(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 5 月 4 日(04.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/073741 A1

(51) 国際特許分類:
C11D 1/72 (2006.01) *C11D 3/30* (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) *C11D 17/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/082096

(22) 国際出願日: 2016 年 10 月 28 日(28.10.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-214548 2015 年 10 月 30 日(30.10.2015) JP

(71) 出願人: ライオン株式会社(LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 林 貴広(HAYASHI Takahiro); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 黒川 貴行(KUROKAWA Takayuki); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 福井 将人(FUKUI Masato); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/073741 A1

(54) **Title**: LIQUID DETERGENT

(54) 発明の名称 : 液体洗浄剤

(57) **Abstract**: A liquid detergent which contains (A) a propylene oxide addition product of a trihydric alcohol and (B) a surfactant.

(57) 要約: ３価アルコールのプロピレンオキシド付加物（Ａ）と、界面活性剤（Ｂ）を含有する液体洗浄剤。

明　細　書

発明の名称 ： 液体洗浄剤

技術分野

[0001] 本発明は、液体洗浄剤に関する。

本願は、２０１５年１０月３０日に、日本に出願された特願２０１５－２１４５４８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、食べこぼし汚れ、泥汚れ、襟袖の皮脂汚れ、口紅汚れ等の落とし難い汚れに対する洗浄力に優れる洗浄剤が提案されている。

例えば、口紅汚れ等の油性汚れに対する洗浄力に優れる洗浄剤として、特許文献１には、アルキルサルフェート系界面活性剤と、アルコールエトキシサルフェート系界面活性剤を含むアニオン性界面活性剤系を含む洗剤組成物が記載されている。特許文献２には、特定量の親水性主鎖と、少なくとも１つの疎水性ペンダント基を有する洗浄ポリマーを含む洗剤組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０１４－５３１５０６号公報

特許文献2：特表２００８－５４０８１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１，２の技術では、油性汚れに対する洗浄力が充分に満足できるものでなかった。特に、油性インク汚れ等の親油性がより強い汚れに対する洗浄力が充分でなかった。

また、液体洗浄剤を提供するに際しては、常温や低温（例えば５～３５℃）の環境下で保管した際にも、液体洗浄剤が固化したり、沈殿物が生じたりしない液安定性が求められる。

さらに、近年、衣料等の繊維製品を洗浄する際にドラム式洗濯機が使用される機会が増えてきた。ドラム式洗濯機では、通常、叩き洗いによる洗浄が行われる。この際、泡が多すぎると、泡がクッションとなり叩き洗いによる洗浄効果が充分に得られなくなる場合がある。そのため、液体洗浄剤には抑泡性が求められる場合がある。

[0005] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、油性汚れに対する洗浄力により優れる液体洗浄剤を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の液体洗浄剤が、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、以下の態様を有する。

［１］３価アルコールのプロピレンオキシド付加物（Ａ）と、界面活性剤（Ｂ）を含有する液体洗浄剤。

［２］前記（Ａ）成分／前記（Ｂ）成分で表される質量比が０．０１～０．１５である、［１］に記載の液体洗浄剤。

［３］前記（Ａ）成分の重量平均分子量が１５００～６０００である、［１］又は［２］に記載の液体洗浄剤。

［４］前記（Ａ）成分が、グリセリンのプロピレンオキシド付加物である、［１］～［３］のいずれかに記載の液体洗浄剤。

［５］前記（Ａ）成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して０．１～５質量％であり、前記（Ｂ）成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して１５～７０質量％である、［１］～［４］のいずれかに記載の液体洗浄剤。

［６］前記（Ｂ）成分が、ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤を含有する、［１］～［５］のいずれかに記載の液体洗浄剤。

［７］前記ノニオン界面活性剤と、前記アニオン界面活性剤との質量比が、ノニオン界面活性剤／アニオン界面活性剤で表される質量比で０．１～２０である、［１］～［６］のいずれかに記載の液体洗浄剤。

