

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2007-514045  
(P2007-514045A)**

(43) 公表日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(51) Int.C1.

**C 11 D** 3/395 (2006.01)  
**C 11 D** 7/54 (2006.01)  
**D 06 L** 3/02 (2006.01)

F 1

C 11 D 3/395  
C 11 D 7/54  
D 06 L 3/02

テーマコード(参考)

4 HOO 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-544245 (P2006-544245)  
(86) (22) 出願日 平成16年11月19日 (2004.11.19)  
(85) 翻訳文提出日 平成18年7月25日 (2006.7.25)  
(86) 國際出願番号 PCT/EP2004/013143  
(87) 國際公開番号 WO2005/061687  
(87) 國際公開日 平成17年7月7日 (2005.7.7)  
(31) 優先権主張番号 10358827.2  
(32) 優先日 平成15年12月16日 (2003.12.16)  
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 391008825  
ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト  
・アウフ・アクチエン  
HENKEL KOMMANDITGES  
E L L S C H A F T A U F A K T I E  
N  
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ  
ンケルシュトラーゼ 67  
40191 Düsseldorf, He  
nkelstrasse 67, Germ  
any  
(74) 代理人 100062144  
弁理士 青山 葵  
(74) 代理人 100083356  
弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】漂白洗剤又は漂白洗浄剤

## (57) 【要約】

本発明の目的は、洗濯される纖維製品又は硬質表面を不当に過酷な方法で攻撃することなく高い漂白特性を示すように、洗剤又は洗浄剤を最適化することである。この目的は、過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤からなる組合せを使用することによって達成される。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤を含む洗剤又は洗浄剤。

**【請求項 2】**

過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤を、10:1~1:10、特に4:1~1:4の活性酸素比で含む、請求項1に記載の製剤。

**【請求項 3】**

過炭酸塩ベース漂白剤が過炭酸アルカリ塩、特に過炭酸ナトリウムである、請求項1又は2に記載の製剤。

**【請求項 4】**

過硫酸塩ベース漂白剤が、アルカリ塩及び/又は酸アルカリ塩として存在してもよいペルオキソー硫酸及びペルオキソニ硫酸、又はそれらの混合物である、請求項1~3のいずれかに記載の製剤。

**【請求項 5】**

過硫酸塩ベース漂白剤が、ペルオキソニ硫酸カリウム及び/又はペルオキソー硫酸水素カリウムである、請求項4に記載の製剤。

**【請求項 6】**

過硫酸塩ベース漂白剤が、実験式 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ にほぼ相当する、ペルオキソー硫酸水素カリウム、硫酸水素カリウム及び硫酸カリウムの三重塩である、請求項1~5のいずれかに記載の製剤。

**【請求項 7】**

過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤の組合せの濃度が、10重量%~70重量%、特に15重量%~30重量%である、請求項1~6のいずれかに記載の製剤。

**【請求項 8】**

洗剤又は洗浄剤の洗浄性能を向上するための、過炭酸塩ベース漂白剤と過硫酸塩ベース漂白剤の組合せの使用。

**【請求項 9】**

過炭酸塩ベース漂白剤と過硫酸塩ベース漂白剤の組合せを用いた、洗濯物の洗濯方法。

**【請求項 10】**

過炭酸塩ベース漂白剤と過硫酸塩ベース漂白剤の組合せを用いた、硬質表面の洗浄方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、異なった種類の2つの活性漂白剤物質を含む漂白剤洗剤又は漂白洗浄剤に関する。

**【背景技術】****【0002】**

性能向上のために、近年、洗剤及び洗浄剤は、酸化還元反応によって、洗浄される表面に存在する汚れを攻撃し、汚れが表面に検知できる程に再堆積できないよう表面から既に離れた汚れを破壊する、いわゆる漂白剤を含んでいる。これに関連して、副次的な役割を果たす還元漂白剤に加え、酸化剤が特に使用される。酸化ポテンシャルが高いので、塩素(例えば、次亜塩素酸塩から発生)は基本的に適切な漂白剤であるが、洗浄表面に与える損傷のおそれがより小さいので、通常は、酸素の酸化力を利用する酸化剤が使用される。

**【0003】**

繊維製品を洗濯するための洗剤及び硬質表面を洗浄するための洗浄剤の両方の漂白剤での使用に適していると記載された過酸化化合物は、無機と特に有機の過酸の両方、又は有機酸の過酸塩、例えば、フタルイミド過カプロン酸、過安息香酸、又はジベルドデカンニ酸塩、或いは、過酸化水素、洗濯及び洗浄条件下で過酸化水素を放出する無機塩、例えば

10

20

30

40

50

、過ホウ酸塩、過炭酸塩及び／又は過ケイ酸塩である。アルデヒド及び遷移金属塩のような酸素を活性化する物質を用いて、漂白剤として大気中の酸素を利用することは、繰り返し提案されており、その例は、WO 00/3604 及び WO 00/3605 である。酵素系、即ちオキシダーゼ及びその基質を用いた洗濯方法又は洗浄方法では、過酸化水素を発生させ得ることも知られている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

それにも拘わらず、より有効な漂白剤を見出し、洗濯される纖維製品又は洗浄される硬質表面へ不当に過酷な攻撃をすることなく、最高の漂白性能を与えるように既知の漂白剤を最適化するための試みが、引き続き行われている。10

【課題を解決するための手段】

【0005】

意外にも、過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤の両方を使用する場合、2つの活性物質の一方しか含まない洗剤及び洗浄剤の漂白効果を超えて、洗剤及び洗浄剤の漂白効果が強化されることが見出された。

【0006】

従って、本発明の対象は、過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤を含む洗剤又は洗浄剤である。

【0007】

本発明の製剤中の、過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤の組合せの含有量は、好ましくは 10 重量 % ~ 70 重量 %、特に 15 重量 % ~ 30 重量 %、特に好ましくは 20 重量 % ~ 40 重量 % である。本発明の一態様では、製剤は、少なくとも 5 重量 %、好ましくは 7.5 重量 % ~ 50 重量 %、特に 9 重量 % ~ 35 重量 % の過硫酸塩ベース漂白剤を含む。20

【0008】

過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤の組合せに加えて、本発明の洗剤又は洗浄剤は、漂白剤の両方と又は一方と不当に否定的な方法で相互作用しないならば、そのような剤中に通常存在するあらゆる成分を含むことができる。好ましい態様では、本発明の製剤は固体であり、その中で成分は粉体として又はより大きい成形要素として、例えば、顆粒材料、押出材料又はタブレットとして存在できる。30

