(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3926383号
(P3926383)
(45)発行日　平成19年6月6日(2007.6.6)　(24)登録日　平成19年3月9日(2007.3.9)

(51)Int.Cl.　F I
C11D 3/39 (2006.01)　C11D 3/39
C11D 3/395 (2006.01)　C11D 3/395

請求項の数 19　(全 33 頁)

(21)出願番号　特願平8-523714
(86)(22)出願日　平成8年1月30日(1996.1.30)
(65)公表番号　特表平11-501340
(43)公表日　平成11年2月2日(1999.2.2)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/001335
(87)国際公開番号　WO1996/023862
(87)国際公開日　平成8年8月8日(1996.8.8)
審査請求日　平成15年1月8日(2003.1.8)
(31)優先権主張番号　08/383,397
(32)優先日　平成7年2月3日(1995.2.3)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
ノースカロライナ、ステート、ユニバーシティ
アメリカ合衆国ノースカロライナ州、ローリー、ホラデイ、ホール、1
(74)代理人
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人
弁理士　中村　行孝
(74)代理人
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人
弁理士　横田　修孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多過酸生成漂白活性剤を含む洗剤組成物

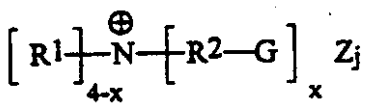
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

有効量の漂白活性剤を含む洗剤組成物であって、前記漂白活性剤は過加水分解を受けて多過酸を生成し、

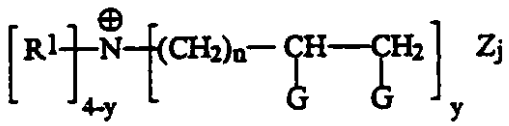
前記漂白活性剤が式

(Ｉ)



10

(ＩＩ)

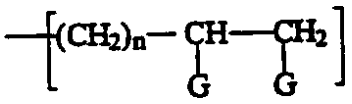


および

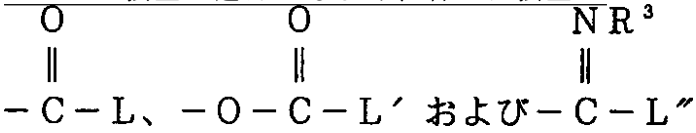
（ＩＩＩ）それらの混合物

（式中、ｘは２～４の整数であり；ｙは１～４の整数であり；ｎは１～６の整数であり、但しｎは各

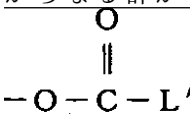
20



について独立に選んでもよく、各Ｇは独立に



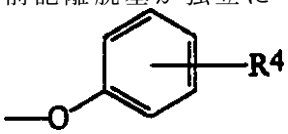
からなる群から選ばれ、但し少なくとも１個のＧは



であり；R^3は、存在する時には、C_1～C_{12}アルキルおよびC_6～C_{12}アリールから選ばれ且つＬ、Ｌ′およびＬ″は離脱基であり；各R^1は独立にアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカリール、アリール、フェニル、ヒドロキシアルキル、およびポリオキシアルキレンからなる群から選ばれ；各R^2は、存在する時には、独立にアルキレン、シクロアルキレン、アルキレンフェニレン、フェニレン、アリーレン、アルコキシアルキレン、ポリアルコキシ－アルキレン、およびヒドロキシアルキレンから選ばれ、R^2はＨ、C_1～C_{20}アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、およびアルカリールから選ばれる部分で置換され；Ｚは電荷釣り合い対イオンであり；ｊは前記漂白活性剤が電気的に中性であるように選ばれる）を有し
且つ前記組成物が有効量の過酸化水素源を更に含む、洗剤組成物。

【請求項２】

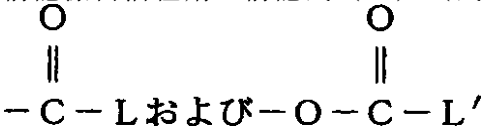
前記離脱基が独立に



〔式中、R^4は－Ｈ、$-CO_2R^5$、$-OR^5$および$-R^5$（式中、R^5はC_1～C_{12}アルキルから選ばれる）から選ばれる〕
からなる群から選ばれる、請求項１に記載の洗剤組成物。

【請求項３】

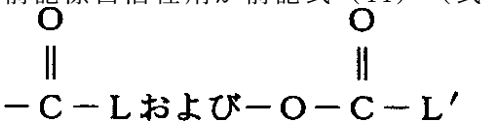
前記漂白活性剤が前記式（Ｉ）（式中、ｘは２または３であり；すべての部分Ｇ



から選ばれ；R^1はC_1～C_8アルキル、ベンジル、１－ナフチルメチレンまたは２－ナフチルメチレンであり、但し１個以下のR^1はC_1～C_4アルキルとは異なり；R^5は、存在する時には、メチルである）を有する、請求項２に記載の洗剤組成物。

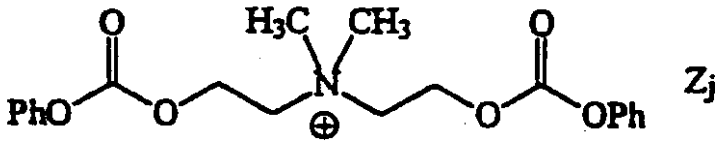
【請求項４】

前記漂白活性剤が前記式（II）（式中、ｙは１～２であり；すべての部分Ｇは

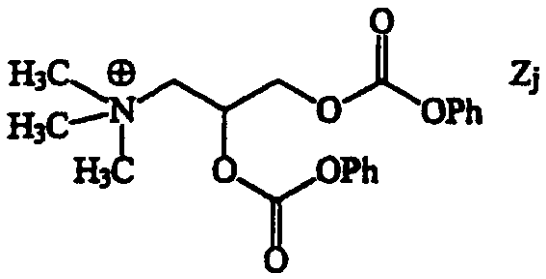


から選ばれ；ｎは１～４であり；R^1は
C_1～C_8アルキル、ベンジル、１－ナフチルメチレンまたは２－ナフチルメチレンであり、但し１個以下のR^1はC_1～C_4アルキルとは異なり；R^5は、存在する時にはメチルである）を有する、請求項２に記載の洗剤組成物。

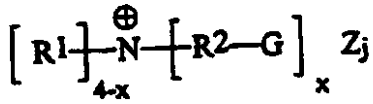
【請求項５】
前記漂白活性剤が
（Ｉ）



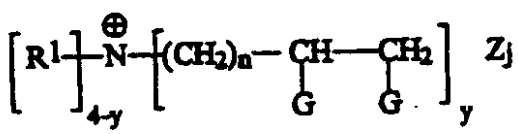
（Ⅱ）



およびそれらの混合物から選ばれる、請求項２に記載の洗剤組成物。
【請求項６】
テトラアセチルエチレンジアミン、オキシベンゼンスルホネート活性剤、アシルラクタム活性剤、アミド-誘導活性剤、ベンゾキサジン活性剤、アリールベンゾエート、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる第２漂白活性剤を更に含む（但し、第２漂白活性剤は、式（Ｉ）または（ＩＩ）またはそれらの組み合わせの活性剤ではない）、請求項１に記載の洗剤組成物。
【請求項７】
洗剤酵素０．０００１％～１０％を更に含む、請求項１に記載の洗剤組成物。
【請求項８】
前記組成物が硬質表面クリーニング洗剤組成物である、請求項１に記載の洗剤組成物。
【請求項９】
前記組成物が洗濯洗剤組成物である、請求項１に記載の洗剤組成物。
【請求項１０】
下式
（Ｉ）



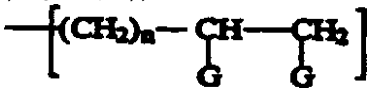
（Ⅱ）



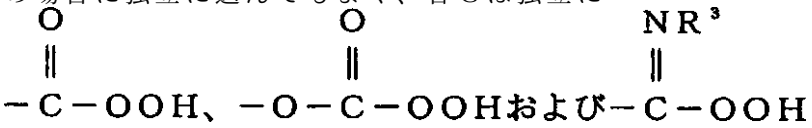
および

（III）それらの混合物
（式中、ｘは２～４の整数であり；ｙは１～４の整数であり；ｎは１～６の整数であり、

但しｎは各



の場合に独立に選んでもよく、各Ｇは独立に



からなる群から選ばれ、但し少なくとも１個のＧは

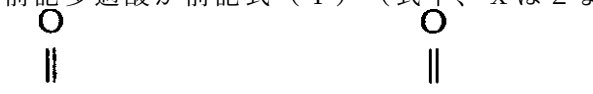


であり；R^3は、存在する時には、
C_1～C_{12}アルキルおよびC_6～C_{12}アリールから選ばれ且つ各R^1は独立にアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカリール、アリール、フェニル、ヒドロキシアルキル、およびポリオキシアルキレンからなる群から選ばれ；各R^2は、存在する時には、独立にアルキレン、シクロアルキレン、アルキレンフェニレン、フェニレン、アリーレン、アルコキシアルキレン、ポリアルコキシ－アルキレン、およびヒドロキシアルキレンから選ばれ、R^2はＨ、C_1～C_{20}アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、およびアルカリールから選ばれる部分で置換され；Ｚは電荷釣り合い対イオンであり；ｊは前記漂白活性剤が電気的に中性であるように選ばれる）
から選ばれる有効量の多過酸を含むことを特徴とする、洗剤洗浄浴。

【請求項１１】
前記多過酸０．２ｐｐｍ～４００ｐｐｍを含む、請求項１０に記載の洗剤洗浄浴。

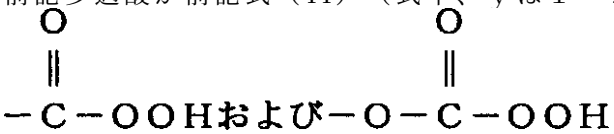
【請求項１２】
前記多過酸がペルオキシ炭酸、ペルオキシカルボン酸、ペルオキシイミジン酸、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる２～４個の過酸部分を含む、請求項１０に記載の洗剤洗浄浴。

【請求項１３】
前記多過酸が前記式（Ｉ）（式中、ｘは２または３であり；すべての部分Ｇは



から選ばれ；R^1はC_1～C_8アルキル、ベンジル、１－ナフチルメチレンまたは２－ナフチルメチレンであり、但し１個以下のR^1はC_1～C_4アルキルとは異なり；R^5は、存在する時には、メチルである）を有する、請求項１０に記載の洗剤洗浄浴。

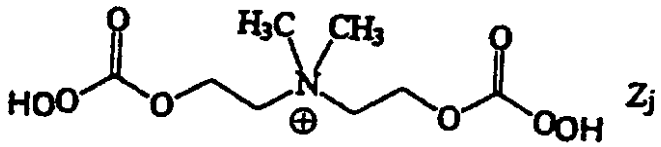
【請求項１４】
前記多過酸が前記式（II）（式中、ｙは１～２であり；すべての部分Ｇは



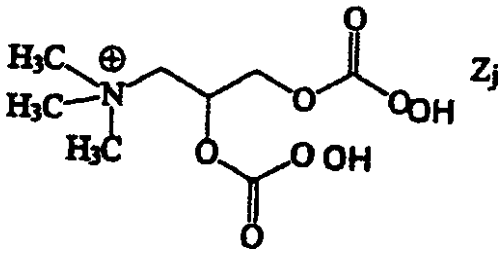
から選ばれ；ｎは１～４であり、；R^1はC_1～C_8アルキル、ベンジル、１－ナフチルメチレンまたは２－ナフチルメチレンであり、但し１個以下のR^1はC_1～C_4アルキルとは異なり；R^5は、存在する時には、メチルである）を有する、請求項１３に記載の洗剤洗浄浴。

【請求項１５】
前記多過酸が

(I)



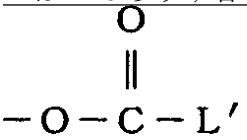
(II)



およびそれらの混合物から選ばれる、請求項１３に記載の洗剤洗浄浴。

【請求項１６】

ｘは２であり；各Ｇは



であり；

Ｌ′は離脱基であり；

R^1はＣ$_1$～Ｃ$_4$アルキルまたはベンジルであり；

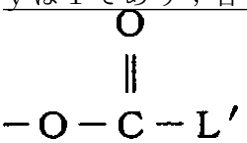
R^2はエチレンまたはプロピレンであり；

R^4はＨ；

である、請求項３に記載の洗剤組成物。

【請求項１７】

ｙは１であり；各Ｇは



であり；

Ｌ′は離脱基であり；

ｎは１であり；

R^1はＣ$_1$～Ｃ$_4$アルキルまたはベンジルであり；

R^4はＨ

である、請求項４に記載の洗剤組成物。

【請求項１８】

前記第２漂白活性剤が、テトラアセチルエチレンジアミン、および、ノナノイルオキシベンゼンスルホネートからなる群から選ばれる、請求項６に記載の洗剤組成物。

【請求項１９】

ｘが２である、請求項１３に記載の洗剤洗浄浴。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、洗剤組成物の分野に関し、特に家庭布帛洗濯並びに硬質表面クリーニングで有用な組成物に関するものである。固体または液体形を有するヘビーデューティー洗濯洗剤および浴室クリーナーは、このような製品を代表する。より詳細には、本発明の洗剤組成

物および洗浄浴は、過加水分解時に多過酸（multiperacid）を生成する特定の漂白活性剤を含む。

背景技術

この分野での発展中の技術革新にも拘らず、漂白剤を有する洗剤の提供は、依然として技術的な困難を伴なう。漂白剤は、しみ抜き、黒ずみ（黄ばみ）浄化（dingy cleanup）、増白および消毒性において望ましいが、有効な漂白剤においてはしばしば遭遇する不利がある。これら不利としては、布帛の色損傷および洗濯器具、特にこれらの器具が含むことがあるゴムホースの損傷が挙げられている。最も普通の漂白剤は、酸化剤であり且つ現在の改良されているが依然として酸化傾向のある酵素および他の洗剤成分と同時に処方することはしばしば困難である。更に、洗剤からのホスフェートビルダーの除去が立法化された地域があり、このような地域では、完全にホスフェート化されたビルダー系と比較して漂白剤感受性であり、または比較的多量のカルシウムおよびマグネシウムを水中に残すことがある非ホスフェートビルダーの存在下で有効に操作する漂白剤を開発することが必要である。

