樟醇		0.02
	其他 (上述成分 以外的化 合物)	苯乙醇	10
四氢里哪醇		0.5	5
羟基香茅醇		0.4	5
苯甲醇		0.2	2
二甲基苯甲醇		0.5	5
二甲基苯乙基甲醇		1	1
苯氧基乙醇		2	5
乙酸		0.1	0.1
己酸		0.01	0.05
安息香酸		0.5	0.5
6-乙酰六萘满 (6-acetylhexatetralin)		0.2	8
六甲基六氢环五苯并吡喃		0.2	6
雪松醇		5	5
总计 (%)		100	100

表4

调配成分(质量%)	实施例2-1						比较例2-1							
	30%	40%	50%	57%	72%	80%	90%	30%	40%	50%	57%	72%	80%	90%
a-1 (表面活性剂+溶剂) 的合计														
b-1														
b-2														
b-3	14	17	23.3	26.6	33.6	34	42	2.3	3	3.8	4.4	5.5	6	3.9
b-4	14	17	23.3	26.6	33.6	34	42							
b-5														
b-6														
e-1	2	2.5	3.3	3.8	4.8	5	6							
e-2								27.7	37	46.2	52.6	66.5	74	83.1
e-3														
f-1	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
电导率 (mS/m)	488	328	188	98	40	12	2	530	400	300	240	130	80	30

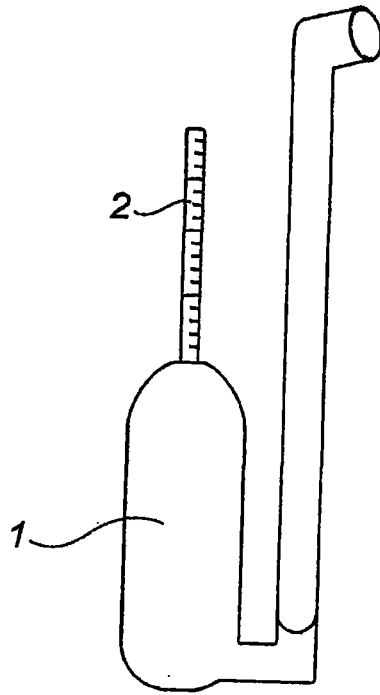


图1

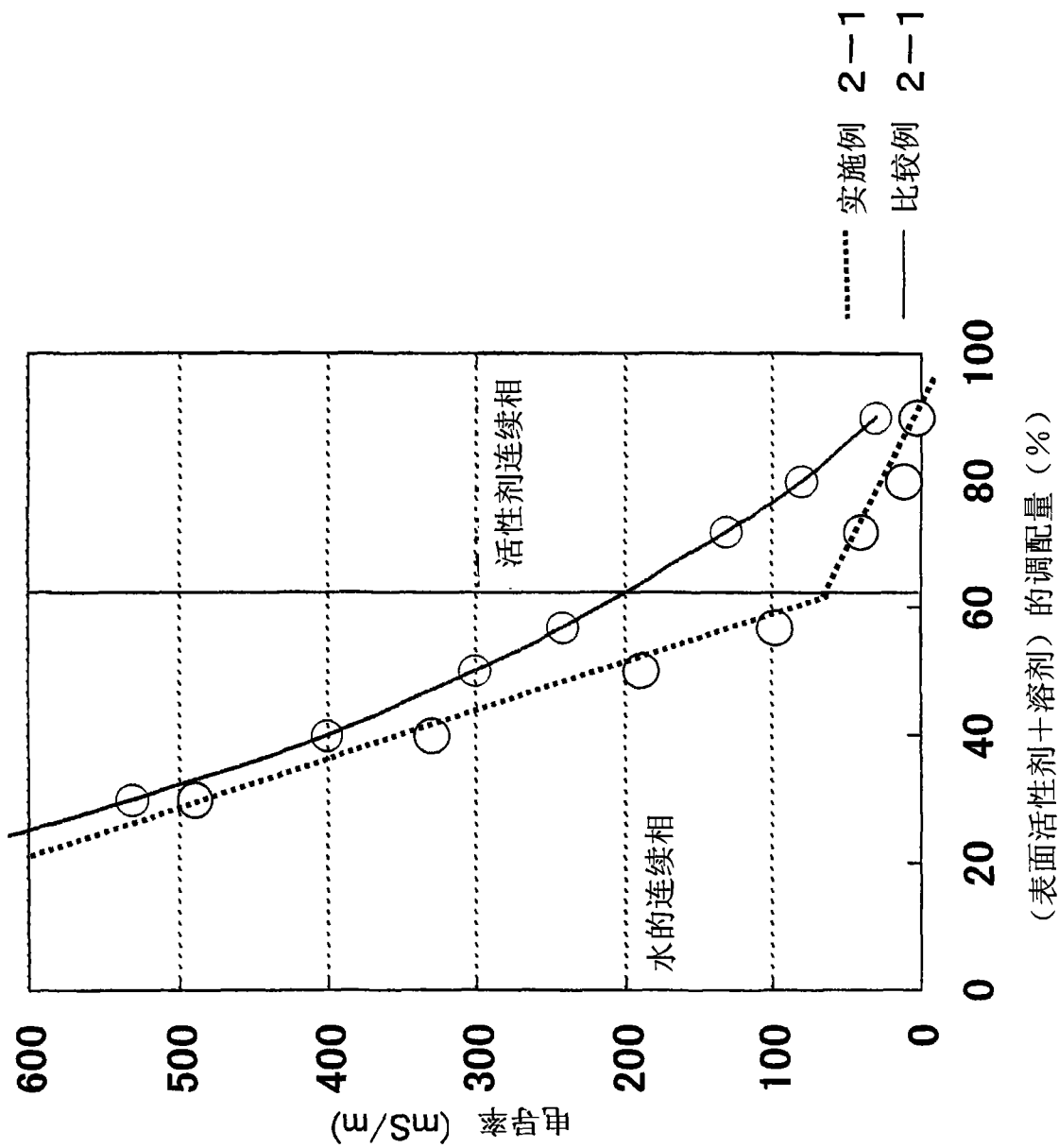


图2