【0009】

本発明の製剤に含まれる過炭酸塩ベース漂白剤は、過酸化水素の炭酸アルカリ塩による付加生成物、いわゆる過炭酸アルカリ塩である。これに関しては、過炭酸ナトリウム（理論組成式： $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ）が特に好ましい。過炭酸ナトリウムは既知の方法を用いて調製できる。所望の場合は顆粒状に調製でき、又は安定化でき、可能ならば被覆化できる。これは、例えば、WO 91/15423、WO 92/17400、WO 92/17404、WO 93/04159、WO 93/04982、WO 93/20007、WO 94/03553、WO 94/05594、WO 94/14701、WO 94/14702、WO 94/24044、WO 95/02555、WO 95/02672、WO 95/06615、WO 95/15291、WO 95/15292、WO 95/18064、WO 95/18065、WO 95/23208、WO 95/23210、WO 96/11252、WO 96/11253、WO 96/14389、WO 96/19408、WO 96/23354、WO 97/19890、WO 97/35951、WO 97/45524、或いは EP 0 745 664、EP 0 748 764、EP 0 791 642、EP 0 796 817、EP 0 873 971、EP 0 922 575、EP 0 962 424、EP 0 970 917、EP 1 127 840、又は EP 1 149 800 から既知である。40

【0010】

好ましい態様では、EP 459 625、EP 487 256 又は EP 567 140 から既知のように、特定のホウ酸塩で安定化された過炭酸アルカリ塩を、或いは、EP 0 623 553 又は EP 0 592 969 から既知のように、アルカリ塩の組合せで被覆された過炭酸アルカリ塩を使用することができる。上記の理論式から明らかのように、約 104.675 g の過炭酸ナトリウムが約 1 mol の活性酸素を放出できる。しかしながら、市販の過炭酸ナトリウムの実際の活性酸素含有量は、この理論最大値より小さくなり得る。これは、過炭酸塩の分解に全く又50

はほとんど起因しないはずであり、製品中に造粒助剤又はパッケージ補助剤、或いはカプセル化物質が存在することに起因し得る。

#### 【0011】

本発明の製剤中に含まれる過硫酸塩ベース漂白剤は、好ましくは、ペルオキソーアルカリ塩及びペルオキソーアルカリ水素アルカリ塩及びペルオキソーアルカリ水素アルカリ塩としても存在できる。ペルオキソーアルカリ塩又は酸アルカリ塩が好ましく、中でも、ペルオキソーアルカリ水素カリウムが特に好ましい。それらは、純物質として、或いは適当な場合には、互いに混合されている、及び又は対応する硫酸アルカリ塩又は硫酸水素アルカリ塩と混合されている商業的に一般的な状態で使用され得る。ペルオキソーアルカリ水素カリウム、硫酸水素カリウム及び硫酸カリウムの三重塩として、ペルオキソーアルカリ水素カリウムを使用することが特に好ましい。これは、Curox(登録商標)、Oxo-ne(登録商標)又はCaroat(登録商標)の商品名で市販されており、実験式 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ にほぼ相当する。従って、その活性酸素含有量は、307.365 gあたり約1 molに相当し得る。このような過硫酸塩漂白剤を含む製剤は、例えば、EP 0 135 226、EP 0 271 189、EP 0 726 309、US 3,556,711及びUS 5,559,089から既知である。

#### 【0012】

本発明の更なる目的は、洗剤又は洗浄剤の洗浄性能を向上するための、過炭酸塩ベース漂白剤と過硫酸塩ベース漂白剤の組合せの使用、並びに過炭酸塩ベース漂白剤と過硫酸塩ベース漂白剤の組合せを各々の場合に使用した、洗濯物の洗濯方法及び硬質表面の洗浄方法である。本発明の洗剤又は洗浄剤は、本発明の方法において好ましく使用されるが、本発明の洗濯方法は、予混合された又は各成分としての過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤を、洗濯機又は手洗い用桶に量り入れ、事前に、同時に、又はその後に、漂白剤成分を含まなくてよい通常の洗剤を、洗濯機又は手洗い用桶に添加する様な方法で行うこともできる。この方法は、硬質表面を洗浄するための本発明の方法に同様に適用される。予混合状態で過炭酸塩ベース漂白剤と過硫酸塩ベース漂白剤を使用することが望ましい場合は、両漂白剤を含む水溶液として、それらを利用することもできる。洗濯方法又は洗浄方法において、同様に、両漂白剤を別々に水に溶解し、2つの得られた溶液を別々に添加することもできる。これは、本発明の使用に同様に適用される。

#### 【0013】

本発明の製剤は、2種の漂白剤、即ち、過炭酸塩ベース漂白剤及び過硫酸塩ベース漂白剤を、好ましくは10:1~1:10、特に4:1~1:4の2種の漂白剤中のモル活性酸素量比(活性酸素比)で含む。3:1~1:3、特に2.5:1~1:2.5の範囲の比が特に好ましく、約1:1、例えば2:1~1:2が極めて特に好ましい。

#### 【0014】

本発明の洗剤又は洗浄剤は、上記した漂白剤の組合せに加えて、漂白剤と望ましくない相互作用をしない、このような製剤のあらゆる通常成分を含み得る。本発明の使用及び本発明の方法において、望ましくない相互作用をする成分を含む対応組成物の製剤を、使用直前まで、漂白剤の組合せと接触させない場合、この相互作用は関与しないので、このような場合、漂白剤の組合せに加えて使用される製剤は、その成分に関して特に制限されない。

#### 【0015】

本発明の製剤は、所望の場合、漂白活性剤を、特に、2重量%~10重量%の量で含み得る。適当な漂白活性剤の群は、通常使用されるO-及びN-アシル化合物、例えば、多アシル化アルキレンジアミン、特にテトラアセチルエチレンジアミン、アシル化グリコールウリル、特にテトラアセチルグリコールウリル、N-アシル化ヒダントイン、ヒドログリコール、トリアゾール、ウラゾール、ジケトビペラジン、スルフリルアミド、及びシアヌレート、無水カルボン酸、特に無水フタル酸、カルボン酸エステル、特にイソノナノイルフェノールスルホン酸ナトリウム、アシル化糖誘導体、特にペニタアセチルグルコース、及びトリアルキルアンモニウムアセトニトリル塩のようなカチオン性ニトリル誘導体を含む