洗剤用の現代の漂白剤としては、過ホウ酸ナトリウムなどの過酸化水素源および漂白活性剤を含むものが挙げられている。当該技術で使用する「漂白活性剤」なる用語は、過酸化水素またはその陰イオンと反応してより有効な酸化剤を生成する化合物を意味する。既知の漂白活性剤としては、オキシベンゼンスルホネートなどの離脱基を有する過加水分解性アシル化合物が挙げられている。市場での今日の洗剤は、比較的マイルドな酵素相容性過酸化水素源を洗剤酵素と〔場合によって漂白活性剤としてのテトラアセチルエチレンジアミン（ＴＡＥＤ）またはノナノイルオキシベンゼンスルホネート（ＮＯＢＳ）と〕組み合わせるものを更に包含する。例えば、除去されるしみのバラエティーを拡張する追加の漂白活性剤型を加えることによって、これらの洗剤を更に改良することが望ましいであろう。しかしながら、このような改良を達成することは、潜在的な悪影響、例えば、前記のものの高いリスクをもたらす。多数の漂白活性剤は、他の欠陥、例えば、低い酵素相容性、限定された貯蔵安定性、低い質量効率、界面活性剤不相容性、悪臭過酸を生成する傾向、合成困難、生分解性の欠如、および高コストを有することがある。これらの因子は、おそらく、漂白活性剤の効能を改良しようとする大いなる努力がなされ且つ数百のこのような活性剤が文献に記載されているものの、ＴＡＥＤおよびＮＯＢＳのみが広く成功していることを説明する。

洗濯処方物の分野での多くの漂白活性剤の開示は、このような活性剤の第四級化置換バージョンが付着性を有することがあり、従って望ましい布帛コンディショニング性を有するという示唆を含む。例えば、米国特許第４，７５１，０１５号明細書第３欄第２２行～第２７行参照。この特許並びにＥＰ第４２７，２２４号明細書およびＥＰ第４０８，１３１号明細書も、陽イオンであってもよく且つ／または過加水分解時にペルオキシ炭酸を生成してもよい化学基を包含してもよい漂白活性剤の開示を例示する。

洗濯目的で漂白活性剤を改良するためになされた多くの努力のうち、ジ過酸は有益な効果を有することができることも開示されている。例えば、ジペルオキシドデカンジオン酸（ＤＰＤＡ）およびその同族体の言及を包含するカーク・オスマーのEncyclopedia of Chemical Technology、第４版、１９９２年、ジョン・ウィリー・エンド・サンズ、第４巻、第２７１頁～第３００頁、「漂白剤（概観）」参照。このような化合物は、式ＨＯＯＣ（Ｏ）（CH_2）$_n$Ｃ（Ｏ）ＯＯＨ（式中、ｎは典型的には１０であるが、一般により広いことができる）を有する。ジ過酸のペルオキシ部分はイオン化性であり且つ親水性であるが、このようなジ過酸は、加えて、２個の過酸部分を隔てる非水性脂肪族「スペーサー」－（CH_2）$_n$－のみを含有する。要するに、それらは、後述の種類および置換位置のペルオキシドを含まない親水部分を含有しない。追加のジ過酸開示として、ＥＰ第６８，５４７号明細書は、芳香族ジペルオキシ酸を記載している。米国特許第５，０７１，５８４号明細書、第５，０４１，５４６号明細書およびＥＰ第３１６，８０９号明細書は、複素環式ポリカルボン酸および／またはアミノポリカルボン酸の塩を記載している。ＤＰＤＡの場合と同様に、このような化合物は、過酸部分間に配置された強い親水部分を欠いている。

これらの改良にも拘らず、陽イオンまたはジ過酸生成漂白活性剤を含む広く商業化された洗濯洗剤はない。

従って、本発明の目的は、陽イオン漂白活性剤に頼る技術上開示された洗剤組成物の退色および他の欠陥を減少させながら、優れたクリーニングおよびしみ抜きを与えるように処方された特選の漂白活性剤を含む改良洗剤組成物および硬質表面クリーナーを提供することにある。

ピラースドルフおよびカゼンドラーのIsrael J. Chem. １８, １９７９, ３３０－３３８は、洗濯漂白活性剤としての実用性を有することがある或るモノカーボネート化合物を記載している。カーク・オスマーのEncyclopedia of Chemical Technology、第４版、１９９２年、ジョン・ウィリー・エンド・サンズ、第４巻、第２７１頁～第３００頁、「漂白剤（概観）」は、ペルオキシカルボン酸を含めて漂白剤を吟味している。米国特許第４，２６０，５２９号明細書は、有用な漂白活性剤であることがある或る普通でない陽イオン界面活性剤を開示している。

既知の第四級置換漂白活性剤は、米国特許第４，５３９，１３０号明細書、米国特許第４，２８３，３０１号明細書、英国特許第１，３８２，５９４号明細書、米国特許第４，８１８，４２６号明細書、米国特許第５，０９３，０２２号明細書、米国特許第４，９０４，４０６号明細書、ＥＰ第５５２，８１２号明細書、およびＥＰ第５４０，０９０Ａ２号明細書に例示されている。

米国特許第４，９８８，４５１号明細書、米国特許第４，７５１，０１５号明細書、ＥＰ第４２７，２２４号明細書、ＥＰ第４０８，１３１号明細書、米国特許第５，２６８，００３号明細書、米国特許第５，０７１，５８４号明細書、米国特許第５，０４１，５４６号明細書、ＥＰ第３１６，８０９号明細書、ＥＰ第６８，５４７号明細書、ＥＰ第１０６，５８４号明細書、米国特許第４，８１８，４２６号明細書、米国特許第５，１０６，５２８号明細書、米国特許第５，２３４，６１６号明細書、英国特許第８３６，９８８号明細書、特開平６－６５５５９８号公報、ＥＰ第３６９，５１１号明細書、ＥＰ第４７５，５１１号明細書、ＥＰ第４７５，５１２号明細書、ＥＰ第４７５，５１３号明細書、特開平３－２３４７９６号公報、ＥＰ第５０７，４７５号明細書、米国特許第４，８５３，１４３号明細書、米国特許第５，２５９，９８１号明細書、および下記のChemical Abstract：ＣＡ１１９（１８）：１８３３９９ｅ、ＣＡ８１：１０７３４８、ＣＡ８０：２８４０３、ＣＡ１２０：２５３３６６、ＣＡ１１６：２１４１５５、ＣＡ１１５：７３９７３、ＣＡ１１４：２３１０５６、ＣＡ１１４：２３１０５５、ＣＡ１１４：２０９６０１、ＣＡ１１４：１６６８１０、およびＣＡ１１４：１４５８７１は、すべて漂白活性剤または過酸に関する（ペルオキシ炭酸生成系を強調）。

発明の開示

予想外に、所定の漂白活性剤が過加水分解時に特定の種類の多過酸を生成するものである時に、洗剤組成物は、陽イオン漂白活性剤を含む以外の点では同様の処方物と比較して有意に改善されることが今や発見された。特に、ここに包含される洗剤組成物は、有効量の漂白活性剤を含むもの（前記漂白活性剤は過加水分解を受けて多過酸を生成し、前記過酸の少なくとも１個のペルオキシ部分はペルオキシ炭酸部分であり、且つ前記過酸は以下に詳細に記載のようなペルオキシドを含まない少なくとも１個の親水部分を含み、但し前記多過酸は１個以下のアミドまたは第四級窒素部分を含む）である。一般に、多過酸は、ペルオキシ炭酸部分、ペルオキシカルボン酸部分、ペルオキシイミジン酸（peroxyimidic acid）部分、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるペルオキシ部分２個以上、好ましくは２～約８個、より好ましくは２～約４個を含む（但し常時少なくとも１個のペルオキシ炭酸部分の必要が遵守される）。本発明の漂白活性剤は、好ましくは、長鎖部分、例えば、C_{16}以上を含まない。好ましい態様においては、所定の漂白活性剤は、界面活性剤と同時ミセル化する傾向が低い。界面活性である時には、それらは、好ましくは、高度に水溶性であり且つ臨界ミセル濃度10^{-1}モル以上を有する。

理論によって限定しようとするものではないが、漂白活性剤の布帛上への付着の望ましさを教示している前記米国特許第４，７５１，０１５号明細書および他の文献は、誤解され

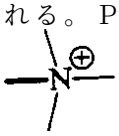
ていると考えられる。事実、このような付着は、増大された退色をもたらすことがある。本発明によれば、その代わりに、所定の漂白活性剤の付着を最小限にすることが望ましい。このことは、本発明の漂白活性剤選択の達成の１つにすぎない。ここで選ばれる漂白活性剤は、例えば、単一ペルオキシ酸生成部分だけを含有し且つ／または２個以上の陽イオン部分を有する以外では非常に同様の漂白活性剤と比較して減少された退色を有する。

上で使用する「過加水分解」なる用語は、技術上周知であり且つ漂白活性剤を過酸化水素と反応させて過酸を生成することに関する。例えば、技術上普通の漂白活性剤構造は、形ＲＣ（Ｏ）Ｌ（式中、ＲＣ（Ｏ）はアシル部分であり、Ｌは離脱基である）を有するものである。活性剤は、過酸化水素または過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムなどの過酸化水素源と反応して（典型的にはアルカリ性水溶液中で）、過酸、典型的にはペルカルボン酸ＲＣ（Ｏ）ＯＯＨまたはその陰イオンを生成する（離脱基Ｌまたはその共役酸ＬＨの損失）。

「過酸」および「ペルオキシ酸」なる用語は、技術上時々交換可能に使用され且つここで均等用語である。

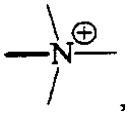
本発明の所定の漂白活性剤は、１つの形態で、過加水分解時に生成する過酸の言及によって好都合に記載してもよい。とりわけ、特定の親水性置換基の位置の明瞭な同定を可能にするので、このことを行うことは好都合である。本発明によれば、或るこのような置換基は、離脱基内よりむしろ漂白活性剤の多過酸生成部分内に配置されなければならない。一般に、本発明の所定の漂白活性剤の離脱基は、広く変化してもよい。「離脱基」なる用語は、「Advanced Organic Chemistry」、Ｊ．マーチ、第４版、ウィリー、１９９２年第２０５頁などの標準テキストで定義されている。ここで使用する「多過酸」なる用語は、２個以上の酸性－ＯＯＨ部分を有するペルオキシ有機化合物または過酸を意味する。このような部分は、プロトン付加形と脱プロトン形、即ち、ペルオキシ陰イオン－ＯＯ－形との両方を包含することが理解されるべきである。これらの形は、勿論、pK_aおよびｐＨおよび濃度の条件に応じて相互転換できる。

本発明のすべての好ましい洗剤組成物においては、漂白活性剤は、ペルオキシドを含まない少なくとも１個の親水部分（好ましくは２個のペルオキシ部分間に配置）を含む多過酸を生成できるものである。この親水部分は、固有に親水性の過酸部分に加えて存在する。一般に、「ペルオキシドを含まない親水部分」（ＰＦＨ）なる用語は、本発明の漂白活性剤で有用な非漂白親水部分を固有に親水性のペルオキシ酸部分から区別するために使用される。ＰＦＨは、非限定的に、



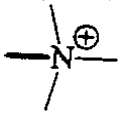
,

サルフェート、スルホネート、アミノ、ポリオキシアルキレン、アミンオキシド、カルボキシレート、ヒドロキシル、ホスホニウムおよびホスフェートからなる群から選ばれるメンバーによって例示される。



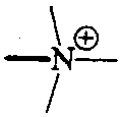
,

ポリオキシアルキレン、およびスルホネートが好ましい。



またはポリオキシアルキレン（特にポリオキシエチレン）がより好ましい。多過酸に存在してもよいがペルオキシドを含まない親水部分を構成しない部分としては、スルホネート、スルホキシド、非ポリオキシアルキレン型（例えば、ジアルキルエーテル）およびアミドからなる群から選ばれるものが挙げられる。

重要なことに、本発明の好ましい態様においては、

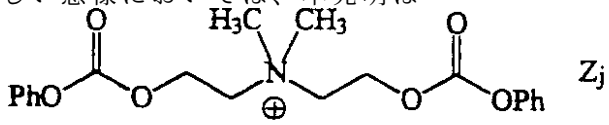


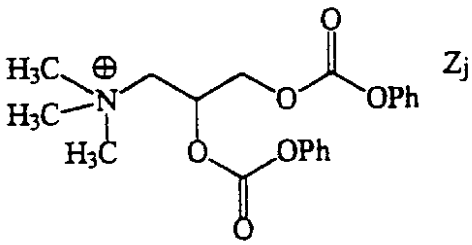
部分が存在する時には、１つだけのこのような部分がある。前記において、肉太の原子価は、部分が漂白活性剤に共有結合される原子価を意味し且つ肉太ではない原子価は、一般に、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの好適な基に結合してもよい。本発明のすべてのＰＦＨは、一般に、漂白活性剤に共有結合される。

従って、ＰＦＨなしの技術の多過酸生成漂白活性剤は任意の物質としてここで有用であることがあるが、本発明の好ましい洗剤は、ＰＦＨが特定の位置、特に離脱基外のものに存在するものである。更に、ＰＦＨは、好ましくは、漂白活性剤中の２個の過酸生成部分間に「インライン」または側鎖の部分としてのいずれかで配置されるであろう。追加のＰＦＨ型部分は、場合によって、漂白活性剤の同じ部分または漂白活性剤の離脱基の形成部分のいずれかに存在してもよいが、少なくとも１個のＰＦＨおよび前記ＰＦＨが第四級窒素である時には１個以下のＰＦＨが漂白活性剤の過酸生成部分に存在することが、肝要である。

なおより好ましい態様においては、前記多過酸が前記ペルオキシ部分２個を含み且つ更に前記ペルオキシ部分の各々がペルオキシ炭酸部分である洗剤または硬質表面クリーニング組成物が包含される。

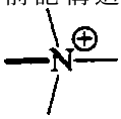
高度に好ましい態様においては、本発明は

(Ⅰ)  ;

(Ⅱ)  ;

およびそれらの混合物から選ばれる漂白活性剤を含む洗濯洗剤組成物を包含する。

前記構造においては、ＰＨＦは、



である。漂白活性剤の水中溶解度を減少しない短鎖メチル部分は、それに結合される。これらの漂白活性剤は、フェニキシ離脱基を含む（一般に、別の離脱基がそれの代わりに使用してもよいが）。これらの漂白活性剤は、完全に過加水分解する時に多過酸としてビス（ペルオキシ炭酸）を生成する。