［８］さらに、ポリアルキレンアミンのアルキレンオキシド付加体（Ｃ）

を含有する、［１］～［７］のいずれかに記載の液体洗浄剤。

［９］前記（Ｂ）成分が、非石鹸系界面活性剤、及び高級脂肪酸又は、その塩である、［１］～［８］のいずれかに記載の液体洗浄剤。

発明の効果

[0007] 本発明の液体洗浄剤は、油性汚れに対する洗浄力により優れる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の液体洗浄剤は、３価アルコールのプロピレンオキシド付加物（（Ａ）成分）と、界面活性剤（（Ｂ）成分）を含有する組成物である。

[0009] ＜（Ａ）成分＞

（Ａ）成分は、３価アルコールのプロピレンオキシド付加物である。

本発明の液体洗浄剤は、（Ａ）成分を含有することで、油性汚れに対する洗浄力が高められる。さらに、抑泡性が高められる。

油性インク汚れは、繊維に浸透し洗浄によって除去するのが困難な汚れである。（Ａ）成分は、油性インク汚れとの親和性が高く、繊維に浸透した油性インク汚れに対して効果的に作用する。本発明の液体洗浄剤は、（Ａ）成分を含有することで、油性インク汚れに対する洗浄力が高められる。

[0010] ３価アルコールとしては、炭素数３～２０の３価アルコールが挙げられる。前記炭素数３～２０の３価アルコールとしては、炭素数３～２０の脂肪族３価アルコールが好ましい。前記脂肪族３価アルコールの脂肪族基は、窒素原子等で中断されてもよい。

３価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、トリメチロールオクタン、トリメチロールノナン、２－メチル－１，２，３－プロパントリオール、１，２，３－ブタントリオール、１，２，４－ブタントリオール、２－メチル－２，３，４－ブタントリオール、２－エチル－１，２，３－ブタントリオール、１，２，３－ペンタントリオール、１，２，４－ペンタントリオール、２，３，４－ペンタントリオール、１，２，６－ヘキサントリオール、２，３，４－ヘキサントリオール、４－プロピル－３，４，５－ヘプタント

リオール、２，４－ジメチル－２，３，４－ペンタントリオール、３－メチル１，３，５－ペンタントリオール、トリアルカノールアミン等が挙げられる。

３価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパンが好ましく、グリセリンがより好ましい。

[0011] ３価アルコールのプロピレンオキシド付加物としては、重量平均分子量が、１５００～６０００のものが好ましく、２５００～５５００のものがより好ましく、３０００～５０００のものがさらに好ましく、３５００～４５００のものが特に好ましい。

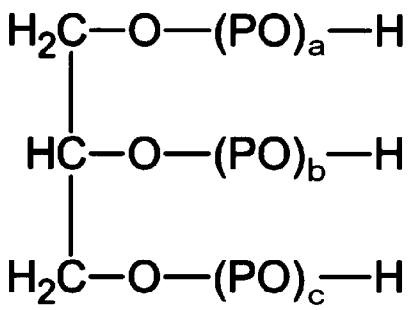
重量平均分子量が前記下限値以上であれば、油性汚れに対する洗浄力がより高められやすくなる。重量平均分子量が前記上限値以下であれば、液安定性（液体洗浄剤が固化したり、沈殿物が生じたりしないこと）がより高められやすくなる。

なお、本明細書における重量平均分子量は、ポリプロピレングリコール（重量平均分子量：８００、１２００、２０００、４０００）を標準としたＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）で得られる分子量分布より求められる値である。

[0012] ３価アルコールのプロピレンオキシド付加物としては、グリセリンのプロピレンオキシド付加物が好ましい。

グリセリンのプロピレンオキシド付加物としては、下記一般式（Ｉ）で表される化合物が好ましい。

[0013] [化1]



・・・（I）

[0014] 式（Ｉ）中、ＰＯは、オキシプロピレン基である。ａ、ｂ、ｃは、それぞれ独立にＰＯの平均繰り返し数を表し、式（Ｉ）で表される化合物の重量平均分子量が１５００～６０００となる数である。ａ、ｂ、ｃは、式（Ｉ）で表される化合物の重量平均分子量が２５００～５５００となる数が好ましく、３０００～５０００となる数がより好ましく、３５００～４５００が特に好ましい。