10

20

30

40

50

。

### 【 0 0 1 6 】

貯蔵中、各成分との相互作用を防ぐため、漂白活性剤を既知の方法により、被覆物質で被覆又は粒状化できる。例えば EP 37 026 に記載の方法に従って調製できるような、カルボキシメチルセルロースを用いて粒状化され、0.01 mm ~ 0.8 mm の平均粒度を有するテトラアセチルエチレンジアミン；DD 255 884 に記載の方法に従って調製できるような粒状化 1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン；及び / 又は WO 00/50553、WO 00/50556、WO 02/12425、WO 02/12426 又は WO 02/26927 に記載の方法に従って粒子状に調製されるトリアルキルアンモニウムアセトニトリルが特に好ましい。存在する場合、このような漂白活性剤は、洗剤又は洗浄剤中に、製剤全体に基づいて各自の場合 10 8 重量 %まで、特に 2 重量 % ~ 6 重量 %の量で含まれる。しかしながら、過加水分解条件下で過酸を生ずる通常の漂白活性剤、又は漂白触媒、例えば酸化還元活性金属錯体の存在がなくても、本発明の製剤が非常に良好な漂白性能を示すことが有利であるので、好ましい態様では、洗剤又は洗浄剤は、漂白活性剤及び漂白触媒を含まない。

### 【 0 0 1 7 】

更に好ましい態様では、本発明の製剤は、脂肪アルキルポリグリコシド、脂肪アルキルポリアルコキシレート、特にエトキシレート及び / 又はプロポキシレート、脂肪酸ポリヒドロキシアミド及び / 又は脂肪アルキルアミンのエトキシル化生成物及び / 又はプロポキシル化生成物、ビシナルジオール、脂肪酸アルキルエステル、及び / 又は脂肪酸アミド、及びそれらの混合物から選ばれる非イオン性界面活性剤を、特に 1 重量 % ~ 20 重量 %、好ましくは 1 重量 % ~ 20 重量 % の量で含む。 20

### 【 0 0 1 8 】

適当な非イオン性界面活性剤の中に含まれるものは、飽和又は一価ないし多価不飽和の直鎖又は分枝鎖の C<sub>10</sub> ~ 22、好ましくは C<sub>12</sub> ~ 18 アルコールのアルコキシレート、特に、エトキシレート及び / 又はプロポキシレートである。アルコールのアルコキシル化度は、一般に、1 ~ 20、好ましくは 3 ~ 10 である。それらは、対応するアルコールと対応するアルキレンオキシドとの反応によって、既知の方法で調製され得る。分枝鎖異性体、特にいわゆるオキソアルコールも使用可能なアルコキシレートを調製するために使用され得るが、脂肪アルコール誘導体が、特に適している。従って、直鎖、好ましくはドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基及びそれらの混合物を含む一級アルコールのアルコキシレート、特にエトキシレートが使用できる。 30

### 【 0 0 1 9 】

また、アルキル部に関して上記アルコールに対応するアルキルアミン、ビシナルジオール及びカルボン酸アミドの対応するアルコキシル化生成物が利用され得る。WO 90/13533 に記載の方法により調製され得るような脂肪酸アルキルエステルのエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシド挿入生成物、US 1,985,424、US 2,016,962、US 2,703,798 及び WO 92/06984 の方法により調製され得るような脂肪酸ポリヒドロキシアミドも利用できる。

### 【 0 0 2 0 】

本発明の製剤への添加に適當な、いわゆるアルキルポリグリコシドは、一般式：(G)<sub>n</sub>-0 R<sup>12</sup> [ 式中、R<sup>12</sup> は 8 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキル又はアルケニル基を表し、G はグリコース単位を表し、n は 1 ~ 10 の数である。] の化合物である。このような化合物及びその製造方法は、例えば、EP 92 355、EP 301 298、EP 357 969、EP 362 671 又は US 3,547,828 に記載されている。グリコシド成分 (G)<sub>n</sub> は、天然に存在するアルドース又はケトースモノマーのオリゴマー又はポリマーであり、それらは特に、グルコース、マンノース、フルクトース、ガラクトース、タロース、グロース、アルトロース、アロース、イドース、リボース、アラビノース、キシロース及びリキソースを含む。この種のモノマーとグリコシド的に結合したオリゴマーは、その中に含まれる糖の型だけでなく、その量、いわゆるオリゴマー度によって特徴付けられる。分析的に確かめられる大きさとして、オリゴマー度 n は、一般に整数ではない。その値は、1 ~ 10 であり、好ましく使用され 40 50

るグリコシドは、1.5未満、特に1.2~1.4の値を有する。良好な入手可能性により、好ましいモノマー単位はグルコースである。分枝鎖異性体、特にいわゆるオキソアルコールも利用可能なグリコシドを調製するために使用され得るが、グリコシドのアルキル又はアルケニル部であるR<sup>12</sup>は、同様に好ましくは、再生可能な原料の容易に入手できる誘導体、特に脂肪アルコールから誘導される。従って、直鎖のオクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基及びそれらの混合物を有する一級アルコールが好ましく使用される。特に好ましいアルキルグリコシドは、ヤシ油脂肪アルキル基、即ち本質的にR<sup>12</sup>=ドデシル及びR<sup>12</sup>=テトラデシルである混合物を含む。0.1重量%~7重量%の範囲のアルキルポリグリコシド含有量を有する製剤が、特に好ましい。

10

## 【0021】

このような製剤の更なる態様では、スルフェート及び/又はスルホネート型の合成アニオン性界面活性剤、特に脂肪アルキルスルフェート、脂肪アルキルエーテルスルフェート、スルホ脂肪酸エステル、及び/又はスルホ脂肪酸二塩を、特に0.01重量%~15重量%、好ましくは0.01重量%~5重量%の量で存在させる。アニオン性界面活性剤は、好ましくは、アルキル又はアルケニルスルフェート、及び/又はアルキル又はアルケニルエーテルスルフェート由来であり、その中で、アルキル又はアルケニル基は、8~22個、特に12~18個の炭素原子を有する。