本発明の洗剤組成物は、好ましくは、水性ｐＨ約７～約１２を有する。本発明の洗剤組成物は、好ましくは、ホスフェートビルダーおよび塩素漂白剤を実質上含まず且つ典型的には過酸化水素源（好ましくは過ホウ酸塩、過炭酸塩およびそれらの混合物からなる群から選ばれる）を含む。他の任意の補助成分については、後述する。

また、本発明は、有効量の多過酸（前記多過酸の少なくとも１個のペルオキシ部分はペルオキシ炭酸部分であり、且つ前記多過酸はペルオキシドを含まない少なくとも１個の親水部分を含み、但し前記多過酸は１個以下のアミドまたは第四級窒素部分を含む）を含む洗剤洗浄浴を包含する。洗剤洗浄浴は、典型的には、前記多過酸約０．２ｐｐｍ～約４００

ｐｐｍを含むであろう。好ましい多過酸は、ペルオキシ炭酸、ペルオキシカルボン酸、ペルオキシイミジン酸、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる２～約４個の過酸部分を含む。高度に好ましい多過酸は、２個のペルオキシ炭酸部分を含む。洗剤洗浄浴は、本発明の漂白組成物を酸素漂白剤源を含む水性洗浄浴に加えることによって調製する。

また、本発明は、本組成物で使用するのに好ましい新規の漂白活性剤を包含する。

ここですべての％および割合は、特に断らない限り、重量基準であり且つ引用のすべての文献はここに参考文献として編入する。

発明を実施するための最良の形態

洗剤組成物－一般に、本発明の洗剤組成物は、水中で約８００～約８，０００ｐｐｍの量で使用される。本発明の組成物は、適宜、過酸化水素源および特選の漂白活性剤を含む。洗剤組成物中の過酸化水素源は、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウムなどの普通の過酸化水素放出塩である。好ましい態様においては、高められたグリースおよび粒子汚れ除去のための洗剤界面活性剤、カルシウム塩および／またはマグネシウム塩の結晶成長を修正し且つ抑制するための分散剤重合体、遷移金属を制御するためのキレート化剤、カルシウムおよび／またはマグネシウムを制御し且つ緩衝作用を助長するためのビルダー、ｐＨを調整するためのアルカリ、やっかいなクリーニング、特にデンプンおよびタンパク質汚れのクリーニングを助長するための洗剤酵素、防汚重合体などの追加の成分は、存在する。好ましくは、追加の漂白変性物質、例えば、漂白触媒または通常の漂白活性剤、特にＮＯＢＳ、しかし或いはそれほど好ましくなくＴＡＥＤおよび他の通常の漂白活性剤も、本発明の目的で相容性であるような分配で送達されるならば、添加してもよい。本発明の洗剤組成物は、１種以上の布帛コンディショナー、加工助剤、充填剤、香料、通常の酵素粒子製造物質、例えば、酵素芯または「最上品」、顔料または青味剤、蛍光増白剤、カルボキシメチルセルロースなどの再付着防止助剤などを更に含んでもよい。一般に、本発明の洗剤組成物の調製に使用する物質は、好ましくは、所期の最終結果との適合性についてチェックする。例えば、硬質表面クリーナーは、増粘剤および他の補助剤を包含してもよいが、典型的には、クリーニングすべき表面上に見苦しい付着物を残すことがある成分の配合は回避されるであろう。ＤＩＮ試験法を含めてクリーニングおよび付着の試験法は、一般に、洗剤文献に記載されている。

必須成分の量は、広範囲で変化させるとができるが、本発明の好ましい洗剤組成物（典型的には１％水溶液ｐＨ約７～約１２、より好ましくは約８～約１０．５を有する）は、過酸化水素源約０．１％～約７０％、好ましくは約０．５％～約３０％；必須の漂白活性剤約０．１％～約３０％、好ましくは約０．１％～約１０％（この漂白活性剤は場合によって０％～約５％の典型量のＮＯＢＳなどの通常の漂白活性剤によって補完される）；洗剤界面活性剤約０．１％～約７０％、好ましくは約１％～約２０％；およびビルダー約０．１％～約７０％、好ましくは約１％～約４０％が存在するものである。更に他の追加または補助成分、特に防汚重合体が存在してもよいが、このような完全に処方された態様は、好ましくは、高分子分散剤約０．１％～約１５％、キレート化剤約０．０１％～約１０％、洗剤酵素約０．００００１％～約１０％を更に含む。

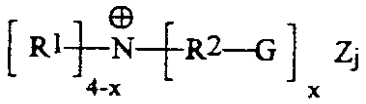
漂白活性剤－本組成物は、有効量またはしみ抜き改良量の特に定義された漂白活性剤または対応多過酸（例えば、過酸化水素の存在下での漂白活性剤の水性アルカリ性過加水分解によって生成するような）を含む。

「有効量」または「しみ抜き改良量」の漂白活性剤またはその対応多過酸は、消費者によって洗浄する時に汚れた布帛または表面からのしみ抜き（特に茶しみのしみ抜き）を多少改善することができる量である。一般に、この量は、全く広く変化してもよい。好ましい量は、上に例示する。

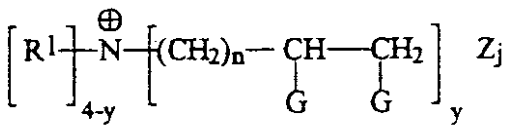
本組成物に必須の漂白活性剤は、本質上、特定に定義される多過酸生成部分、離脱基および電荷が釣り合いことが必要とされる時には対イオンからなる。

より詳細には、ここで有用な漂白活性剤は、

（Ｉ）



（Ⅱ）

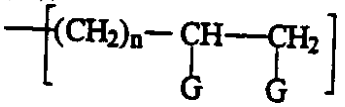


および

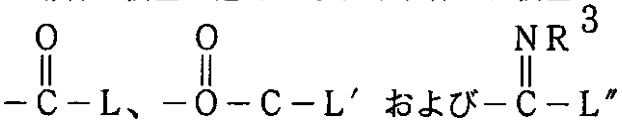
（III）それらの混合物

から選ばれる。

数ｘは２～４の整数であり；ｙは１～４の整数であり；ｎは１～６の整数であり、但しｎは各

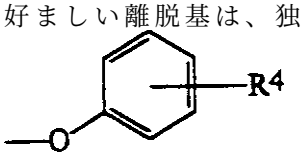


の場合に独立に選んでもよく；各Ｇは独立に

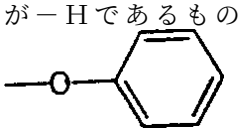


からなる群から選ばれ；R^3は、存在する時には、C_1～C_{12}アルキルおよびC_6～C_{12}アリールから選ばれ且つＬ、Ｌ′およびＬ″は離脱基である。各R^1は独立にアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカリール、アリール、フェニル、ヒドロキシアルキル、およびポリオキシアルキレンからなる群から選ばれ；各R^2は、存在する時には、独立にアルキレン、シクロアルキレン、アルキレンフェニレン、フェニレン、アリーレン、アルコキシアルキレン、ポリアルコキシアルキレン、およびヒドロキシアルキレンから選ばれ、R^2はＨ、C_1～C_{20}アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、およびアルカリールから選ばれる部分で置換され；Ｚは酸化相容性イオンであり（一般にこのようなイオンはナトリウムなどの陽イオン、または陰イオンであってもよく、好ましい対陰イオンは以下により完全に記載する）；ｊは前記漂白活性剤が電気的に中性であるように選ばれる数である。

好ましい離脱基は、独立に

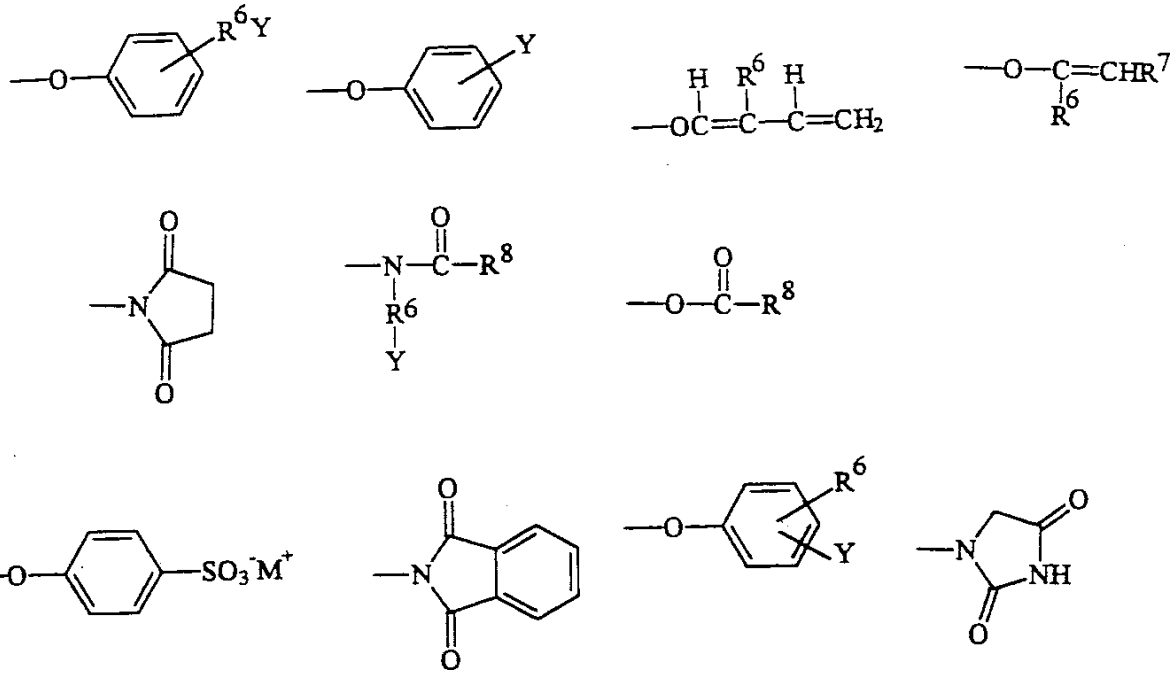


〔式中、R^4は－Ｈ、$-CO_2R^5$、$-OR^5$および$-R^5$（式中、R^5はC_1～C_{12}アルキルから選ばれる）から選ばれる〕からなる群から選ばれる。高度に好ましい離脱基は、R^4が－Ｈであるもの、即ち、離脱基は式

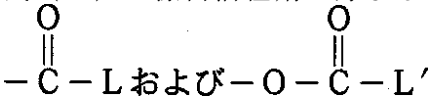


を有する。このような離脱基は、優れた経済性および有効性の理由で好ましい。

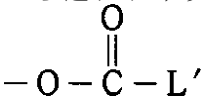
より一般に、前記のように、離脱基Ｌ、Ｌ′およびＬ″は、広く変化してもよい。好適な離脱基は、下記のもののいずれかによって例示する：



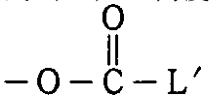
（式中、Ｍはナトリウム、カリウムまたはアンモニウム、好ましくはナトリウムであり、R^6、R^7またはR^8は適宜C_1～C_{12}アルキルである）。
R^6またはR^7は、或いは水素であってもよい。Ｙは、適宜、－（SO_3^-）Ｍ、－（Ｃ（Ｏ）Ｏ）$^-$Ｍ、－（Ｃ（Ｏ）ＯR^6）、－（$SO_4^=$）Ｍ、－（Ｎ（R^6）$_3$）$^+X^-$、－NO_2、－ＯＨ、Ｏ←Ｎ（R^6）$_2$－およびそれらの混合物（式中、ＭおよびＲ^{6}は上に定義した通りであり、X^-は電気中性を供給するための、ここで定義のＺと同様の陰イオンである）から選ばれる。
式（Ｉ）の漂白活性剤の好ましい態様は、ｘが２または３であり；部分Ｇが



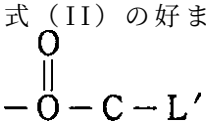
から選ばれ；少なくとも１個のＧは



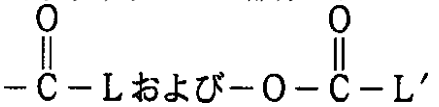
であり；R^1はC_1～C_8アルキル、ベンジル、１－ナフチルメチレンまたは２－ナフチルメチレンであり、但し１個以下のR^1はC_1～C_4アルキルとは異なり；R^5は、存在する時には、メチルであるものである。
式（Ｉ）の高度に好ましい態様においては、ｘは２であり；各Ｇは



であり；R^1はC_1～C_4アルキルまたはベンジルであり；R^2はエチレンまたはプロピレンであり；R^4はＨである。
式（II）の好ましい態様においては、ｙは１～２であり；少なくとも１個のＧは

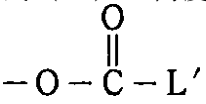


であり；すべての部分Ｇは



から選ばれ；ｎは１～４であり；R^1はC_1～C_8アルキル、ベンジル、１－ナフチルメチレンまたは２－ナフチルメチレンであり、但し１個以下のR^1はC_1～C_4アルキルとは異なり；R^5は、存在する時には、メチルである。

式（II）の高度に好ましい態様においては、ｙは１であり；Ｇは



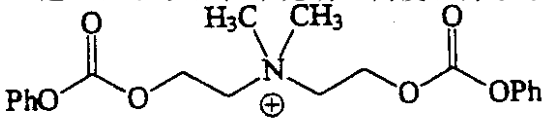
であり；ｎは１であり、R^1はC_1～C_4アルキルまたはベンジルであり；R^4はＨである。