ａ、ｂ、ｃは、ａ、ｂ、ｃを合計した数（ａ＋ｂ＋ｃ）が、２０～１２０が好ましく、５０～１００がより好ましく、５５～９０がさらに好ましく、５５～８０が特に好ましい。

[0015] （Ａ）成分の製造方法は、３価アルコールにプロピレンオキシドを付加重合させる方法により製造でき、プロピレンオキシドの付加モル数を調節することにより、所望の重量平均分子量を有するプロピレンオキシド付加物を製造できる。

[0016] （Ａ）成分は、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

液体洗浄剤中の（Ａ）成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～５質量％が好ましく、０．５～３質量％がより好ましく、０．６～２質量％がさらに好ましい。（Ａ）成分の含有量が前記下限値以上であると、油性汚れに対する洗浄力がより高められやすくなる。また、抑泡性がより高められやすくなる。（Ａ）成分の含有量が前記上限値以下であると、液安定性がより高められやすくなる。

[0017] ＜（Ｂ）成分＞

（Ｂ）成分は、界面活性剤である。本発明の液体洗浄剤において、（Ｂ）成分は、洗浄成分として機能する。また、本発明の液体洗浄剤は、（Ｂ）成分を含有することで、（Ａ）成分の分散安定性が高められる。

（Ｂ）成分としては、公知の界面活性剤を用いることができる。

（Ｂ）成分としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤及び半極性界面活性剤が挙げられる。洗浄性

能の点から、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤が好ましい。また、（Ａ）成分の分散安定性がより高められる点から、ノニオン界面活性剤が好ましい。

[0018] ［ノニオン界面活性剤］

ノニオン界面活性剤としては、例えば以下の（１）～（８）が挙げられる。

（１）炭素数６～２２、好ましくは８～１８の１価脂肪族アルコール１モルに対して、炭素数２～４のアルキレンオキシドを平均３～３０モル、好ましくは３～２０モル、さらに好ましくは５～２０モル付加した、ポリオキシアルキレンアルキル（又はアルケニル）エーテル。この中でも、ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル（又はアルケニル）エーテルが好適である。ここで使用される１価脂肪族アルコールとしては、第１級アルコール、第２級アルコールが挙げられる。また、そのアルキル基は、分岐鎖を有していてもよい。脂肪族アルコールとしては、第１級アルコールが好ましい。

（２）ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）フェニルエーテル。

（３）炭素数６～２２の長鎖脂肪酸アルキルエステルのエステル結合間にアルキレンオキシドが付加した脂肪酸アルキルエステルアルコキシレート。

（４）ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸（炭素数６～２２）エステル。

（５）ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸（炭素数６～２２）エステル。

（６）ポリオキシエチレン脂肪酸（炭素数６～２２）エステル。

（７）ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油。

（８）グリセリン脂肪酸（炭素数６～２２）エステル。

[0019] ノニオン界面活性剤としては、上記（１）又は（３）のものが好ましく、中でも、下記一般式（ＩＩ）又は（ＩＩＩ）で表されるものが好ましい。

$R^2-C(=O)O-[(EO)_s/(PO)_t]-(EO)_u-R^3$ ・・・（ＩＩ）

$R^4-O-[(EO)_v/(PO)_w]-(EO)_x-H$ ・・・（ＩＩＩ）

（式（ＩＩ）中、R^2は炭素数７～２２の炭化水素基であり、R^3は炭素数１～６のアルキル基であり、ｓはＥＯの平均繰り返し数を表し、６～２０の数であり、ｔはＰＯの平均繰り返し数を表し、０～６の数であり、ｕはＥＯの平均繰り返し数を表し、０～２０の数であり、ＥＯはオキシエチレン基を表し、ＰＯはオキシプロピレン基を表す。

式（ＩＩＩ）中、R^4は炭素数６～２２の炭化水素であり、ｖはＥＯの平均繰り返し数を表し、３～２０の数であり、ｗはＰＯの平均繰り返し数を表し、０～６の数であり、ｘはＥＯの平均繰り返し数を表し、０～２０の数であり、ＥＯはオキシエチレン基を表し、ＰＯはオキシプロピレン基を表す。）