## 【0022】

本発明の製剤への使用に特に適した合成アニオン性界面活性剤として言及されるのは、対カチオンとして、アルカリ、アンモニウム、或いはアルキル又はヒドロキシアルキル置換アンモニウムイオンを含み、8~22個の炭素原子を有する、アルキル及び/又はアルケニルスルフェートである。特に12~18個の炭素を有する脂肪アルコール及びその分枝鎖類似体、いわゆるオキソアルコールの誘導体が好ましい。アルキル及びアルケニルスルフェートは、対応するアルコール成分と、通常の硫酸化試薬、特に三酸化硫黄又はクロロスルホン酸との反応、その後のアルカリ、アンモニウム、或いはアルキル又はヒドロキシアルキル置換アンモニウム塩基での中和によって、既知の方法で調製され得る。また、スルフェート型の利用可能な界面活性剤には、上記アルコールの硫酸アルコキシル化生成物、いわゆるエーテルスルフェートがある。このようなエーテルスルフェートは、好ましくは、一分子あたり2~30個、特に4~10個のエチレンギリコール基を含む。スルホネート型の適当なアニオン性界面活性剤は、脂肪酸エステルと三酸化硫黄との反応、及び続く中和によって得られる-S-スルホエステルを含む。特にスルホン化生成物は、8~22個の炭素原子、好ましくは12~18個の炭素原子を有する脂肪酸、及び1~6個の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有する直鎖アルコールから誘導され、スルホ脂肪酸は、それから従来の鹼化によって生ずる。

20

## 【0023】

石鹼は、更に任意の界面活性剤型成分として使用可能である。ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸又はステアリン酸の塩のような飽和脂肪酸石鹼、及び天然脂肪酸混合物、例えばヤシ油、パーム核油又は獸脂脂肪酸由来の石鹼が適している。50重量%~100重量%の飽和C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub>脂肪酸石鹼及び50重量%までのオレイン酸石鹼を含むこれらの石鹼混合物が好ましい。石鹼は、好ましくは0.5重量%~7重量%の量で含まれるが、全く存在しなくてもよい。しかしながら、特に、本発明の液状又はゲル状製剤は、一般に20重量%までの石鹼をより多い量で含み得る。

30

## 【0024】

所望の場合、製剤は、ベタイン及び/又はカチオン性界面活性剤も含み得、存在する場合は、好ましくは0.5重量%~7重量%の量で使用される。これらの中では、いわゆるエステルクオート、即ちカルボン酸及びアミノアルコールの四級化エステルが特に好ましい。これらは、従来の有機化学の適切な方法を用いて得られる既知の化合物である。WO 91/01295を参照することができ、同明細書によれば、トリエタノールアミンを次リン酸の存在下、部分的に脂肪酸でエステル化し、通気し、その後、ジメチルスルフェート又はエ

40

50

チレンオキシドで四級化する。固体エステルクオートの製造方法は、DE 43 08 794 からも知られており、同明細書では、トリエタノールアミンエステルの四級化が、適当な分散剤、好ましくは脂肪アルコールの存在下で行われている。この概説は、例えば、R. Pucht a ら著、Tens. Surf. Det., 30, 186 頁、1993 年、M. Brock 著、Tens. Surf. Det., 30, 394 頁、1993 年、R. Lagerman ら著、J. Am. Oil Chem. Soc., 71, 97 頁、1994 年、及び I. Shapiro 著、Cosm. Toil., 109, 77 頁、1994 年に示されている。

#### 【0025】

更なる態様では、本発明の製剤は、特に、アルミニノケイ酸アルカリ塩、1 より大きい元素比を有する結晶性ケイ酸アルカリ塩、単量体ポリカルボキシレート、重合体ポリカルボキシレート及びそれらの混合物から選ばれる、水溶性及び／又は不水溶性ビルダーを、特に 60 重量 %までの量で含み得る。

#### 【0026】

水溶性有機ビルダー物質には、特に、ポリカルボン酸類から選ばれる物質、とりわけケン酸及び糖酸、並びに重合体（ポリ）カルボン酸、とりわけ WO 93/16110 の多糖類の酸化によって入手できるポリカルボキシレート、重合体のアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びこれら重合体の混合物が含まれる。また、カルボン酸官能基を有さない重合性物質の少量が重合により組み込まれた物質も含まれる。不飽和カルボン酸のホモポリマーの相対分子量は、一般に、遊離酸に基づいて 5,000～200,000 であり、コポリマーの相対分子量は、遊離酸に基づいて 2,000～200,000、好ましくは 50,000～120,000 である。特に好ましいアクリル酸／マレイン酸コポリマーは、50,000～100,000 の相対分子量を有する。余り好ましくはないが適当なこの種の化合物は、アクリル酸又はメタクリル酸と、ビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエステル、エチレン、プロピレン及びスチレンとのコポリマーであり、酸の割合は少なくとも 50 重量 %である。また、水溶性有機ビルダー物質として使用できるのは、モノマーとして 2 種のカルボン酸及び／又はその塩、並びに第 3 のモノマーとしてビニルアルコール及び／又はビニルアルコール誘導体又は糖質を含むターポリマーである。

#### 【0027】

第 1 の酸モノマー又はその塩は、モノエチレン性不飽和 C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub> カルボン酸、好ましくは C<sub>3</sub>～C<sub>4</sub> モノカルボン酸、特に（メタ）アクリル酸から誘導される。第 2 の酸モノマー又はその塩は、C<sub>4</sub>～C<sub>8</sub> ジカルボン酸の誘導体であり得、マレイン酸が特に好ましい。第 3 のモノマー単位は、この場合、ビニルアルコール及び／又は好ましくはエステル化ビニルアルコールで構成される。短鎖カルボン酸、例えば C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> カルボン酸とビニルアルコールとのエステルに相当する、ビニルアルコール誘導体が特に好ましい。好ましいターポリマーは、60 重量 %～95 重量 %、特に 70 重量 %～90 重量 %の（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリレート、特に好ましくはアクリル酸又はアクリレート、及びマレイン酸又はマレエート、並びに 5 重量 %～40 重量 %、好ましくは 10 重量 %～30 重量 %のビニルアルコール及び／又は酢酸ビニルを含む。これに関しては、（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリレートのマレイン酸又はマレエートに対する重量比が、1：1～4：1、好ましくは 2：1～3：1、特に 2：1～2.5：1 であるターポリマーが特に好ましい。量及び重量比の両方は酸に基づく。