対陰イオン－本発明の好ましい組成物は、本発明の漂白活性剤で「Ｚ」と同定される電荷釣り合い相容性陰イオンまたは「対イオン」を含む。添え字「ｊ」は、漂白活性剤中のこのような対イオンの数を意味する。一般に、対陰イオンは、一価、二価、三価または多価であってもよい。１つまたは別の理由、例えば、漂白剤反応性またはリン含量の理由で好ましさが同じでないことがあるが、ブロミド、クロリド、ホスフェートなどの入手可能な陰イオンは、使用してもよい。好ましい相容性陰イオンは、サルフェート、イセチオネート、アルカンスルホネート、アルキルサルフェート、アリールスルホネート、アルカリールスルホネート、カルボキシレート、ポリカルボキシレート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる。好ましい陰イオンとしては、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ｐ－トルエンスルホネート、クメンスルホネート、キシレンスルホネート、ナフタレンスルホネートおよびそれらの混合物からなる群から選ばれるスルホネートが挙げられる。これらのスルホネートのうち、アリールを含有するものが特に好ましい。好ましいアルキルサルフェートとしては、メチルサルフェートおよびオクチルサルフェートが挙げられる。ここで好適な好ましいポリカルボキシレート陰イオンは、テレフタレート、ポリアクリレート、ポリマレエート、ポリ（アクリレート－コマレエート）、または類似のポリカルボキシレートによって非限定的に例示される。好ましくは、このようなポリカルボキシレートは、低分子量、例えば、１，０００～４，５００を有する。好適なモノカルボキシレートは、ベンゾエート、ナフトエート、ｐ－トルエート、および同様の硬水沈殿抵抗性モノカルボキシレートによって更に例示される。

高度に好ましい漂白活性剤および多過酸

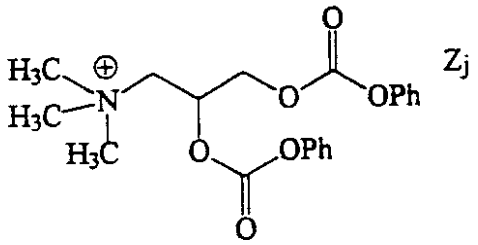
発明の開示に述べたように、本発明の高度に好ましい洗剤組成物は、下記の構造

（Ｉ）



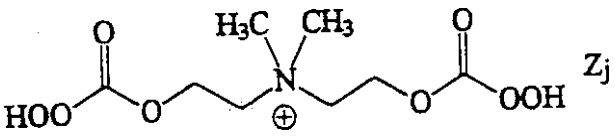
Z_j および

（Ⅱ）

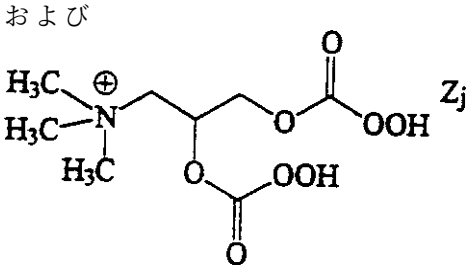


Z_j

を有する漂白活性剤を含む。また、これらの活性剤または対応多過酸（以下により完全に記載の洗剤のビルダー、アルカリなどのアルカリ性成分によって与えられるアルカリ性ｐＨで漂白活性剤を過酸化水素と反応させる時に生成）を含む洗剤洗浄浴は、本発明の精神および範囲内に属する。対応多過酸は、下記の構造

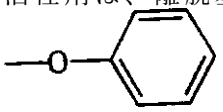


および

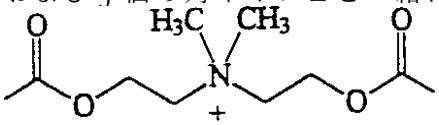


を有する。

上で導入される「過酸生成部分」なる用語については、構造（Ｉ）を有する好ましい漂白活性剤は、離脱基

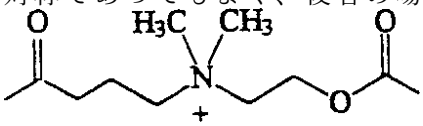


および j 個の対イオンＺと一緒に完全な漂白活性剤を構成する構造



を有する過酸生成部分を含む。

また、前記式によれば、漂白活性剤（多過酸生成部分はペルオキシを含まない中性親水部分、例えば、ポリオキシエチレンオキシにより、またはペルオキシを含まない陰イオン親水部分、例えば、スルホン化芳香族部分により置換される）を含む洗剤は、本発明の精神および範囲内である。更に、過酸生成部分は、生成する過酸の種類に関して対称または非対称であってもよく、後者の場合は



によって例示される。

過酸化水素源－過酸化水素源は、漂白についての上で編入のカース・オスマーのレビューに詳細に記載されており且つ各種の被覆形および変性形を含めて各種の形の過ホウ酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムが挙げられる。「有効量」の過酸化水素源は、汚れた物品を家庭洗濯機中でアルカリの存在下で消費者によって洗浄する時に、過酸化水素源を含まない組成物と比較して汚れた物品からしみ抜き（特に茶またはコーヒーしみのしみ抜き）を多少改善できるいかなる量でもある。

より一般に、本発明の過酸化水素源は、消費使用条件下で有効量の過酸化水素を与える好都合な化合物または混合物である。量は、広く変化してもよく、通常、本組成物の約０．１～約７０重量％、より典型的には約０．５～約３０重量％である。

ここで使用する好ましい過酸化水素源は、過酸化水素自体（特に硬質表面クリーニング態様で）を含めていかなる好都合な源であることもできる。例えば、ペルボレート、例えば、過ホウ酸ナトリウム（いかなる水和物、しかし好ましくは１水和物または４水和物）、炭酸ナトリウム過酸化水素化物または均等の過炭酸塩、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素化物、尿素過酸化水素化物、または過酸化ナトリウムは、ここで使用できる。過ホウ酸ナトリウム１水和物および過炭酸ナトリウムが、特に好ましい。好都合な過酸化水素源の混合物も、使用できる。

洗濯粒状物に好ましいペルカーボネート漂白剤は、平均粒径約５００μｍ～約１，０００μｍを有する乾燥粒子（該粒子の約１０重量％以下は約２００μｍより小さく且つ該粒子

の約１０重量％以下は約１，２５０μｍより大きい）からなる。場合によって、ペルカーボネートは、シリケート、ボレートまたは水溶性界面活性剤で被覆できる。ペルカーボネートは、ＦＭＣ、ソルベイ、トーカイ・デンカなどの各社から入手できる。
本発明の有効な漂白組成物は、同定の漂白活性剤および過酸化水素源のみを含んでもよいが、完全に処方された洗剤組成物は、典型的には、性能を改善するか修正するための他の補助成分も含むであろう。
洗剤界面活性剤－界面活性剤は、通常のクリーニング力のためにここで有用であり且つ本発明の洗剤組成物の好ましい態様に通常の洗剤有用量で配合してもよい。正確な応用に応じて、このような組成物は、全クリーニングおよび漂白性能に関して界面活性剤を含まない対応物より良く且つ相乗的であることがある。一般に、漂白剤安定性洗剤界面活性剤は、例えば、長期貯蔵安定性、特に漂白剤を含む液体形の洗剤組成物の長期貯蔵安定性のために好ましく、漂白剤反応性不飽和表面活性物質または他の不純物成分の合計含量が最小限にされる洗剤界面活性剤を使用することが好ましい。
ここで有用な界面活性剤の非限定例としては、通常のC_{11}～C_{18}アルキルベンゼンスルホネート（「ＬＡＳ」）および第一級、分枝鎖およびランダムC_{10}～C_{20}アルキルサルフェート（「ＡＳ」）、式
$CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$および
$CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$（式中、ｘおよび（ｙ＋１）は少なくとも約７、好ましくは少なくとも約９の整数であり、Ｍは水溶化陽イオン、特にナトリウムである）のC_{10}～C_{18}第二級アルキルサルフェート、不飽和サルフェート、例えば、オレイルサルフェート、C_{10}～C_{18}アルキルアルコキシサルフェート（「AE_xS」；特にｘが１～約７であるもの）、C_{10}～C_{18}アルキルアルコキシカルボキシレート（特にＥＯ１～５エトキシカルボキシレート）、$C_{10\sim18}$グリセロールエーテル、C_{10}～C_{18}アルキルポリグリコシドおよびそれらの対応硫酸化ポリグリコシド、およびC_{12}～C_{18}α－スルホン化脂肪酸エステルが挙げられる。洗剤界面活性剤は、技術上周知のように改善された界面活性のために各種の割合で混合してもよい。所望ならば、通常の非イオン界面活性剤および両性界面活性剤、例えば、C_{12}～C_{18}アルキルエトキシレート（「ＡＥ」）、例えば、いわゆる狭いピーク化アルキルエトキシレートおよびC_6～C_{12}アルキルフェノールアルコキシレート（特にエトキシレートおよび混合エトキシレート／プロポキシレート）、C_{12}～C_{18}ベタインおよびスルホベタイン（「スルタイン」）、C_{10}～C_{18}アミンオキシドなども、クリーニング組成物に配合できる。C_{10}～C_{18}Ｎ－アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミドも、使用できる。典型的な例としては、C_{12}～C_{18}Ｎ－メチルグルカミドが挙げられる。ＷＯ第９，２０６，１５４号明細書参照。他の糖誘導界面活性剤としては、C_{10}～C_{18}Ｎ－（３－メトキシプロピル）グルカミドなどのＮ－アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。Ｎ－プロピルC_{12}～C_{18}グルカミドからＮ－ヘキシルC_{12}～C_{18}グルカミドまでは、使用できる。通常のC_{10}～C_{20}石鹸も、使用してもよい。分枝鎖C_{10}～C_{16}石鹸も有用である。陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との混合物が、特に有用である。
ここで使用するのに追加的に望ましい洗剤界面活性剤は、陽イオン界面活性剤、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロリドおよびアルキルトリメチルアンモニウムブロミド、より特にC_{12}～C_{14}アルキルトリメチルアンモニウム誘導体である。いかなる他の好都合な陽イオン界面活性剤も、使用してもよい。
陽イオン界面活性剤プラス非イオン界面活性剤系は、追加的に望ましい。他の通常の有用な界面活性剤は、標準テキストに記載されている。
キレート化剤－また、本組成物は、１種以上の遷移金属選択金属イオン封鎖剤、「キーラント」または「キレート化剤」、例えば、鉄および／または銅および／またはマンガンキレート化剤を場合によって含有してもよい。ここで使用するのに好適なキレート化剤は、アミノカルボキシレート、ホスホネート（特にアミノホスホネート）、多官能置換芳香族キレート化剤およびそれらの混合物からなる群から選ぶことができる。理論によって制限しようとはせずに、これらの物質の利益は、一部分、洗浄液中の鉄、銅およびマンガンイ

オンを制御する格別の能力によると考えられる。他の利益としては、無機フィルム防止またはスケール抑制が挙げられる。ここで使用するための市販のキレート化剤としては、デクエスト（DEQUEST▲Ｒ▼）シリーズおよびモンサント、デュポンおよびナルコ・インコーポレーテッドからのキレート化剤が挙げられる。

任意のキレート化剤として有用なアミノカルボキシレートは、エチレンジアミンテトラアセテート、Ｎ－ヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレンテトラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテートおよびエタノールジグリシン、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩によって更に例示される。一般に、キレート化剤混合物は、機能の組み合わせ、例えば、多数の遷移金属制御、長期製品安定化、および／または沈降遷移金属酸化物および／または水酸化物の制御のために使用してもよい。

また、多官能置換芳香族キレート化剤は、本組成物で有用である。コナー等に１９７４年５月２１日発行の米国特許第３，８１２，０４４号明細書参照。酸形のこの種の好ましい化合物は、１，２－ジヒドロキシ－３，５－ジスルホベンゼンなどのジヒドロキシジスルホベンゼンである。

ここで使用するのに高度に好ましい生分解性キレート化剤は、ハートマンおよびパーキンスに１９８７年１１月３日発行の米国特許第４，７０４，２３３号明細書に記載のようなエチレンジアミンジスクシネート（「ＥＤＤＳ」）、特に（限定せずに）〔Ｓ，Ｓ〕異性体である。他の形、例えば、マグネシウム塩も有用であることがあるが、三ナトリウム塩が好ましい。

また、アミノホスホネートは、少なくとも少量の合計リンが洗剤組成物で許される時には本発明の組成物でキレート化剤として使用するのに好適であり且つそれらの例としてはエチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホネート）およびジエチレントリアミンペンタキス（メチレンホスホネート）が挙げられる。好ましくは、これらのアミノホスホネートは、約６個より多い炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を含有しない。

利用するならば、キレート化剤または遷移金属選択金属イオン封鎖剤は、好ましくは、本組成物の約０．００１～約１０重量％、より好ましくは、約０．０５％～約１重量％を占めるであろう。

ビルダー－シリケートを含めて洗浄性ビルダーは、場合によって、鉱物硬度を制御するのを助長するために、または他の有用な目的で、例えば、器具成分の腐食を減少するために本組成物に配合できる。無機並びに有機ビルダーが使用できる。ビルダーは、典型的には、例えば、粒子汚れのペプチゼーションを助長するために布帛洗濯組成物で使用される。ビルダーの量は、組成物の最終用途および所望の物理的形に応じて広く変化できる。存在する時には、組成物は、典型的にはビルダー少なくとも約１％を含むであろう。高性能組成物は、典型的には洗浄性ビルダー約１０～約８０重量％、より典型的には約１５～約５０重量％を含む。しかしながら、より少ないか多い量のビルダーは、排除されない。

無機またはＰ含有洗浄性ビルダーとしては、限定するものではないが、ポリリン酸（トリポリホスフェート、ピロホスフェート、およびガラス状高分子メタホスフェートによって例証）、ホスホン酸、フィチン酸、ケイ酸、炭酸（重炭酸およびセスキ炭酸を含めて）、硫酸、およびアルミノケイ酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。しかしながら、非ホスフェートビルダーは、若干の場所で必要とされる。本組成物は、驚異的なことに、サイトレートなどの「弱い」ビルダー（ホスフェートと比較して）の存在下またはゼオライトまたは層状シリケートビルダーの場合に生ずることがあるいわゆる「不十分なビルダー」状況下でさえよく機能する。好ましいアルミノシリケートの例については米国特許第４，６０５，５０９号明細書参照。

カーボネートビルダーの例は、１９７３年１１月１５日に公告の独国特許出願第２，３２１，００１号明細書に開示のようなアルカリ土類金属およびアルカリ金属の炭酸塩である。各種の等級および種類の炭酸ナトリウムおよびセスキ炭酸ナトリウムは、使用してもよく、それらの或るものは他の成分、特に洗剤界面活性剤用担体として特に有用である。