[0020] 式（ＩＩ）において、R^2は、炭素数７～２２の炭化水素基である。R^2の炭素数は、９～２１が好ましく、１１～２１がより好ましい。

R^2は、アルキル基、アルケニル基が好ましい。

R^2は直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよい。

洗浄力のさらなる向上を図る観点から、R^2は、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数７～２２のアルキル基、又は直鎖もしくは分岐鎖の炭素数７～２２のアルケニル基が好ましい。

R^3は、炭素数１～６のアルキル基であり、直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよい。

なかでもメチル基及びエチル基が好ましい。

式（ＩＩ）中、ｓ、ｕは、それぞれ独立にＥＯの平均繰り返し数を表す数である。

ｓ＋ｕは６～２０であることが好ましく、６～１８がより好ましく、１１～１８がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、液安定性がより向上しやすくなる。上記上限値以下であれば、洗浄力がより向上しやすくなる。

式（ＩＩ）中、ｔは、ＰＯの平均繰り返し数を表す数である。

ｔは０～６の数であり、０～３が好ましい。上記上限値以下であれば、液安定性がより向上しやすくなる。

ｔが１以上である場合、［（ＥＯ）$_s$／（ＰＯ）$_t$］において、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とは、ランダム状に結合してもよいし、ブロック状に結合してもよい。

なお、本明細書において平均繰り返し数は、ガスクロマトグラフィー等によって測定することができる。

[0021] 式（ＩＩＩ）において、Ｒ^{4}は、炭素数６～２２の炭化水素基である。

式（ＩＩＩ）において、Ｒ^{4}の炭素数は、洗浄力のさらなる向上を図る観点から、１０～２２が好ましく、１０～２０がより好ましく、１０～１８がさらに好ましい。

Ｒ^{4}は、直鎖又は分岐鎖であってもよい。

好ましいＲ^4－Ｏ－としては、下記一般式（ＩＶ）で表される基が挙げられる。

（Ｒ^{101}）（Ｒ^{102}）ＣＨ－Ｏ－・・・（ＩＶ）

（式（ＩＶ）中、Ｒ^{101}及びＲ^{102}は、それぞれ独立して水素原子、又は鎖状の炭化水素基を表し、Ｒ^{101}とＲ^{102}の合計の炭素数は５～２１である。）

Ｒ^{101}とＲ^{102}との合計の炭素数は、９～２１が好ましく、９～１９より好ましく、９～１７がさらに好ましい。

Ｒ^{101}及びＲ^{102}は直鎖又は分岐鎖であってもよい。

Ｒ^{4}としては、具体的には、炭素数１２～１４の第２級アルコール由来のアルキル基が好ましい。

式（ＩＩＩ）中、ｖ及びｘは、それぞれ独立にＥＯの平均繰り返し数を表す数である。

ｖ＋ｘは３～２０であることが好ましく、５～１８がより好ましく、６～１８がさらに好ましく、１１～１８が特に好ましい。上記下限値以上であれば、液安定性がより向上しやすくなる。上記上限値以下であれば、洗浄力がより向上しやすくなる。

式（ＩＩＩ）中、ｗは、ＰＯの平均繰り返し数を表す数である。

ｗは０～６の数であり、０～３が好ましい。上記上限値以下であれば、液安定性がより向上しやすくなる。

ｗが１以上である場合、［（ＥＯ）$_{v}$／（ＰＯ）$_{w}$］において、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とは、ランダム状に結合してもよいし、ブロック状に結合してもよい。