#### 【0028】

第 2 の酸モノマー又はその塩は、2 位において、アルキル基、好ましくは C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキル基、又はベンゼン又はベンゼン誘導体から好ましくは誘導された芳香族基で置換されたアリルスルホン酸の誘導体であり得る。好ましいターポリマーは、40 重量 %～60 重量 %、特に 45 重量 %～55 重量 %の（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリレート、特に好ましくはアクリル酸又はアクリレート、10 重量 %～30 重量 %、好ましくは 15 重量 %～25 重量 %のメタリルスルホン酸又はメタリルスルホネート、及び 15 重量 %～40 重量 %、好ましくは 20 重量 %～40 重量 %の第 3 のモノマーとしての糖質を含む。この糖質は、例えば、単糖類、二糖類、オリゴ糖類又は多糖類であり得、単糖類、二糖類又はオリゴ糖類が好ましく、スクロースが特に好ましい。第 3 のモノマーを使用することによ

10

20

30

40

50

り、おそらく、ポリマーに所定の破断点が組み込まれ、これが、ポリマーの良好な生物分解性に関与する。これらのターポリマーは、特に、DE 42 21 381 及び DE 43 00 772 に記載の方法を用いて調製することができ、一般に、1,000~200,000、好ましくは200~50,000、特に3,000~10,000の相対分子量を有する。特に液状製剤の製造では、それらは水溶液の状態で、好ましくは30重量%~50重量%の水溶液の状態で使用され得る。上記ポリカルボン酸の全てが、一般に、水溶性塩、特にアルカリ塩として使用される。本発明の製剤は、好ましくは、0.1重量%~15重量%の水溶性有機ビルダーを含む。

## 【0029】

結晶性又は非結晶性アルミニノケイ酸アルカリ塩は、特に、不水溶性、水分散性無機ビルダー物質として、とりわけ50重量%まで、好ましくは40重量%までの量で、特に1重量%~5重量%の液状製剤に使用される。これらの中で、洗剤グレードの結晶性アルミニノケイ酸塩、特にゼオライトNaA及び場合によりNaXが好ましい。上記の上限値に近い量が、固体粒状製剤で好ましく使用される。適当なアルミニノケイ酸塩は、特に、30mmより大きい粒度を有する粒子を含まず、好ましくは、粒子の少なくとも80重量%が10mm未満の粒度を有する。DE 24 12 837に示されているように測定できる、それらのカルシウム結合能は、100~200mg CaO/gの範囲である。上記アルミニノケイ酸塩の適当な代替品又は部分代替品は、単独で又は非結晶性ケイ酸塩との混合物として存在し得る結晶性ケイ酸アルカリ塩である。洗浄性ビルダーとして製剤に使用できるケイ酸アルカリ塩は、好ましくは、0.95未満、特に1:1.1~1:12の酸化アルカリのSiO<sub>2</sub>に対するモル比を示し、非晶質又は結晶状で存在し得る。好ましいケイ酸アルカリ塩は、ケイ酸ナトリウム、特に、1:2~1:2.8のNa<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>モル比を有する非結晶性ケイ酸ナトリウムである。この種の非結晶性ケイ酸アルカリ塩は、例えば、Portil(登録商標)の名称で商業的に入手できる。1:1.9~1:2.8のNa<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>モル比を有する非結晶性ケイ酸ナトリウムは、EP 0 425 427の方法に従って調製され得る。調製に際して、それらは、溶液ではなく固体として添加される。

## 【0030】

一般式 NaSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>·yH<sub>2</sub>O[式中、x(いわゆる元素比)は1.9~4の数であり、yは0~20の数であり、xの好ましい値は、2、3又は4である。]の結晶性層状ケイ酸塩は、単独で又は非結晶性ケイ酸塩との混合物として存在し得る結晶性ケイ酸塩として、好ましく使用される。この一般式に相当する結晶性層状ケイ酸塩は、例えばEP 0 164 514に記載されている。好ましい結晶性層状ケイ酸塩は、上記一般式においてxが2又は3の値をとるケイ酸塩である。-及び-二ケイ酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·yH<sub>2</sub>O)の両方が特に好ましい。-二ケイ酸ナトリウムは、例えば、WO 91/081717に記載の方法に従って得ることができる。1.9~3.2の元素比を有する-ケイ酸ナトリウムは、特開平4-238809又は特開平4-260610に従って調製できる。EP 0 548 599、EP 0 502 325及びEP 0 425 428に記載されているように調製できる、非結晶性ケイ酸アルカリ塩から調製され、xが1.9~2.1の数を示す上記一般式の、実質上無水の結晶性ケイ酸アルカリ塩も、本発明の製剤に使用することができる。

## 【0031】

製剤の更に好ましい態様では、例えば、EP 0 436 835の方法を用いて、砂及び酸化ナトリウムから調製され得る、2~3の元素比を有する結晶性層状ケイ酸ナトリウムが使用される。EP 0 164 552及び/又はEP 0 294 753の方法に従って得られるよう、1.9~3.5の元素比を有する結晶性ケイ酸ナトリウムは、本発明の洗剤又は洗浄剤の更に好ましい態様で使用される。これらケイ酸アルカリ塩の含有量は、無水活性物質に基づいて、好ましくは1重量%~50重量%、特に5重量%~35重量%である。アルミニノケイ酸アルカリ塩、特にゼオライトも追加のビルダー物質として存在する場合、ケイ酸アルカリ塩含有量は、無水活性物質に基づいて、好ましくは1重量%~15重量%、特に2重量%~8重量%である。アルミニノケイ酸塩のケイ酸塩に対する重量比は、各々の場合で無水活性物質に基づいて、好ましくは4:1~10:1である。非結晶性及び結晶性の両方のケイ酸アルカリ塩を含む製剤では、非結晶性ケイ酸アルカリ塩の結晶性ケイ酸アルカリ塩に対す

10

20

30

40

50

る比は、好ましくは 1:2~2:1、特に 1:1~2:1 である。

#### 【0032】

既知のリン酸アルカリ塩、特にポリリン酸三ナトリウムも、水溶性無機ビルダー物質として適当である。「リン酸アルカリ塩」は、種々のリン酸のアルカリ金属（特にナトリウム及びカリウム）塩の総称であり、リン酸は、高分子量の典型例に加えて、メタリン酸 ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> とオルトリン酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  に区別され得る。リン酸塩は、利点の組合せを提供する。リン酸塩は、アルカリ担体として作用し、機械部品上への水垢及び布製品への石灰付着物を防ぎ、更に、洗浄性能に寄与する。

#### 【0033】

リン酸二水素ナトリウム  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  は、二水和物（密度 1.91 g/cm<sup>3</sup>、融点 60 ）及び一水和物（密度 2.04 g/cm<sup>3</sup>）として存在する。両方の塩は、水に非常に溶けやすく、200