アルミノシリケートビルダーは、本組成物で使用してもよい。それらは、構造が結晶性または無定形であることができ且つ天然産アルミノシケートであることができ、または合成的に誘導できる。アルミノシリケートイオン交換物質の製法は、１９７６年１０月１２日発行のクルメル等の米国特許第３，９８５，６６９号明細書に開示されている。ここで有用な好ましい合成結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、呼称ゼオライトＡ、ゼオライトＰ（Ｂ）、ゼオライトＭＡＰおよびゼオライトＸで入手できる。特に好ましい洗濯態様においては、使用する結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、ゼオライトＡである。各種の変性が有用であり、すなわち脱水または部分水和ゼオライトＡも、広範囲の粒径と同様に使用してもよい。好ましくは、アルミノシリケートは、平均粒径約０．１～約１０μｍを有する。個々の粒子は、望ましくは、表面積の最大化を通しての交換速度を更に助長するために０．１μｍ未満でさえあることができる。高表面積は、特に粒状組成物中で、界面活性剤用吸着剤としてのアルミノシリケートの実用性も増大する。シリケートまたはアルミノシリケート粒子の凝集体は、有用であることがあり、単一凝集体は粒状組成物中での偏析を最小限にするように調整された寸法を有する一方、凝集体粒子は、洗浄時にサブミクロンの個々の粒子に分散性のままである。他のビルダー、例えば、カーボネートと同様に、界面活性剤担体機能を促進するのに適した物理的形または形態的形のゼオライトを使用することが望ましいことがあり且つ適当な粒径は、処方業者によって自由に選んでもよい。

本発明の目的で好適な有機洗浄性ビルダーとしては、限定せずに、各種のポリカルボキシレート化合物が挙げられる。ここで使用する「ポリカルボキシレート」は、複数のカルボキシレート基、好ましくは少なくとも３個のカルボキシレートを有する化合物を意味する。ポリカルボキシレートビルダーは、一般に、組成物に酸形で添加できるが、中和塩または「過塩基化」の形でも添加できる。塩形で利用する時には、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩、またはアルカノールアンモニウム塩が、好ましい。

ポリカルボキシレートビルダーには各種のカテゴリーの有用物質が包含される。１つの重要なカテゴリーのポリカルボキシレートビルダーは、１９６４年４月７日発行のベルグの米国特許第３，１２８，２８７号明細書および１９７２年１月１８日発行のランベルチ等の米国特許第３，６３５，８３０号明細書に開示のようなオキシジスクシネートを含めて、エーテルポリカルボキシレートを包含する。１９８７年５月５日にブッシュ等に発行の米国特許第４，６６３，０７１号明細書の「ＴＭＳ／ＴＤＳ」ビルダーも参照。また、好適なエーテルポリカルボキシレートとしては、環式化合物、特に脂環式化合物、例えば、米国特許第３，９２３，６７９号明細書、第３，８３５，１６３号明細書、第４，１５８，６３５号明細書、第４，１２０，８７４号明細書および第４，１０２，９０３号明細書に記載のものが挙げられる。

他の有用な洗浄性ビルダーとしては、エーテルヒドロキシポリカルボキシレート、無水マレイン酸とエチレンまたはビニルメチルエーテルとの共重合体、１，３，５－トリヒドロキシベンゼン－２，４，６－トリスルホン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸などのポリ酢酸の各種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、並びにメリト酸、コハク酸、オキシジコハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン－１，３，５－トリカルボン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸などのポリカルボキシレート、およびそれらの可溶性塩も挙げられる。

クエン酸系ビルダー、例えば、クエン酸およびその可溶性塩（特にナトリウム塩）は、更新可能な資源からの入手性および生分解性のためヘビーデューティー洗濯洗剤に特定の重要性を有するポリカルボキシレートビルダーである。サイトレートは、ゼオライトおよび／またはいわゆるジシリケートまたは層状シリケートビルダーと併用することもできる。オキシスクシネートも、このような組成物および組み合わせで有用である。

また、１９８６年１月２８日発行のブッシュの米国特許第４，５６６，９８４号明細書に開示の３，３－ジカルボキシ－４－オキサ－１，６－ヘキサンジオエートおよび関連化合物は、本発明の洗剤組成物で好適である。有用なコハク酸ビルダーとしては、C_5～C_{20}アルキルおよびアルケニルコハク酸およびそれらの塩が挙げられる。この種の特に好まし

い化合物は、ドデセニルコハク酸である。スクシネートビルダーの特定例としては、コハク酸ラウリル、コハク酸ミリスチル、コハク酸パルミチル、コハク酸２－ドデセニル（好ましい）、コハク酸２－ペンタデセニルなどが挙げられる。コハク酸ラウリルは、この群の好ましいビルダーであり、１９８６年１１月５日公告の欧州特許出願第８６２００６９０．５／０，２００，２６３号明細書に記載されている。

他の好適なポリカルボキシレートは、１９７９年3月１３日発行のクラッチフィールド等の米国特許第４，１４４，２２６号明細書および１９６７年３月７日発行のディールの米国特許第３，３０８，０６７号明細書に開示されている。米国特許第３，７２３，３２２号明細書も参照。

脂肪酸、例えば、C_{12}～C_{18}モノカルボン酸も、組成物に単独または前記ビルダー、特にサイトレートおよび／またはスクシネートビルダーとの組み合わせで配合して追加のビルダー活性を与えることができる。脂肪酸のこのような使用は、一般に、処方業者によって考慮することが必要であることがある洗濯組成物中での起泡の減少をもたらすであろう。脂肪酸またはそれらの塩は、石鹸スカムが形成され且つこのようなスカムまたはフィルムが目視的に好ましくないであろう基体上に付着することがある状況下で態様で望ましくない。

リンをベースとするビルダーが使用できる場合には、周知のトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、オルトリン酸ナトリウムなどの各種のアルカリ金属リン酸塩が使用できる。ホスホネートビルダー、例えば、エタン－１－ヒドロキシ－１，１－ジホスホネートおよび他の既知のホスホネート（例えば、米国特許第３，１５９，５８１号明細書、第３，２１３，０３０号明細書、第３，４２２，０２１号明細書、第３，４００，１４８号明細書および第３，４２２，１３７号明細書参照）も、使用できる（このような物質は、キレート化剤または安定剤として少量形態でより普通に使用されるが）。

本発明の洗剤組成物は、水溶性シリケートを更に含んでもよい。本発明の水溶性シリケートは、純粋な水に加える時にｐＨの測定可能な変化を生ずる程度可溶性であるシリケートである。

シリケートの例は、メタケイ酸ナトリウムおよびより一般に、アルカリ金属ケイ酸塩、特にSiO_2：Na_2O比１．６：１から３．２：１を有するものおよび層状シリケート、例えば、Ｈ．Ｐ．リックに１９８７年5月１２日発行の米国特許第４，６６４，８３９号明細書に記載の層状ケイ酸ナトリウムである。ＮａＳＫＳ－６▲Ｒ▼は、ヘキストによって市販されている結晶性層状シリケート（通常ここで「ＳＫＳ－６」と略称）。ゼオライトビルダーと異なり、ＮａＳＫＳ－６およびここで有用な他の水溶性シリケートまたはジシリケートは、アルミニウムを含有しない。ＮａＳＫＳ－６は、層状シリケートのδ－Na_2SiO_5形であり且つ独国特許ＤＥ－Ａ第３，４１７，６４９号明細書およびＤＥ－Ａ第３，７４２，０４３号明細書に記載の方法などの方法によって製造できる。ＳＫＳ－６は、ここで使用するのに好ましい層状シリケートであるが、他のこのような層状シリケート、例えば、一般式$NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$（式中、Ｍはナトリウムまたは水素であり、ｘは１．９～４、好ましくは２の数であり、ｙは０～２０、好ましくは０の数である）を有するものは、使用できる。ヘキストからの各種の他の層状シリケートとしては、α、βおよびγ形としてのＮａＳＫＳ－５、ＮａＳＫＳ－７およびＮａＳＫＳ－１１が挙げられる。他のシリケート、例えば、ケイ酸マグネシウムも有用であることもあり、それらは粒状処方物でぱりぱりさ付与剤として、酸素漂白剤用安定剤として、そして制泡系の成分として役立つことができる。

組成物が液体形を有する時には液体等級の各種のシリケートが使用できるが、ここで場合によって有用なシリケートとしては、粒状含水比率２シリケート、例えば、ＰＱコーポレーションからのブリテシル（BRITESIL▲Ｒ▼）Ｈ２０および普通に供給されるブリテシル▲Ｒ▼Ｈ２４が挙げられる。安全な限度内で、メタケイ酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウム単独または他のシリケートとの組み合わせは、洗浄液ｐＨを所望の水準に増進するために使用してもよい。

洗剤酵素－ここで使用する「洗剤酵素」は、洗剤組成物中でクリーニング、しみ抜きまた

は他の点で有益な効果を有する酵素を意味する。好ましい洗剤酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼなどのヒドロラーゼである。より漂白剤相容性であるが残りの漂白剤失活感受度を有する現在の市販の型と改良型との両方を含めてアミラーゼおよび／またはプロテアーゼが、高度に好ましい。

一般に、前記のように、本発明の好ましい洗剤組成物は、１種以上の洗剤酵素を含む。１種のみの酵素を使用するならば、組成物が洗濯用途のためである時には、それは、好ましくは、タンパク分解酵素である。タンパク分解酵素とデンプン分解酵素との混合物が、高度に好ましい。より一般に、配合すべき酵素としては、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、およびペルオキシダーゼ、並びにそれらの混合物が挙げられる。他の種類の酵素も、配合してもよい。それらは、いかなる好適な起源、例えば、植物、動物、細菌、真菌および酵母起源を有していてもよい。しかしながら、それらの選択は、数種の因子、例えば、ｐＨ活性および／または安定性最適条件、熱安定性、活性洗剤、ビルダーなどに対する安定性によって支配される。この点で、細菌または真菌酵素、例えば、細菌アミラーゼおよびプロテアーゼ、および真菌セルラーゼが、好ましい。

酵素は、通常、本発明の洗剤組成物に「クリーニング有効量」を与えるのに十分な量で配合する。「クリーニング有効量」なる用語は、基体、例えば、布帛またはクリーニングすべき他の基体上でクリーニング、しみ抜きまたは汚れ除去効果を生ずることができるいかなる量も意味する。酵素は触媒物質であるので、このような量は、非常に少なくともよい。現在市販の製剤の実用に関しては、典型的な量は、組成物１ｇ当たり活性酵素約５mgまで（重量）、より典型的には約０．０１mg～約３mgである。換言すれば、本組成物は、典型的には、市販の酵素製剤約０．００１～約６重量％、好ましくは０．０１～１重量％を含むであろう。プロテアーゼ酵素は、通常、このような市販の製剤に組成物１ｇ当たり０．００５～０．１アンソン（Anson）単位（ＡＵ）の活性を与えるのに十分な量で存在する。コンパクト洗剤目的で、送達される非触媒活性物質の合計量を最小限にするために、市販の製剤の活性酵素含量を増大することが望ましいことがある。

プロテアーゼの好適な例は、枯草菌およびB. licheniformisの特定の菌株から得られるズブチリシンである。別の好適なプロテアーゼは、ノボ・インダストリーズＡ／Ｓによって開発され且つエスペラーゼ（ESPERASE▲Ｒ▼）として販売されている８～１２のｐＨ範囲全体にわたって最大活性を有するバチルスの菌株から得られる。この酵素および類似の酵素の調製は、ノボの英国特許第１，２４３，７８４号明細書に記載されている。タンパク質をベースとするしみを除去するのに好適な市販のタンパク分解酵素としては、ノボ・インダストリーズＡ／Ｓ（デンマーク）によって商品名アルカラーゼ（ALCALASE▲Ｒ▼）およびサビナーゼ（SAVINASE▲Ｒ▼）で販売されているものおよびインターナショナル・バイオーシンセティックス・インコーポレーテッド（オランダ）によって商品名マキサターゼ（MAXATASE▲Ｒ▼）で販売されているものが挙げられる。他のプロテアーゼとしては、プロテアーゼＡ（１９８５年１月９日公告の欧州特許出願第１３０，７５６号明細書参照）およびプロテアーゼＢ（１９８７年４月２８日出願の欧州特許出願第８７３０３７６１．８号明細書および１９８５年１月９日公告のボット等の欧州特許出願第１３０，７５６号明細書参照）が挙げられる。

特に好ましいプロテアーゼ（「プロテアーゼＤ」と称する）は、Ａ．ベック等の特許出願「プロテアーゼ含有クリーニング組成物」（米国特許出願第０８／３２２，６７６号明細書）およびＣ．ゴーシュ等の「プロテアーゼ酵素を含む漂白組成物」（米国特許出願第０８／３２２，６７７号明細書）（両方とも１９９４年１０月１３日出願）に記載のようにBacillus amyloliquefaciens subtilisinの番号付けに従って＋７６位に等価のカルボニルヒドロラーゼ中の位置で（好ましくはまた＋９９、＋１０１、＋１０３、＋１０４、＋１０７、＋１２３、＋２７、＋１０５、＋１０９、＋１２６、＋１２８、＋１３５、＋１５６、＋１６６、＋１９５、＋１９７、＋２０４、＋２０６、＋２１０、＋２１６、＋２１７、＋２１８、＋２２２、＋２６０、＋２６５、および／または＋２７４からなる群から選ばれるものに等価の１個以上のアミノ酸残基位置との組み合わせで）複数のアミノ酸残基の代わりに異なるアミノ酸を使用することによって前駆物質カルボニルヒドロラーゼ