式（ＩＩＩ）中のＥＯ又はＰＯの分布は、製造する際の反応方法によって変動する。例えば、一般的なアルカリ触媒である水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等を用いて、エチレンオキシドやプロピレンオキシドを原料に付加した場合には、ｖ又はｗの分布は、比較的広くなる。特公平６－１５０３８号公報に記載のＡｌ$^{3+}$、Ｇａ$^{3+}$、Ｉｎ$^{3+}$、Ｔｌ$^{3+}$、Ｃｏ$^{3+}$、Ｓｃ$^{3+}$、Ｌａ$^{3+}$、Ｍｎ$^{2+}$等の金属イオンを添加した酸化マグネシウム等の特定のアルコキシル化触媒を用いてエチレンオキシドやプロピレンオキシドを原料に付加した場合には、ｖ又はｗの分布は、比較的狭くなる。

[0022] 式（ＩＩ）で表されるノニオン界面活性剤（以下、「（ｂ１）成分」ともいう。）、及び式（ＩＩＩ）で表されるノニオン界面活性剤（以下、「（ｂ２）成分」ともいう。）は、ナロー率が２０質量％以上であることが好ましく、２５質量％以上であることがより好ましい。前記ナロー率が高いほど、良好な洗浄力が得られる。また、前記ナロー率が２０質量％以上、特に２５質量％以上であると、界面活性剤の原料臭気の少ない液体洗浄剤が得られやすくなる。

（ｂ１）成分を常法により製造した場合、生成物中には、（ｂ１）成分とともに、洗浄力に寄与しない成分、例えば（ｂ１）成分の原料である脂肪酸エステルや、式（ＩＩ）で表されるノニオン界面活性剤のｓが１または２であるエチレンオキシド付加体が共存し、ナロー率を低下させる。そのためナロー率が高いと、共存する成分が充分に少なく、洗浄力の低下、原料臭気の問題が生じにくくなる。（ｂ２）成分の場合も同様である。

前記ナロー率の上限値としては特に限定されないが、実質的には８０質量

％以下であることが好ましい。

前記ナロー率としては、液安定性と溶解性が向上するため、２０～５０質量％であることがより好ましく、２０～４０質量％がさらに好ましい。

ここで、本明細書において「ナロー率」とは、ＥＯの付加モル数が異なるエチレンオキシド付加体の分布の割合を示し、下記の数式（Ｓ）で表される。

[0023] [数1]

$$\text{ナロー率} = \sum_{i=P_{\max}-2}^{i=P_{\max}+2} Yi \qquad \cdots (S)$$

[0024] ［式中、P_{max}は、全体のエチレンオキシド付加体中に最も多く存在するエチレンオキシド付加体のＥＯの付加モル数を示す。ｉはＥＯの付加モル数を示す。Ｙｉは全体のエチレンオキシド付加体中に存在する、ＥＯの付加モル数がｉであるエチレンオキシド付加体の割合（質量％）を示す。］

[0025] 前記ナロー率は、例えば（ｂ１）成分又は（ｂ２）成分の製造方法等によって制御することができる。（ｂ１）成分の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば表面改質された複合金属酸化物触媒を用いて、脂肪酸アルキルエステルにエチレンオキシドを付加重合させる方法（特開２０００－１４４１７９号公報参照）により容易に製造することができる。（ｂ２）成分の製造方法としては、例えば表面改質された複合金属酸化物触媒を用いて、炭素数６～２２のアルコールにエチレンオキシドを付加重合させる方法により製造することができる。

かかる方法に用いられる表面改質された複合金属酸化物触媒の好適なものとしては、具体的には、金属水酸化物等により表面改質された金属イオン（Al^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}、Tl^{3+}、Co^{3+}、Sc^{3+}、La^{3+}、Mn^{2+}等）が添加された酸化マグネシウム等の複合金属酸化物触媒や金属水酸化物および／または金属アルコキシド等により表面改質されたハイドロタルサイトの焼成物触媒が挙げられる。

前記複合金属酸化物触媒を用いた表面改質においては、複合金属酸化物と、金属水酸化物および／または金属アルコキシドとを併用することが好ましい。この場合、複合金属酸化物１００質量部に対して、金属水酸化物及び／または金属アルコキシドの割合を０．５～１０質量部とすることが好ましく、１～５質量部とすることがより好ましい。