での加熱及び転移により結晶水を失って弱酸性のニリン酸塩（ニリン酸水素二ナトリウム、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）になり、より高温では三メタリン酸ナトリウム（ $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ）及びマッドレル塩になる、白色粉体である。 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  は酸のように反応する。リン酸を水酸化ナトリウムで 4.5 の pH に調整し、泥状物を噴霧乾燥して調製される。

#### 【0034】

リン酸二水素カリウム（一級又は一塩基性のリン酸カリウム、ニリン酸カリウム、KDP） $\text{KH}_2\text{PO}_4$  は、密度 2.33 g/cm<sup>3</sup> 及び融点 253 （分解してポリリン酸カリウム ( $\text{KPO}_3$ )<sub>x</sub> を形成）を有し、水に容易に溶ける白色塩である。

#### 【0035】

リン酸水素二ナトリウム（二級リン酸ナトリウム） $\text{Na}_2\text{HPo}_4$  は、無色の、水に非常に容易に溶ける結晶性塩である。リン酸水素二ナトリウムは、無水で、並びに 2 mol（密度 2.066 g/cm<sup>3</sup>、95 で脱水）、7 mol（密度 1.68 g/cm<sup>3</sup>、5 H<sub>2</sub>O の脱離を伴う融点 48 ）及び 12 mol（密度 1.52 g/cm<sup>3</sup>、5 H<sub>2</sub>O の脱離を伴う融点 35 ）の水を伴って、存在する。リン酸水素二ナトリウムは 100 で無水物になり、より強く加熱すると、ニリン酸塩  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  に転移する。リン酸水素二ナトリウムは、指示薬としてフェノールフタインを用いた、炭酸ナトリウム溶液によるリン酸の中和によって調製される。

#### 【0036】

リン酸水素二カリウム（二級又は二塩基性のリン酸カリウム） $\text{K}_2\text{HPo}_4$  は、水に容易に溶ける非結晶性白色塩である。リン酸三ナトリウム（三級リン酸ナトリウム） $\text{Na}_3\text{PO}_4$  は、十二水塩では 1.62 g/cm<sup>3</sup> の密度及び 73~76 の融点（分解）を有し、十水塩（19~20 % の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に相当）では 100 の融点を有し、無水状態（39~40 % の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に相当）では 2.536 g/cm<sup>3</sup> の密度を有する、無色の結晶として存在する。リン酸三ナトリウムは、アルカリ性反応を伴って容易に水に溶け、ちょうど 1 mol のリン酸二ナトリウム及び 1 mol の NaOH の溶液を蒸発することによって調製される。

#### 【0037】

リン酸三カリウム（三級又は三塩基性のリン酸カリウム） $\text{K}_3\text{PO}_4$  は、2.56 g/cm<sup>3</sup> の密度、1340 の融点を有する白色溶解性粒状粉であって、アルカリ性反応を伴って容易に水に溶ける。リン酸三カリウムは、例えば、炭素及び硫酸カリウムを含む塩基性スラグの加熱によって調製される。高価であるにも拘わらず、より易溶性かつそれ故に高活性のリン酸カリウムが、洗浄剤産業では、対応するナトリウム化合物以上に極めて好ましい。

#### 【0038】

ニリン酸四ナトリウム（ピロリン酸ナトリウム） $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  は、無水状（2.534 g/cm<sup>3</sup> の密度、988 の融点、880 とも表示）、及び十水塩（1.815~1.836 g/cm<sup>3</sup> の密度、脱水を伴う 94 の融点）として存在する。両物質は、アルカリ性反応を伴って水に溶ける無色の結晶である。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  は、リン酸二ナトリウムを 200 より高い温度まで加熱するか、リン酸と炭酸ナトリウムとの化学量論比での反応及び噴霧による溶液の脱水によって調製される。十水塩は、重金属塩及び硬度成分をキレート化し、従って水の硬度を低下させる。

#### 【0039】

10

20

30

40

50

ニリン酸カリウム(ピロリン酸カリウム)  $K_4P_2O_7$  は、三水塩として存在し、水溶性で  $2.33 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する無色の含水粉体であり、その 1 % 溶液の pH は、25 で 10.4 である。 $NaH_2PO_4$  又は  $KH_2PO_4$  の縮合により、高分子量のリン酸ナトリウム及びリン酸カリウムが生じ、それらは、環状タイプ(メタリン酸ナトリウム及びカリウム)と鎖状タイプ(ポリリン酸ナトリウム及びカリウム)に区別され得る。特に後者では、多くの呼称が使用される：溶成リン酸塩又は熱リン酸塩、グレーアム塩、クロール塩及びマッドレル塩。高分子のリン酸ナトリウム及びリン酸カリウムの全ては共に、「縮合」リン酸塩と称される。実用上重要な三リン酸五ナトリウム  $Na_5P_3O_{10}$ (三ポリリン酸ナトリウム)は、n が 3 である一般式  $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$  の、無水の又は  $6 H_2O$  を含む結晶である、白色の水溶性非吸湿性塩である。該無水塩は、100 g の水に、室温では約 17 g、60 では約 20 g、100 では約 32 g 溶解する。溶液を 100 で 2 時間加熱すると、約 8 % のオルトリン酸塩及び約 15 % のニリン酸塩が加水分解により生じる。三リン酸五ナトリウムの調製では、リン酸を炭酸ナトリウム溶液又は水酸化ナトリウムと化学量論比で反応させ、溶液を噴霧により脱水する。グレーアム塩及びニリン酸ナトリウムのように、三リン酸五ナトリウムは、多くの不溶性金属化合物(石灰石鹼などを含む)を溶解する。

10

## 【0040】

三リン酸五カリウム  $K_5P_3O_{10}$ (酸ポリリン酸カリウム)は、例えば、50 重量 % 溶液(23 % 超の  $P_2O_5$ 、25 % の  $K_2O$ )として市販されている。ポリリン酸カリウムは、洗剤及び洗浄剤産業で広範に使用されている。

20

## 【0041】

三ポリリン酸ナトリウムカリウムも存在し、本発明において同様に使用できる。これらは、例えば、三メタリン酸ナトリウムを KOH で加水分解することによって調製される。



これらは、三ポリリン酸ナトリウム、三ポリリン酸カリウム、又はこれら 2 つの混合物として同様に使用できる。三ポリリン酸ナトリウムと三ポリリン酸ナトリウムカリウムの混合物、三ポリリン酸カリウムと三ポリリン酸ナトリウムカリウムの混合物、及び三ポリリン酸ナトリウムと三ポリリン酸カリウムと三ポリリン酸ナトリウムカリウムの混合物も使用できる。