から誘導される自然では見出されないアミノ酸配列を有するカルボニルヒドロラーゼ変異体である。
ここで好適なアミラーゼとしては、例えば、英国特許第１，２９６，８３９号明細書（ノボ）に記載のα－アミラーゼ、インターナショナル・バイオ－シンセティックス・インコーポレーテッド製のラピダーゼ（RAPIDASE▲Ｒ▼）、およびノボ・インダストリーズ製のターマミル（TERMAMYL▲Ｒ▼）が挙げられる。
改善された安定性、例えば、酸化安定性のための酵素の工学は、既知である。例えば、J. Biological Chem.,第２６０巻第１１号、１９８５年６月，第６５１８頁～第６５２１頁参照。「対照アミラーゼ」は、本発明で有用なアミラーゼの範囲内の通常のアミラーゼを意味する。更に、本発明で有用な安定性増進アミラーゼは、典型的には、これらの「対照アミラーゼ」より優れている。
本発明は、或る好ましい態様においては、洗剤中で改善された安定性、特に改善された酸化安定性を有するアミラーゼを使用できる。本発明のこれらの好ましい態様で使用するアミラーゼが測定可能な改善を表わす好都合な絶対的安定性対照点は、１９９３年に商業的に使用され且つノボ・ノルディスクＡ／Ｓから入手できるターマミル▲Ｒ▼の安定性である。このターマミル▲Ｒ▼アミラーゼは、「対照アミラーゼ」であり且つそれ自体本発明の（洗剤）組成物並びに本発明の布帛洗濯組成物で使用するのによく適している。本発明の一層好ましいアミラーゼは、最小限、酸化安定性、例えば、ｐＨ　９～１０で緩衝液中の過酸化水素／テトラアセチルエチレンジアミンに対する酸化安定性、熱安定性、例えば、約６０℃などの普通の洗浄温度での熱安定性、またはアルカリ安定性、例えば、ｐＨ約８～約１１でのアルカリ安定性の１個以上（すべてを前記対照アミラーゼと比較して測定）の測定可能な改良によって特徴づけられる「安定性増進」アミラーゼであろうという特徴を共有する。本発明の好ましいアミラーゼは、より挑戦的な対照アミラーゼと比較しての更なる改良を実証でき、後者の対照アミラーゼは前駆アミラーゼ（その本発明の範囲内の好ましいアミラーゼは変異体である）のいずれかによって例示する。このような前駆アミラーゼは、それら自体天然であってもよく、または遺伝子工学の産物であってもよい。安定性は、技術上開示の技術的試験のいずれかを使用して測定できる。ＷＯ第９４／０２５９７号明細書に開示の文献参照（それ自体およびそこで言及する文書を参考文献として編入）。
一般に、本発明の好ましい態様を遵守する安定性増進アミラーゼは、ノボ・ノルディスクＡ／Ｓまたはゲネンコル・インターナショナルから得ることができる。
本発明の好ましいアミラーゼは、１種、２種または多数のアミラーゼ菌株が即時前駆物質であるかどうかに関係なくBaccillusアミラーゼ、特にBacillusα－アミラーゼの１種以上から部位特異的突然変異誘発を使用して誘導される属性の共有を有する。
前記のように、「酸化安定性増進」アミラーゼは、本発明が必須よりむしろ「任意であるが好ましい」物質にさせるという事実にも拘らず、ここで使用するのに好ましい。このようなアミラーゼは、下記のものによって非限定的に例示される：
（ａ）アラニンまたはトレオニン（好ましくはトレオニン）を使用してターマミル▲Ｒ▼として既知のB. Licheniformisα－アミラーゼの１９７位に置かれたメチオニン残基の置換を施した突然変異体、または同様の親アミラーゼの相同位置変種、例えば、B. amyloliquefaciens、B. subtilis、またはB. stearothermophilusによって更に例示のような１９９４年2月3日公告のノボ・ノルディスクＡ／Ｓの前に編入のＷＯ第９４／０２５９７号明細書に係るアミラーゼ；
（ｂ）Ｃ．ミチンソンにより１９９４年3月１３～１７日の２０７回アメリカン・ケミカル・ソサエティー・ナショナル・ミーティングで提示の論文「酸化抵抗性α－アミラーゼ」でゲネンコル・インターナショナルによって記載のような安定性増進アミラーゼ。その中で洗剤中の漂白剤は、α－アミラーゼを不活性化するが、改善された酸化安定性アミラーゼはゲネンコルによってB. licheniformis ＮＣＩＢ８０６１から産生されることが認められた。メチオニン（Ｍｅｔ）は、最も修飾されるらしい残基であると同定された。Ｍｅｔは、一度に８、１５、１９７、２５６、３０４、３６６および４３８位で置換されて

特定の突然変異体をもたらし、Ｍ１９７ＬおよびＭ１９７Ｔが特に重要であり、Ｍ１９７Ｔ変異体が最も安定な発現変異体である。安定性は、カスケード（CASCADE▲Ｒ▼）およびサンライト（SUNLIGHT▲Ｒ▼）中で測定した；

（ｃ）ノボ・ノルディスクＡ／Ｓから入手できる即時親中に追加の修飾を有するアミラーゼ変異体が、ここで特に好ましい。これらのアミラーゼは、商品名をまだ有していないが、供給者によってＱＬ３７＋Ｍ１９７Ｔと称するものである。

他の酸化安定性増進アミラーゼは、例えば、既知のキメラ、ハイブリッドまたは単純な突然変異体親形の入手可能なアミラーゼから部位特異的突然変異誘発によって誘導するように使用できる。

本発明で使用できるが好ましくないセルラーゼとしては、細菌セルラーゼと真菌セルラーゼとの両方が挙げられる。好ましくは、それらは、５～９．５のｐＨ最適条件を有するであろう。好適なセルラーゼは、Humicola insolensおよびHumicola菌株ＤＳＭ１８００またはアエロモナス属に属するセルラーゼ２１２産生真菌から産生される真菌セルラーゼ、およびマリン軟体動物（Dolabella Auricula Solander）の肝膵臓から抽出されるセルラーゼを開示している１９８４年３月６日発行のバーベスゴード等の米国特許第４，４３５，３０７号明細書に開示されている。また、好適なセルラーゼは、英国特許第２．０７５．０２８号明細書、英国特許第２．０９５．２７５号明細書およびＤＥ－ＯＳ第２．２４７．８３２号明細書に開示されている。ケアザイム（CAREZYME▲Ｒ▼）（ノボ）が特に有用である。

洗剤使用に好適なリパーゼ酵素としては、英国特許第１，３７２，０３４号明細書に開示のようなPseudomonas stutzeri ＡＴＣＣ１９．１５４などのPseudomonas群の微生物によって産生されるものが挙げられる。１９７８年２月２４日公開の特開昭５３－２０４８７号公報中のリパーゼも参照。このリパーゼは、日本の名古屋の天野製薬株式会社から商品名リパーゼＰ「アマノ（Amano）」で入手できる（以下「アマノ－Ｐ」と称する）。他の市販のリパーゼとしては、アマノ－ＣＥＳ、Chromobacter viscosum、例えば、日本の田方の東洋醸造（株）から市販されているChromobacter viscosum var. lipolyticum ＮＲＲＬＢ３６７３からのリパーゼ；および米国のＵ．Ｓ．バイオケミカル・コーポレーションおよびオランダのディソイント・カンパニーからの更に他のChromobacter viscosumリパーゼ、およびPseudomonas gladioliからのリパーゼが挙げられる。Humicola lanuginosaに由来し且つノボから市販されているリポラーゼ（LIPOLASE▲Ｒ▼）酵素（ＥＰＯ第３４１，９４７号明細書も参照）は、ここで使用するのに好ましいリパーゼである。別の好ましいリパーゼ酵素は、ＷＯ第９２／０５２４９号明細書および１９９４年３月１０日のリサーチ・ディスクロージャーNo.３５９４４（両方ともノボによって発表）に記載のような未変性Humicola lanuginosaリパーゼのＤ９６Ｌ変異体である。一般に、脂質分解酵素は、本発明の態様にアミラーゼおよび／またはプロテアーゼより好ましくない。

ペルオキシダーゼ酵素は、酸素源、例えば、ペルカーボネート、ペルボレート、ペルサルフェート、過酸化水素などと併用できる。それらは、典型的には、「溶液漂白」に使用され、即ち、洗浄操作時に基体から除去された染料または顔料を洗浄液中で他の基体に移動するのを防止するために使用される。ペルオキシダーゼ酵素は、技術上既知であり、例えば、ホースラディッシュ・ペルオキシダーゼ、リグニナーゼ、およびハロペルオキシダーゼ、例えば、クロロペルオキシダーゼおよびブロモペルオキシダーゼが挙げられる。ペルオキシダーゼ含有洗剤組成物は、例えば、Ｏ．カークによる１９８９年１０月１９日公告のＰＣＴ国際出願ＷＯ第８９／０９９８１３号明細書（ノボ・インダストリーズＡ／Ｓに譲渡）に開示されている。本発明は、ペルオキシダーゼを含まない組成物態様を包含する。

広範囲の酵素物質および合成洗剤組成物への配合手段も、マッカティー等に１９７１年１月５日発行の米国特許第３，５５３，１３９号明細書に開示されている。酵素は、更に、１９７８年７月１８日発行のプレース等の米国特許第４，１０１，４５７号明細書および１９８５年３月２６日発行のヒューズの米国特許第４，５０７，２１９号明細書に開示されている。洗剤で使用するための酵素は、各種の技術によって安定化できる。酵素安定化

技術は、ジェッジ等に１９７１年８月１７日発行の米国特許第３，６００，３１９号明細書、および１９８６年１０月２９日公告のベネガスの欧州特許出願公告第０　１９９　４０５号明細書、出願第８６２００５８６．５号明細書に開示され且つ例証されている。また、酵素安定化系は、例えば、米国特許第３，５１９，５７０号明細書に記載されている。

高分子防汚剤－当業者に既知のいかなる高分子防汚剤も、場合によって、本発明の組成物および方法で使用できる。高分子防汚剤は、ポリエステル、ナイロンなどの疎水性繊維の表面を親水化するための親水性セグメントと、疎水性繊維上に付着し且つ洗浄およびすすぎサイクルの完了を通して接着したままであり、このように親水性セグメント用錨として役立つための疎水性セグメントとの両方を有することによって特徴づけられる。このことは、防汚剤での処理後に生ずるしみを後の洗浄法でより容易にクリーニングすることを可能にすることができる。

ここで有用な高分子防汚剤としては、特に（ａ）本質上（ｉ）重合度少なくとも２を有するポリオキシエチレンセグメントまたは（ii）オキシプロピレンまたは重合度２～１０を有するポリオキシプロピレンセグメント（エーテル結合によって各末端で隣接部分に結合されるのでなければ、親水性セグメントはオキシプロピレン単位を包含しない）または（iii）オキシエチレンおよび１～約３０個のオキシプロピレン単位からなるオキシアルキレン単位の混合物（該混合物は親水性成分が通常のポリエステル合成繊維表面上への防汚剤の付着時に通常のポリエステル合成繊維表面の親水性を増大するのに十分な程大きい親水性を有するのに十分な量のオキシエチレン単位を含有し、親水性セグメントは好ましくはオキシエチレン単位少なくとも約２５％、より好ましくは特に約２０～３０個のオキシプロピレン単位を有するこのような成分の場合にはオキシエチレン単位少なくとも約５０％を含む）からなる１種以上の非イオン親水性成分；または（ｂ）（ｉ）C_3オキシアルキレンテレフタレートセグメント（疎水性成分がオキシエチレンテレフタレートも含むならば、オキシエチレンテレフタレート対C_3オキシアルキレンテレフタレート単位の比率は約２：１またはそれ以下である）、（ii）C_4～C_6アルキレンまたはオキシC_4～C_6アルキレンセグメントまたはそれらの混合物、（iii）重合度少なくとも２を有するポリ（ビニルエステル）セグメント、好ましくはポリ（酢酸ビニル）、または（iv）C_1～C_4アルキルエーテルまたはC_4ヒドロキシアルキルエーテル置換基またはそれらの混合物（前記置換基はC_1～C_4アルキルエーテルまたはC_4ヒドロキシアルキルエーテルセルロース誘導体またはそれらの混合物の形で存在し且つこのようなセルロース誘導体は両親媒性であり、それによって十分な量のC_1～C_4アルキルエーテルおよび／またはC_4ヒドロキシアルキルエーテル単位を有していて通常のポリエステル合成繊維表面上に付着し且つ十分な量のヒドロキシルを保持し、一旦このような通常の合成繊維表面に接着すると、繊維表面親水性を増大する）からなる１種以上の疎水性成分、または（ａ）と（ｂ）との組み合わせを有する防汚剤が挙げられる。

典型的には、２００よりも高い水準が使用できるが、高分子防汚剤（ａ）（ｉ）のポリオキシエチレンセグメントは重合度約２００、好ましくは３～約１５０、より好ましくは６～約１００を有するであろう。好適なオキシC_4～C_6アルキレン疎水性セグメントとしては、限定するものではないが、ゴッセリンクに１９８８年１月２６日発行の米国特許第４，７２１，５８０号明細書開示のようなMO_3S（CH_2）$_n$$OCH_2CH_2O$－（式中、Ｍはナトリウムであり、ｎは４～６の整数である）などの高分子防汚剤の末端キャップが挙げられる。

本発明で有用な高分子防汚剤または再付着防止剤としては、ヒドロキシエーテルセルロース系重合体などのセルロース系誘導体、エチレンテレフタレートまたはプロピレンテレフタレートとポリエチレンオキシドテレフタレートまたはポリプロピレンオキシドテレフタレートとの共重合体ブロックなども挙げられる。このような薬剤は、市販されており、その例としてはメトセル（METHOCEL）（ダウ）などのセルロースのヒドロキシエーテルが挙げられる。ここで使用するためのセルロース系防汚剤としては、C_1～C_4アルキルおよびC_4ヒドロキシアルキルセルロースからなる群から選ばれるものも挙げられる。ニコル等