[0026] ノニオン界面活性剤としては、市販品を用いてもよいし、公知の合成方法で製造したものを用いてもよい。公知の製造方法として、（ｂ１）成分は、例えば脂肪酸アルキルエステルにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加重合させる方法により製造することができる。（ｂ２）成分は、例えば炭素数６～２２のアルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加重合させる方法により製造することができる。

[0027] ノニオン界面活性剤は、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

ノニオン界面活性剤としては、（ｂ１）成分が好ましく、式（ＩＩ）中のｔが０である化合物（即ち、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル）がさらに好ましく、式（ＩＩ）中のR^3がメチル基であるポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル（以下「ＭＥＥ」と表記する。）が、洗浄力や液体洗浄剤の溶解性の向上の点から特に好ましい。

また、本発明の液体洗浄剤は、超濃縮組成（液体洗浄剤中の界面活性剤濃度が、液体洗浄剤の総質量に対して４０質量％超）とすることにより、レギュラー組成（液体洗浄剤中の界面活性剤濃度が、液体洗浄剤の総質量に対して２５質量％程度）とした場合よりも、インク汚れとの相溶性が高まり洗浄力が高められる。特に、塗布洗浄において洗浄力が高められる。また、前記超濃縮組成において、ノニオン界面活性剤としてＭＥＥが用いられると、液体洗浄剤の液安定性がより高められやすくなる。さらに、ノニオン界面活性剤として、（ｂ１）成分と、（ｂ２）成分が併用されると、洗浄力がより高められる。

（ｂ１）成分と、（ｂ２）成分との質量比としては、（ｂ１）成分／（ｂ

２）成分で表される質量比（以下、「ｂ１／ｂ２質量比」ともいう。）として、０．１～１５が好ましく、１～１０がより好ましく、３～８がさらに好ましい。ｂ１／ｂ２質量比が前記好ましい範囲であると、油性汚れに対する洗浄力がより高められる。

[0028] （Ｂ）成分中の（ｂ１）成分の含有量は、（Ｂ）成分の総質量に対して、３０質量％以上９０質量％以下が好ましく、４０質量％以上８０質量％以下がより好ましく、５０質量％以上７０質量％以下がさらに好ましい。（ｂ１）成分の含有量が前記好ましい範囲であると、油性汚れに対する洗浄力に優れ、かつ、液安定性に優れる液体洗浄剤が得られやすくなる。

（Ｂ）成分中のノニオン界面活性剤の含有量は、（Ｂ）成分の総質量に対して、３０～９０質量％が好ましく、４０～８０質量％がより好ましく、４５～７０質量％がさらに好ましい。ノニオン界面活性剤の含有量が前記好ましい範囲であると、油性汚れに対する洗浄力に優れ、かつ、液安定性に優れる液体洗浄剤が得られやすくなる。

なお、（Ｂ）成分中のノニオン界面活性剤以外の成分は、後述するアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤及び半極性界面活性剤が挙げられる。

これら、界面活性剤の合計は、（Ｂ）成分の総質量に対して１００質量％を超えない。

[0029] ［アニオン界面活性剤］

アニオン界面活性剤としては、例えば以下の（１）～（１２）が挙げられる。

（１）炭素数８～２０の飽和又は不飽和α－スルホ脂肪酸のメチル、エチルもしくはプロピルエステル塩。

（２）炭素数８～１８のアルキル基を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキルベンゼンスルホン酸塩（ＬＡＳ又はＡＢＳ）。

（３）炭素数１０～２０のアルカンスルホン酸塩。

（４）炭素数１０～２０のα－オレフィンスルホン酸塩（ＡＯＳ）。

（５）炭素数１０～２０のアルキル硫酸塩又はアルケニル硫酸塩（ＡＳ）。

（６）炭素数２～４のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシド（ＥＯ）とプロピレンオキシド（ＰＯ）（モル比ＥＯ／ＰＯ＝０．１／９．９～９．９／０．１）を、アルキル（又はアルケニル）エーテル１モルに対して、平均０．５～１０モル付加した炭素数１０～２０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル（又はアルケニル）基を有するポリオキシアルキレンアルキル（又はアルケニル）エーテル硫酸塩（ＡＥＳ）。