## 【0042】

上記のビルダー物質に加えて、更に、水溶性又は非水溶性物質を、本発明の製剤に使用できる。炭酸アルカリ塩、炭酸水素アルカリ塩、硫酸アルカリ塩及びこれらの混合物が、これに関して適当である。この種の追加の無機材料は、70 重量 %までの量で存在できる。

30

## 【0043】

本発明の製剤は、洗剤及び洗浄剤に使用される更なる成分を追加で含むことができる。これらの任意成分は、特に、酵素、酵素安定剤、重金属錯化剤、例えばアミノポリカルボン酸、アミノヒドロキシポリカルボン酸、ポリホスホン酸及び/又はアミノポリホスホン酸、発色剤、色移り防止剤、例えばポリビニルピロリドン又はポリビニルピリジン-N-オキシド、発泡防止剤、例えばオルガノポリシロキサン又はパラフィン、溶媒、増粘剤及び蛍光増白剤、例えばスチルベンジスルホン酸誘導体を含む。本発明の製剤には、好ましくは 1 重量 %まで、特に 0.01 重量 % ~ 0.5 重量 % の蛍光増白剤、特に置換 4,4'-ビス-(2,4,6-トリアミノ-s-トリアジニル)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸類の化合物、5 重量 %まで、特に 0.1 重量 % ~ 2 重量 % の重金属錯化剤、特にアミノアルキレンホスホン酸及びその塩、3 重量 %まで、特に 0.5 重量 % ~ 2 重量 % のグレーイング阻害剤、2 重量 %まで、特に 0.1 重量 % ~ 1 重量 % の発泡防止剤が含まれ、上記した重量の割合は、各々の場合において製剤全体に基づく。

40

## 【0044】

使用できる溶媒は、特に液状又はゲル状製剤では、水に加えて、好ましくは水と混和性の溶媒である。これらは、低級アルコール類、例えば、エタノール、プロパンノール、イソプロパノール、異性体ブタノール類、グリセロール、低級グリコール類、例えば、エチレ

50

ングリコール、プロピレングリコール、及び上記化合物由来のエーテル類を含む。本発明の液状製剤は、好ましくは無水である。

#### 【0045】

任意に存在し得る酵素は、好ましくは、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、オキシダーゼ、ペルオキシダーゼ又はこれらの混合物からなる群から選ばれる。細菌又は真菌のような微生物から得られるプロテアーゼが、特に適当である。

#### 【0046】

プロテアーゼは、例えば、DE 19 40 488、DE 20 44 161、DE 21 01 803、DE 21 21 397、US 3,623,957、US 4,264,738、EP 006 638、WO 91/02792 に記載されている適当な微生物から、発酵法により、既知の方法で得られる。プロテアーゼは、例えば、BLAP(登録商標)、Savinase(登録商標)、Esperase(登録商標)、Maxatase(登録商標)、Optimase(登録商標)、Alcalase(登録商標)、Durazym(登録商標)又はMaxapem(登録商標)の商品名で商業的に入手できる。10

#### 【0047】

リパーゼも使用でき、例えば、EP 258 068、EP 305 216 及び EP 341 947 に記載されているように Humicola lanuginosa から、例えば、WO 91/16422 又は EP 384 717 に記載されているように Bacillus 種から、例えば、EP 468 102、EP 385 401、EP 375 102、EP 334 462、EP 331 376、EP 330 641、EP 214 761、EP 218 272、EP 204 284 又は WO 9 0/10695 に記載されているように Pseudomonas 種から、例えば EP 130 064 に記載されているように Fusarium 種から、例えば EP 117 553 に記載されているように Rhizopus 種から、又は EP 167 309 に記載されているように Aspergillus 種から得られる。適当なリパーゼは、例えば、Lipolase(登録商標)、Lipozyme(登録商標)、Lipomax(登録商標)、Amano(登録商標)-Lipase、Toyo-Jozo(登録商標)-Lipase、Meito(登録商標)-Lipase、及び Diosynth(登録商標)-Lipase の商品名で商業的に入手できる。20

#### 【0048】

適当なアミラーゼは、例えば、Maxamyl(登録商標)、Termamyl(登録商標)、Duramyl(登録商標)及びPurafect(登録商標)OxAmの商品名で市販されている。

#### 【0049】

セルラーゼも使用でき、好ましくは、6~9.5 の弱酸性から弱アルカリ性範囲で最適 pH を示す、細菌又は真菌から得られる酵素であり得る。この種のセルラーゼは、例えば、DE 31 17 250、DE 32 07 825、DE 32 07 847、DE 33 22 950、EP 265 832、EP 269 977、EP 270 974、EP 273 125、EP 339 550、WO 95/02675 及び WO 97/14804 から既知であり、Celluzyme(登録商標)、Carezyme(登録商標)及びEcostone(登録商標)の商品名で商業的に入手できる。30

#### 【0050】

任意に存在する通常の酵素安定剤は、特に、液状及び/又はゲル状製剤では、アミノアルコール類、例えば、モノ-、ジ-、トリエタノールアミン、モノ-、ジ-、トリプロパノールアミン、及び/又はこれらの混合物、例えば EP 376 705 及び EP 378 261 から既知の低級カルボン酸、ホウ酸又はホウ酸アルカリ塩、例えば EP 451 921 から既知のホウ酸/カルボン酸化合物、例えば WO 93/11215 又は EP 511 456 から既知のホウ酸エステル、例えば EP 583 536 から既知のボロン酸誘導体、カルシウム塩、例えば EP 28 865 から既知のカルシウム/ギ酸化合物、例えば EP 378 262 から既知のマグネシウム塩、及び/又は例えば EP 080 748 又は EP 080 223 から既知の硫黄含有還元剤を含む。40

#### 【0051】

適当な抑泡剤は、長鎖石鹼、特に、ベヘン酸石鹼、脂肪酸アミド、パラフィン、ワックス、微晶質ワックス、オルガノポリシロキサン及びこれらの混合物を含み、更に、超微粒状の、任意にシラン化又は疎水化されているケイ酸を含むことができる。粒状製剤に使用するために、この種の発泡阻害剤は、好ましくは、例えば、DE 34 36 194、EP 262 588、EP 301 414、EP 309 931 又は EP 150 386 に記載されているような粒状水溶性担体物質50