に１９７６年１２月２８日に発行の米国特許第４，０００，０９３号明細書参照。
ポリ（ビニルエステル）疎水性セグメントによって特徴づけられる防汚剤としては、ポリ（ビニルエステル）、例えば、C_1～C_6ビニルエステルのグラフト共重合体、好ましくはポリエチレンオキシド主鎖などのポリアルキレンオキシド主鎖上にグラフトしたポリ（酢酸ビニル）が挙げられる。クッド等による１９８７年４月２２日公告の欧州特許出願第０２１９　０４８号明細書参照。この種の市販の防汚剤としては、ＢＡＳＦ（西独）から入手できるソカラン（SOKALAN）型の物質、例えば、ソカランＨＰ－２２が挙げられる。
１つの種類の好ましい防汚剤は、エチレンテレフタレートとポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）テレフタレートとのランダムブロックを有する共重合体である。この高分子防汚剤の分子量は、約２５，０００～約５５，０００の範囲内である。ヘイズに１９７６年５月２５日発行の米国特許第３，９５９，２３０号明細書およびバサダーに１９７５年７月８日発行の米国特許第３，８９３，９２９号明細書参照。
別の好ましい高分子防汚剤は、平均分子量３００～５，０００のポリオキシエチレングリコールに由来するポリオキシエチレンテレフタレート単位９０～８０重量％と一緒にエチレンテレフタレート単位１０～１５重量％を含有するエチレンテレフタレート単位の反復単位を有するポリエステルである。この重合体の例としては、市販の物質ゼルコン（ZELCON）５１２６（デュポン製）およびミリーズ（MILEASE）Ｔ（ＩＣＩ製）が挙げられる。ゴッセリンクに１９８７年１０月２７日発行の米国特許第４，７０２，８５７号明細書も参照。
別の好ましい高分子防汚剤は、テレフタロイルおよびオキシアルキレンオキシ反復単位のオリゴマーエステル主鎖および主鎖に共有結合された末端部分からなる実質上線状のエステルオリゴマーのスルホン化生成物である。これらの防汚剤は、Ｊ．Ｊ．シェイベルおよびＥ．Ｐ．ゴッセリンクに１９９０年１１月６日発行の米国特許第４，９６８，４５１号明細書に詳述されている。他の好適な高分子防汚剤としては、ゴッセリンク等に１９８７年１２月８日発行の米国特許第４，７１１，７３０号明細書のテレフタレートポリエステル、ゴッセリンクに１９８８年１月２６日発行の米国特許第４，７２１，５８０号明細書の陰イオン末端キャップ化オリゴマーエステル、およびゴッセリンクに１９８７年１０月２７日発行の米国特許第４，７０２，８５７号明細書のブロックポリエステルオリゴマー化合物が挙げられる。
好ましい高分子防汚剤としては、陰イオン、特にスルホアロイル末端キャップ化テレフタレートエステルを開示しているマルドナド等に１９８９年１０月３１日発行の米国特許第４，８７７，８９６号明細書の防汚剤も挙げられる。
なお別の好ましい防汚剤は、テレフタロイル単位、スルホイソフタロイル単位、オキシエチレンオキシおよびオキシ－１，２－プロピレン単位の反復単位を有するオリゴマーである。反復単位は、オリゴマーの主鎖を構成し且つ好ましくは変性イセチオネート末端キャップを末端基とする。この種の特に好ましい防汚剤は、約１個のスルホイソフタロイル単位、５個のテレフタロイル単位、約１．７～約１．８の比率のオキシエチレンオキシおよびオキシ－１，２－プロピレンオキシ単位、および２－（２－ヒドロキシエトキシ）－エタンスルホン酸ナトリウムの２個の末端キャップ単位からなる。前記防汚剤は、オリゴマーの約０．５～約２０重量％の結晶性減少安定剤（好ましくはキシレンスルホネート、クメンスルホネート、トルエンスルホネート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる）も含む。
利用するならば、防汚剤は、一般に、本発明の洗剤組成物の約０．０１～約１０．０重量％、典型的には約０．１～約５重量％、好ましくは約０．２～約３．０重量％を占めるであろう。
抑泡剤－本発明の組成物は、場合によって、１種以上の抑泡剤（シリコーン型、脂肪酸または石鹸、アルミニウムトリステアレート、リン酸エステル、低溶解度油などの１種以上が挙げられる）を含有できる。量は、一般に、０％～約１０％、好ましくは約０．００１％～約５％である。典型量は、少ない傾向があり、例えば、シリコーン抑泡剤を使用する時には約０．０１％～約３％である。好ましい非ホスフェート組成物は、リン酸エステル

成分を全部省く。シリコーン抑泡剤テクノロジーおよびここで有用な他の脱泡剤は、「脱泡、理論および工業的応用」、Ｐ．Ｒ．ガレット編、マルセル・デッカー、ニューヨーク、１９７３年、ＩＳＢＮ０－８２４７－８７７０－６（ここに参考文献として編入）に詳述されている。特に「洗剤製品における制泡」（ファーチ等）および「界面活性剤消泡剤」（プリーズ等）なる章参照。米国特許第３，９３３，６７２号明細書および第４，１３６，０４５号明細書も参照。ヘビーデューティー液体洗剤のみで従来使用されている型も本組成物で配合してもよいが、高度に好ましいシリコーン抑泡剤は、ヘビーデューティー粒状物などの洗濯洗剤で使用することが既知の配合型である。例えば、トリメチルシリルまたは別のエンドブロッキング単位を有するポリジメチルシロキサンは、シリコーンとして使用してもよい。これらは、シリコーン／シリカ１２％、ステアリルアルコール１８％およびデンプン７０％を含む粒状形の抑泡剤によって例示されるように、シリカおよび／または界面活性非ケイ素成分と配合してもよい。好適な商業的なシリコーン活性化合物源は、ダウ・コーニング・コーポレーションである。

リン酸エステルを使用することが望まれるならば、好適な化合物は、シュモルカ等に１９６７年４月１８日発行の米国特許第３，３１４，８９１号明細書（ここに参考文献として編入）に開示されている。好ましいアルキルリン酸エステルは、１６～２０個の炭素原子を有する。高度に好ましいアルキルリン酸エステルは、モノステアリル酸性ホスフェートまたはモノオレイル酸性ホスフェート、またはそれらの塩、特にアルカリ金属塩、またはそれらの混合物である。

他の任意の補助成分

漂白補助剤

（ａ）漂白触媒－所望ならば、本発明の洗剤組成物は、漂白を更に改善するために触媒または促進剤を追加的に配合してもよい。いかなる好適な漂白触媒も、使用できる。典型的な漂白触媒は、遷移金属錯体、しばしば金属配位性配位子が不安定化に全く抵抗性であるものからなる。このような触媒化合物は、しばしば、天然産化合物の特徴を有するが、主として合成的に与えられ、例えば、米国特許第５，２４６，６２１号明細書、米国特許第５，２４４，５９４号明細書、米国特許第５，１９４，４１６号明細書、米国特許第５，１１４，６０６号明細書、および欧州特許出願公告第５４９，２７１Ａ１号明細書、第５４９，２７２Ａ１号明細書、第５４４，４４０Ａ２号明細書および第５４４，４９０Ａ１号明細書に開示のマンガンをベースとする触媒が挙げられる。これらの触媒の好ましい例としては、$Mn^{IV}_2(u-O)_3$（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）$_2(PF_6)_2$、$Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2$（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）$_2(ClO_4)_2$、$Mn^{IV}_4(u-O)_6$（１，４，７－トリアザシクロノナン）$_4(ClO_4)_4$、$Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2$（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）$_2(ClO_4)_3$、Mn^{IV}（１，４，７－トリメチル－１，４，７－トリアザシクロノナン）－$(OCH_3)_3(PF_6)$、およびそれらの混合物が挙げられる（別の金属配位性配位子並びに単核錯体も可能であり且つモノ金属並びにジ－およびポリ金属錯体、および鉄などの別の金属の錯体はすべて本発明の範囲内であるが）。他の金属をベースとする漂白触媒としては、米国特許第４，４３０，２４３号明細書および米国特許第５，１１４，６１１号明細書に開示のものが挙げられる。マンガンを各種の錯体配位子と併用して漂白を高めることも、下記の米国特許に報告されている：第４，７２８，４５５号明細書、第５，２８４，９４４号明細書、第５，２４６，６１２号明細書、第５，２５６，７７９号明細書、第５，２８０、１１７号明細書、第５，２７４，１４７号明細書、第５，１５３，１６１号明細書、および第５，２２７，０８４号明細書。

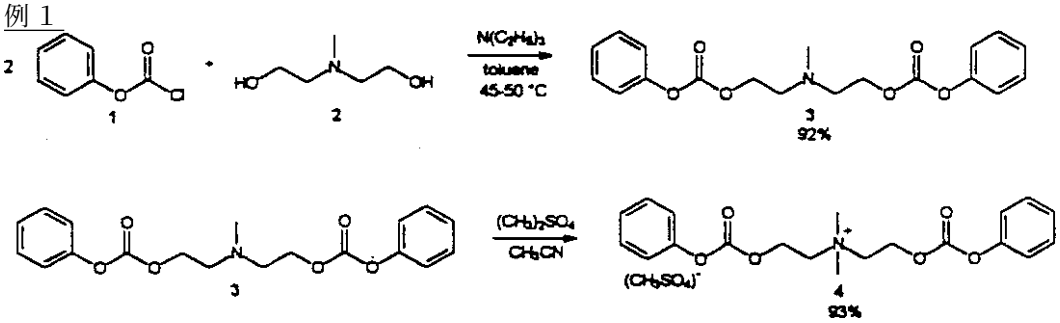
前記マンガンは、エチレンジアミンジスクシネートで予備錯化でき、または例えば硫酸塩としてエチレンジアミンジクシネートと共に別個に添加できる（１９９４年３月１７日出願の米国特許出願第０８／２１０，１８６号明細書参照）。前記遷移金属含有漂白触媒中の他の好ましい遷移金属としては、コバルト（特にジアクン等に１９８９年３月７日発行の米国特許第４，８１０，４１０号明細書参照）が挙げられ、ルテニウム、ロジウム、イ

リジウム、鉄または銅は或いは使用してもよい。
実際上、限定せずに、本発明の漂白組成物および方法は、水性洗浄液中に活性漂白触媒種少なくとも１部／千万程度を与えるように調節でき且つ好ましくは洗浄液中に触媒種約０．１ｐｐｍ～約７００ｐｐｍ、より好ましくは約１ｐｐｍ～約５０ｐｐｍまたはそれ以下を与えるであろう。
（ｂ）通常の漂白活性剤－ここで「通常の漂白活性剤」は、必須の漂白活性剤成分の定義内に包含されないいかなる漂白活性剤でもあり且つ本組成物に純粋に任意の物質である。使用するならば、それらは、典型的には、本発明の組み合わせの代替品よりむしろ補足であろう。このような活性剤は、必須の漂白活性剤成分に特定的に包含されない既知の活性剤である。このような活性剤は、ＴＡＥＤ（テトラアセチルエチレンジアミン）によって代表される。多数の通常の活性剤は、既知である。例えば、マオ等に１９９０年４月１０日発行の米国特許第４，９１５，８５４号明細書および米国特許第４，４１２，９３４号明細書参照。ノナノイルオキシベンゼンスルホネート（ＮＯＢＳ）またはアシルラクタム活性剤は、使用してもよく且つそれらとＴＡＥＤとの混合物も使用できる。他の典型的な通常の漂白活性剤については米国特許第４，６３４，５５１号明細書も参照。
式$R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$または
$R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$（式中、R^1は炭素数約６～約１２のアルキル基であり、R^2は炭素数１～約６のアルキレンであり、R^5はＨまたは炭素数約１～約１０のアルキル、アリールまたはアルカリールであり、Ｌは好適な離脱基である）のアミド誘導漂白活性剤も、既知である。前記式の漂白活性剤の更に他の例示としては、米国特許第４，６３４，５５１号明細書に記載のような（６－オクタンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、（６－ノナンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、（６－デカンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、およびそれらの混合物が挙げられる。別の種類の漂白活性剤は、１９９０年１０月３０日発行のホッッジ等の米国特許第４，９６６，７２３号明細書に開示のベンゾキサジン型の活性剤からなる。なお別の種類の漂白活性剤としては、アシルラクタム活性剤、例えば、オクタノイルカプロラクタム、３，５，５－トリメチルヘキサノイルカプロラクタム、ノナノイルカプロラクタム、デカノイルカプロラクタム、ウンデセノイルカプロラクタム、オクタノイルバレロラクタム、デカノイルバレロラクタム、ウンデセノイルバレロラクタム、ノナノイルバレロラクタム、３，５，５－トリメチルヘキサノイルバレロラクタム、ｔ－ブチルベンゾイルカプロラクタム、ｔ－ブチルベンゾイルバレロラクタムおよびそれらの混合物が挙げられる。本組成物は、場合によって、安息香酸フェニルなどの安息香酸アリールを含むことができる。
（ｃ）有機ペルオキシド、特にジアシルペルオキシド－これらは、カーク・オスマーのEncyclopedia of Chemical Technology、第１７巻、ジョン・ウィリー・エンド・サンズ、１９８２年第２７頁～第９０頁、特に第６３頁～第７２頁（すべてをここに参考文献として編入）に詳細に例示されている。ジアシルペルオキシドを使用するならば、それは、好ましくは、最小程度基体上に付着するものであろう。
他の成分－本組成物に場合によって配合する洗剤成分または補助剤としては、クリーニング性能、クリーニングすべき基体の処理を助長するか高めるため、または洗剤組成物の美観を改善しようとするための１種以上の物質が挙げることができる。本発明の組成物に通常の技術上確立された使用量（一般に洗剤成分０％～約２０％、好ましくは約０．５％～約１０％）で配合することもできる補助剤としては、他の活性成分、例えば、ＢＡＳＦコーポレーションまたはローム・エンド・ハースからの分散剤重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンＮ－オキシドなどの染料移動抑制剤、光学増白剤または蛍光剤、色斑点防止剤（color speckle）、耐食剤、染料、充填剤、殺菌剤、アルカリ度源、ハイドロトロープ、酸化防止剤、酵素安定剤、香料、可溶化剤、担体、加工助剤、顔料、および液体処方物の場合の溶媒が挙げられる。
ｐＨおよび緩衝変動－本発明の多くの洗剤組成物は、緩衝化するであろうし、即ち、酸性汚れの存在下でｐＨ降下に比較的抵抗性である。しかしながら、本発明の他の組成物は、格別低い緩衝容量を有していてもよく、または実質上緩衝化しなくてもよい。ｐＨを推奨

使用レベルで制御するか変化するための技術は、より一般に、緩衝剤だけではなく、追加のアルカリ、酸、ｐＨジャンプ系、二重区画容器などの使用を包含し、当業者に周知である。粒状形の本発明の洗剤組成物は、典型的には、最良の貯蔵安定性のために水分を、例えば遊離水約７％以下に限定する。

漂白組成物の貯蔵安定性は、組成物中のさび、望ましくない形の遷移金属の他の痕跡などの付随のレドックス活性物質の含量を限定することによって更に高めることができる。或る漂白組成物は、合計ハライドイオン含量が更に限定されていてもよく、または特定のハロゲン化物、例えば、臭化物を実質上不在にさせてもよい。スズ酸塩などの漂白安定剤は、改善された安定性のために添加でき且つ処方物は、所望ならば実質上非水性であってもよい。