（７）炭素数２～４のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド（モル比ＥＯ／ＰＯ＝０．１／９．９～９．９／０．１）を、アルキル（又はアルケニル）エーテル１モルに対して、平均３～３０モル付加した炭素数１０～２０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル（又はアルケニル）基を有するアルキル（又はアルケニル）フェニルエーテル硫酸塩。

（８）炭素数２～４のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド（モル比ＥＯ／ＰＯ＝０．１／９．９～９．９／０．１）を、アルキル（又はアルケニル）エーテル１モルに対して、平均０．５～１０モル付加した炭素数１０～２０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル（又はアルケニル）基を有するアルキル（又はアルケニル）エーテルカルボン酸塩。

（９）炭素数１０～２０のアルキルグリセリルエーテルスルホン酸のようなアルキル多価アルコールエーテル硫酸塩。

（１０）長鎖（炭素数８～２０の）モノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸塩。

（１１）ポリオキシエチレンモノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸塩。

（１２）高級脂肪酸又はその塩。平均炭素数が１０～２０（好ましくは炭素数１２～１８）の高級脂肪酸又はその塩。

[0030] 上記で例示した以外のアニオン界面活性剤を用いてもよい。例えば、アルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシアルキレンエーテルカルボン酸塩、アルキルアミドエーテルカルボン酸塩又はアルケニルアミドエーテルカルボン酸塩、アシルアミノカルボン酸塩等のカルボン酸型アニオン界面活性剤；アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルリン酸エステル塩、グリセリン脂肪酸エステルモノリン酸エステル塩等のリン酸エステル型アニオン界面活性剤等が挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、上記（２）又は（６）のものが好ましい。

[0031] （６）のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩としては、具体的には一般式（Ｖ）で表される化合物であることが好ましい。

$R^{40}-O-[(EO)_m/(PO)_n]-SO_3^-M^+$ ・・・（Ｖ）

［式（Ｖ）中、R^{40}は炭素数８～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基である。ＥＯはオキシエチレン基を表し、ＰＯはオキシプロピレン基を表す。ｍは、ＥＯの平均繰り返し数を表し、１以上の数である。ｎは、ＰＯの平均繰り返し数を表し、０～６の数である。M^+は対カチオンである。ｎが０超の場合、［（ＰＯ）$_m$（ＥＯ）$_n$］におけるＰＯとＥＯは、ブロック状に配列しても、ランダム状に配列してもよい。また、ＰＯとＥＯは、ＰＯが「R^{40}－Ｏ－」に結合してもよいし、ＥＯが「R^{40}－Ｏ－」に結合してもよい。］

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩としては、炭素数１０～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を有し、アルキルエーテル１モルに対して、平均１～５モルのアルキレンオキシドが付加されたものが好ましい。

アルキル基の炭素数としては、１０～２０が好ましく、１２～１４がより好ましい。具体的には、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基等が挙げられる。なかでもドデシル基が好ましい。

ＥＯの平均繰り返し数は、１～５であることが好ましく、１～３がより好ましい。

ＰＯの平均繰り返し数は、０～３であることが好ましい。

上記式（Ｖ）におけるｍ＝０、ｎ＝０の化合物は、式（Ｖ）で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩の総質量に対して３５～５５質量％含有することが好ましい。

[0032] アニオン界面活性剤の塩の形態としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩；モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩；アンモニウム塩等が挙げられる。中でも、アルカリ金属塩が好ましい。

[0033] アニオン界面活性剤の製造方法としては、例えば、ＬＡＳの場合、アルキルベンゼンを無水硫酸でスルホン化し、アルカリで中和する方法で製造することができる。例えば、ＡＥＳの場合、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに、無水硫酸を反応させるか、クロルスルホン酸を反応させてスルホン化し、アルカリで中和する方法により製造することができる。