に固定される。

【実施例 1】

【0052】

白色綿布地上の標準汚れ(紅茶、赤ワイン)を、漂白剤を含まない粒状洗剤 V0(4 g/L)を用いて、30°で洗濯した。加えて、V0に過炭酸ナトリウムを添加して得た洗剤 V1及びV0にTAED(V0に基づいて6.25重量%)及び過炭酸ナトリウムを添加して得た洗剤 V2を用いた。過炭酸ナトリウムを、各々の場合、4 g/Lの各製剤濃度で、計算値 130 ppm の活性酸素が洗濯液において得られるような量で使用した。また、モノ過硫酸カリウムを(計算値 130 ppm の活性酸素が、洗濯液中の製剤濃度 4 g/L に対して得られるような量で)、V0に混合した(製剤 V3)。本発明の製剤 M1~M3にするために、活性酸素種の過炭酸ナトリウム及びモノ過硫酸カリウムの混合物(M1は75:25、M2は50:50、M3は25:75)をV0に添加した。上記漂白剤の組合せも、4 g/l の得られる各製剤を使用したときに、洗濯液中の活性酸素含有量が計算値 130 ppm となるような量で使用した。次いで、洗って濯いだ綿の試験布地を乾燥し、アイロンがけし、試験した(規約反射率測定、Minolta CM 508d)。洗濯液中の活性酸素含有量は同じであったが、本発明の製剤を使用することによって、規約反射率の顕著な改善が検出された。以下の表 1 は、V0でのみ洗濯した試験布地に対する明度差 L\* を示す。

10

20

【0053】

【表 1】

	紅茶	赤ワイン
V1	-0.01	-0.2
V2	1.6	1.6
V3	0.6	n. d.
M1	2.1	n. d.
M2	2.4	1.2
M3	0.8	2.4

n. d. : 測定せず

【実施例 2】

【0054】

実施例 2 では、4 g/l の各製剤を使用して、洗濯液中の活性酸素含有量が計算値 300 ppm となるような量で、漂白剤又は漂白剤組合せを添加した製剤を使用して、実施例 1 を繰り返した。以下の表 2 は、V0 でのみ洗濯した試験布地に対する明度差 L\* を示す。

30

40

【表 2】

	紅茶	赤ワイン
V1'	0.9	0.8
V2'	2.8	2.0
V3'	2.1	4.4
M1'	4.3	n. d.
M2'	4.2	5.3
M3'	2.9	4.9

n. d. : 測定せず

【実施例 3】

【0055】

実施例 3 では、4 g/l の各製剤を使用して、洗濯液中の活性酸素含有量が計算値 500 ppm となるような量で、漂白剤又は漂白剤組合せを添加した製剤を使用して、実施例 1 を繰り返した。以下の表 3 は、V0 でのみ洗濯した試験布地に対する明度差 L\* を示す。

50

【表2】

	紅茶	赤ワイン
V1"	1.4	0.2
V2"	2.9	1.8
V3"	0.8	3.7
M1"	8.7	6.2
M2"	7.4	7.7
M3"	6.5	6.3

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/013143

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C11D3/39		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 599 781 A (HAEGGBERG ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) column 3, line 3 – line 32; claims 1,2,17-19; examples 7B,7C	1-8,10
Y	WO 93/04152 A (KOMMENTUS ECOGREEN AKTIEBOLAG) 4 March 1993 (1993-03-04) claim 1; examples 2,4,6	9
X	US 4 115 293 A (SCHOENHOLZ ET AL) 19 September 1978 (1978-09-19) claims 1-3; examples 1,2	1-4,7,10
X	US 3 558 497 A (BERNARD C. LAWES) 26 January 1971 (1971-01-26) column 1, line 40 – line 55; claims	1-7,10
Y		9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>'g' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
4 March 2005	14/04/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV HILSWIJK Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Grittern, A	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

 International Application No  
PCT/EP2004/013143

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5599781	A	04-02-1997	GB US	2303636 A 5968881 A	26-02-1997 19-10-1999
WO 9304152	A	04-03-1993	SE AU WO SE	468013 B 9173291 A 9304152 A1 9102381 A	19-10-1992 16-03-1993 04-03-1993 19-10-1992
US 4115293	A	19-09-1978	NONE		
US 3558497	A	26-01-1971	FR	1575342 A	18-07-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationale Aktenzeichen PCT/EP2004/013143
<b>A. KLASSERFIZIERUNG DES ANMELDUNGSQEGERNSTANDES</b> IPK 7 C11D3/39		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 599 781 A (HAEGGBERG ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04)	1-8,10
Y	Spalte 3, Zeile 3 – Zeile 32; Ansprüche 1,2,17-19; Beispiele 7B,7C	9
X	WO 93/04152 A (KOMMENTUS ECOGREEN AKTIEBOLAG) 4. März 1993 (1993-03-04) Anspruch 1; Beispiele 2,4,6	1-4,7,10
X	US 4 115 293 A (SCHOENHOLZ ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19) Ansprüche 1-3; Beispiele 1,2	1-7,10
Y	US 3 558 497 A (BERNARD C. LAWES) 26. Januar 1971 (1971-01-26) Spalte 1, Zeile 40 – Zeile 55; Ansprüche	9
<input type="checkbox"/>	Walters Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>'E' Älteres Dokument, das jedoch erst um oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wir ausgeführt)</p> <p>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>'&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  4. März 2005		Absendeadatum des internationalen Recherchenberichts  14/04/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 890 nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Grittern, A

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/013143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5599781	A	04-02-1997	GB US	2303636 A 5968881 A		26-02-1997 19-10-1999
WO 9304152	A	04-03-1993	SE AU WO SE	468013 B 9173291 A 9304152 A1 9102381 A		19-10-1992 16-03-1993 04-03-1993 19-10-1992
US 4115293	A	19-09-1978		KEINE		
US 3558497	A	26-01-1971	FR	1575342 A		18-07-1969

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M,A,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 レギーナ・シュテーア

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 4 6 8 ノイス、ラインフェーアシュトラーセ 1 7 8 ベー番

(72)発明者 カール - ハインツ・マウラー

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 9 9 エアクラート、デッヒエンシュトラーセ 5 番

(72)発明者 ベアトリクス・コトヴィッツ

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 9 9 エアクラート、アム・クレフ 4 9 番

(72)発明者 インケン・ブリューザー

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 2 1 9 デュッセルドルフ、ベンツェンベルクシュトラーセ 2 1 番

F ターム(参考) 4H003 DA01 DA05 EA12 EA16 EE05 FA15 FA42