例１



Ｎ，Ｎ－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－Ｎ－メチルアミン（３）の製造。内部温度計、還流冷却器、機械攪拌機、添加漏斗およびアルゴン入口を備えた５００mlの３口丸底フラスコにＮ－メチルジエタノールアミン（２０．００ｇ、０．１６８モル）、トルエン（２００ml）、およびトリエチルアミン（３７．３６ｇ、０．３６９モル）を加える。混合物をトルエン５０mlに溶解されたクロロギ酸フェニル（５２．５６ｇ、０．３３６モル）の溶液で処理して、反応温度を３５～４５℃に維持する。添加完了後、混合物を４５℃で追加の１．５時間加熱する。冷却された混合物を飽和重炭酸ナトリウム溶液（２×２００ml）および水（２００ml）で洗浄する。有機相を$MgSO_4$上で乾燥し、濾過し、先ず５０℃で回転蒸発によって濃縮し（水アスピレーター真空）、次いで、８０℃（０．０２mmHg）でクーゲルロールオーブン中で濃縮して、放置時に結晶化する淡黄色の油として３を与える〔５５．６５ｇ（９２％）〕。

Ｎ，Ｎ－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムメチルサルフェート（４）の製造。還流冷却器、磁気攪拌機、内部温度計、添加漏斗およびアルゴン入口を備えた１０００mlの３口丸底フラスコにＮ，Ｎ－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－Ｎ－メチルアミン（１００．００ｇ、０．２７８モル）、アセトニトリル（２７０ml）、および硫酸ジメチル（３５．９３ｇ、０．２７８モル）を１０分かけて加える。添加完了後、混合物を２時間加熱して還流する。冷却された混合物をエーテル（５００ml）で処理する。生成物は、約１５分後に混合物から沈殿して、白色の粉末として４を与える〔１２６．２６ｇ（９３％）、ｍｐ８５～８７℃〕。

例２

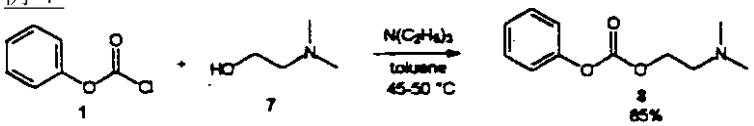
Ｎ，Ｎ－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムｐ－トルエン－スルホネート（５）の製造。還流冷却器、磁気攪拌機、およびアルゴン入口を備えた２５０mlの丸底フラスコにＮ，Ｎ－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－Ｎ－メチルアミン（２５．００ｇ、６９．６ミリモル）、アセトニトリル（１００ml）、およびｐ－トルエンスルホン酸メチル（１２．９５ｇ、６９．６ミリモル）を加える。添加完了後、混合物を２時間加熱して還流する。冷却された混合物をエーテル（５００ml）で処理する。生成物は、混合物から沈殿し、乾燥して白色の粉末として５を与える〔３１．１４ｇ（８１％）、ｍｐ１１７～１１８℃〕。

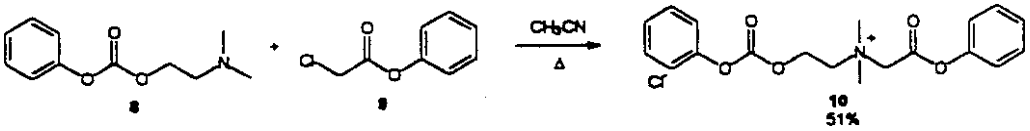
例３

Ｎ，Ｎ－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルア

ンモニウムクロリド（６）の製造。５００mlのオートクレーブライナーにN，N－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－N－メチルアミン（２０．２０ｇ、５６．２ミリモル）およびアセトニトリル（２５ml）を加える。ライナーをオートクレーブに入れ、溶液を８５℃で６０ｐｓｉｇの圧力において塩化メチルガスで処理する。１８時間後、冷却された混合物をエーテル（５００ml）で処理して、白色の粉末として６を沈殿する〔１９．１６ｇ（８３％）、ｍｐ１４８～１５０℃〕。

例４





N－〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－N，N－ジメチルアミン（８）の製造。内部温度計、還流冷却器、機械攪拌機、添加漏斗およびアルゴン入口を備えた５００mlの３口丸底フラスコにN，N－ジメチルジエタノールアミン（２５．００ｇ、０．２８１モル）、トルエン（２００ml）、およびトリエチルアミン（３１．２１ｇ、０．３０９モル）を加える。混合物をトルエン５０mlに溶解されたクロロギ酸フェニル（４３．９１ｇ、０．２８１モル）の溶液で１５分かけて処理する。添加完了後、混合物を３時間加熱して還流する。冷却された混合物を飽和重炭酸ナトリウム溶液（２×１００ml）および水（１００ml）で洗浄する。有機相を$MgSO_4$上で乾燥し、濾過し、先ず５０℃で回転蒸発によって濃縮し（水アスピレーター真空）、次いで、６０℃（０．０５mmHg）でクーゲルロールオーブン中で濃縮して、放置時に結晶化する淡黄色の油として８を与える〔４９．９３ｇ（８５％）〕。

N－〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－N－（（フェノキシカルボニル）メチル）－N，N－ジメチルアンモニウムクロリド（１０）の製造。還流冷却器、磁気攪拌機、内部温度計、添加漏斗およびアルゴン入口を備えた２５０mlの３口丸底フラスコにN－〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－N，N－ジメチルアミン（２５．００ｇ、０．１２０モル）、アセトニトリル（１００ml）、およびクロロ酢酸フェニル（２０．３８ｇ、０．１２０モル）を５分かけて加える。添加完了後、混合物を３時間加熱して還流する。冷却された混合物をエーテル（５００ml）でこする。白色の固体２３．１５ｇ（５１％）を単離して９を与える。

例５

N，N－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－N－エチル－N－メチルアンモニウムｐ－トルエンスルホネート（１１）の製造。例２の合成は、ｐ－トルエンスルホン酸メチルの代わりにｐ－トルエンスルホン酸エチルを使用して繰り返す。

例６

N，N－ビス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－N－メチル－N－ベンジルアンモニウムクロリド（１２）の製造。

例２の合成は、ｐ－トルエンスルホン酸メチルの代わりに塩化ベンジルを使用して繰り返す。

例７

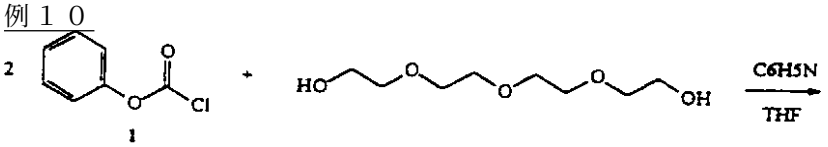
N，N，N－トリス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）エチル〕－N－メチルアンモニウムメチルサルフェート（１３）の製造。

例１の合成は、N－メチルジエタノールアミンの代わりにトリエタノールアミンを使用して繰り返す。

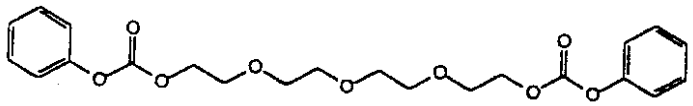
例８

N，N，N－トリス〔２－（（フェノキシカルボニル）オキシ）イソプロピル〕－N－メ

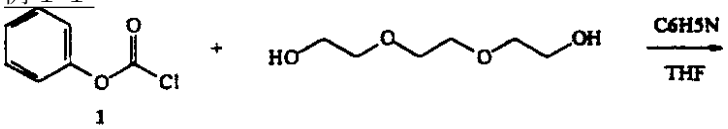
チルアンモニウムメチルサルフェート（１４）の製造。
例１の合成は、Ｎ－メチルジエタノールアミンの代わりにトリイソプロパノールアミンを使用して繰り返す。
例９
Ｎ－〔２，３－ビス（（フェノキシカルボニル）オキシ）プロピル〕－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムメチルサルフェート（１５）の製造。
例１の合成は、Ｎ－メチルジエタノールアミンの代わりに（±）－３－（ジメチルアミノ）－１，２－プロパンジオールを使用して繰り返す。
例１０



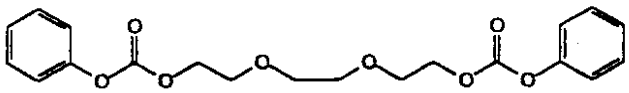
1


16

ビス（フェノキシカルボニル）テトラエチレングリコール（１６）の製造。機械攪拌機、添加漏斗およびアルゴン入口を備えた２５０mlの丸底フラスコにテトラエチレングリコール（２．６９ｇ）、ピリジン（２．４４ｇ）およびテトラヒドロフラン（１０ml）を加える。溶液を氷浴中で冷却し、クロロギ酸フェニル（４．８７ｇ）を２０分かけて滴下装入する。添加完了後、氷浴を取り外し、混合物を室温で一晩中攪拌させる。混合物をガラスフリット付き濾過器で真空濾過する。濾液を回転蒸発によって濃縮し、ジエチルエーテル（１００ml）で希釈した後、真空濾過する。濾液を脱イオン水（１００ml）および飽和塩化ナトリウム溶液（１００ml）で洗浄する。有機相を$MgSO_4$上で乾燥し、濾過し、回転蒸発によって濃縮して、粘稠な透明な油３．８４ｇ（６４％）を与える。
例１１



1


17

ビス（フェノキシカルボニル）トリエチレングリコール（１７）の製造。
テトラエチレングリコールの代わりにトリエチレングリコールを使用して、ビス（フェノキシカルボニル）トリエチレングリコールをビス（フェノキシカルボニル）テトラエチレングリコール（例１０）と同様に製造する。
例１２
本発明を例示する粒状洗濯洗剤組成物は、次の通りである。

	A	B	C	D	E
成分	%	%	%	%	%
漂白活性剤★	5	1	3	3	8
過炭酸ナトリウム	0	10	5	21	0
過ホウ酸ナトリウム１水和物	20	1	10	0	20
過ホウ酸ナトリウム４水和物	0	2	0	0	0
テトラアセチルエチレンジアミン	0	0	0	0	3
ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸Ｎａ塩	0	2	3	0	0
直鎖アルキルベンゼンスルホネート	5	0	19	0	12
Ｎ－ココイルＮ－メチルグルカミン	5	8	0	0	0
アルキルエトキシレート（Ｃ４５Ｅ７）	5	5	1	9	4
ゼオライトＡ	20	10	7	10	21
ＳＫＳ－６®シリケート（ヘキスト）	0	0	11	11	0
クエン酸三ナトリウム	5	5	2	13	3
アクリル酸／マレイン酸共重合体	4	0	4	5	0
ポリアクリル酸ナトリウム	0	3	0	0	3
ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）	0.4	0	0.4	0	0
ＤＴＰＡ	0	0.4	0	0	0.4
ＥＤＤＳ	0	0	0	0.3	0
カルボキシメチルセルロース	0.3	0	0	0.4	0
プロテアーゼ	1.4	0.3	1.5	2.4	0.3
リポラーゼ	0.4	0	0	0.2	0

陰イオン防汚重合体	0.3	0	0	0.4	0.5
染料移動抑制重合体	0	0	0.3	0.2	0
炭酸ナトリウム	16	14	21	6	23
ケイ酸ナトリウム	3.0	0.6	12	0	0.6
サルフェート、水、香料、着色剤	残部(100とする)				

★例１～１１のいずれかに係る漂白活性剤

例１３

浴槽およびシャワータイルをクリーニングするのに特に有用な液体形を有するクリーニング組成物は、次の通りである。

成分	%（重量）	
	A	B
漂白活性剤★	７．０	５．０
過酸化水素	１０．０	１０．０
C_{12}ＡＳ、酸形、部分中和	５．０	５．０
$C_{12\sim14}AE_3S$、酸形、部分中和	１．５	１．５
C_{12}ジメチルアミンＮ－オキシド	１．０	１．０
デクエスト２０６０	０．５	０．５
クエン酸	５．５	６．０
研磨剤（１５～２５μｍ）	１５．０	０
ＨＣｌ	ｐＨ　４へ	
充填剤および水	残部（１００％とする）	

★不浸透性フィルムで被覆された例１～１１のいずれかに係る漂白活性剤。

例１４

典型的な家庭表面をクリーニングするための液体漂白組成物は、次の通りである。過酸化水素を二重室容器などの好適な手段によって他の成分から水溶液として隔てる。

成分	A (wt%)	B (wt%)
$C_{8\sim10}E_6$非イオン界面活性剤	20	15
$C_{12\sim13}E_3$非イオン界面活性剤	4	4
C_8アルキルサルフェート陰イオン界面活性剤	0	7
Na_2CO_3／$NaHCO_3$	1	2
$C_{12\sim18}$脂肪酸	0.6	0.4
過酸化水素	7	7
漂白活性剤★	7	7
デクエスト２０６０★★	0.05	0.05
H_2O	残部(100とする)	残部(100とする)

★例１～１１のいずれかに係る漂白活性剤。

★★モンサント・カンパニーから市販。

例１５

汚れた布帛を手洗いするのに好適な洗濯固形物を標準押出法によって調製し、下記のものからなる。

成分	重量%
例１～１１のいずれかに係る漂白活性剤	2
過ホウ酸ナトリウム４水和物	12
C_{12}直鎖アルキルベンゼンスルホネート	30
ホスフェート（トリポリリン酸ナトリウムとして）	10
炭酸ナトリウム	5
ピロリン酸ナトリウム	7
ココナツモノエタノールアミド	2
ゼオライトA（0．1～10μm）	5
カルボキシメチルセルロース	0.2
ポリアクリレート（分子量１４００）	0.2
増白剤、香料	0.2
$CaSO_4$	1
$MgSO_4$	1
水	4
充填剤★	残部（100%とする）

★$CaCO_3$、タルク、粘土、シリケートなどの好都合な材料から選択できる。

布帛を固形物で洗浄したところ、優秀な結果が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者　ミラクル，グレゴリー　スコット
アメリカ合衆国オハイオ州、ハミルトン、オールド、オックスフォード、ロード、３０６５
(72)発明者　シビック，マーク　ロバート
アメリカ合衆国オハイオ州、フェアーフィールド、クラブハウス、レイン、４０
(72)発明者　ケレット，パティー　ジーン
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ハーパー、ポイント、ドライブ、８７４５

審査官　坂井　哲也

(56)参考文献　特開昭６２－０１００５６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９４／０２８１０５（WO，Ａ1）
欧州特許出願公開第０４７５５１１（ＥＰ，Ａ2）
特開平０３－１７３８４７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１３９１６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１５２６９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１２５３９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２２９８９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１８２７９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C11D　1/00 ～ 19/00