[0034] アニオン界面活性剤は、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

（Ｂ）成分中のアニオン界面活性剤の含有量は、（Ｂ）成分の総質量に対し、５～７０質量％が好ましく、１０～６０質量％がより好ましく、１０～５０質量％がさらに好ましく、２０～４０質量％が特に好ましい。アニオン界面活性剤の含有量が前記下限値以上であれば、油性汚れに対する洗浄力がより向上しやすくなる。アニオン界面活性剤の含有量が前記上限値以下であれば液安定性がより向上しやすくなる。

[0035] （Ｂ）成分としては、ノニオン界面活性剤と、アニオン界面活性剤が併用されることが好ましい。この場合、ノニオン界面活性剤と、アニオン界面活性剤との質量比（「ノニオン界面活性剤／アニオン界面活性剤で表される質量比）は、０．１～２０が好ましく、０．３～９がより好ましく、０．５～９がさらに好ましく、１～８が特に好ましく、１．５～４が最も好ましい。前記質量比が前記の好ましい範囲であると、洗浄力がより高められる。特に、本発明の液体洗浄剤を塗布洗浄に用いた際の油性インク汚れに対する洗浄力がより高められる。

[0036] ［カチオン界面活性剤］

カチオン界面活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩の陽イオン性界面活性剤等が挙げられる。これらの塩としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン塩などが挙げられる。

[0037] カチオン界面活性剤は、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

（Ｂ）成分中のカチオン界面活性剤の含有量は、（Ａ）成分の総質量に対し、０～１０質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましい。カチオン界面活性剤の含有量が０質量％であるとは、（Ｂ）成分中にカチオン界面活性剤を含有しないということである。

[0038] ［両性界面活性剤］

両性界面活性剤としては、例えばアルキルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、イミダゾリン型、アルキルアミノスルホン型、アルキルアミノカルボン酸型、アルキルアミドカルボン酸型、アミドアミノ酸型、リン酸型両性界面活性剤等が挙げられる。

両性界面活性剤は、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

（Ｂ）成分中の両性界面活性剤の含有量は、（Ｂ）成分の総質量に対し、０～１０質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましい。両性界面活性剤の含有量が０質量％であるとは、（Ｂ）成分中に両性界面活性剤を含有しないということである。

[0039] 液体洗浄剤中の（Ｂ）成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対し、１５質量％以上７０質量％以下が好ましく、３０質量％以上６０質量％以下がより好ましく、３５質量％以上６０質量％以下がさらに好ましく、４０質量％以上６０質量％以下が特に好ましい。（Ｂ）成分の含有量が前記下限値以上

であると、油性汚れに対する洗浄力がより高められる。特に、本発明の液体洗浄剤を塗布洗浄に用いた際の油性インク汚れに対する洗浄力がより高められる。

（Ｂ）成分の含有量が前記上限値以下であると、液安定性が高められやすくなる。

[0040] （Ｂ）成分は、非石鹸系界面活性剤（Ｂ－１）と高級脂肪酸又はその塩（Ｂ－２）を併用することが好ましい。

（Ｂ－２）成分は、炭素数８～２０、好ましくは１２～１４の高級脂肪酸又はその塩であり、脂肪酸の炭素鎖は直鎖であってもよく分岐鎖であってもよい。

成分（Ｂ－２）としては、ラウリン酸（ドデカン酸）、トリデシル酸、ミリスチン酸（テトラデカン酸）が好ましい。

成分（Ｂ－２）は、１種であってもよく２種であってもよい。なかでもラウリン酸と、ミリスチン酸とを含むヤシ脂肪酸が好ましい。

衣料用液体洗浄剤中の成分（Ｂ－２）の含有量は、衣料用液体洗浄剤の総質量に対し、１～５質量％が好ましく、１．５～３．５質量％がより好ましく、１．７５～２質量％がさらに好ましい。

上記下限値以上であれば、再汚染防止効果がより向上しやすくなる。上記上限値以下であれば、すすぎ性がより向上しやすくなる。

[0041] 本発明の液体洗浄剤は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との質量比［（Ａ）成分／（Ｂ）成分で表される質量比、以下、「Ａ／Ｂ比」ともいう］が、０．０１～０．１５が好ましく、０．０１～０．０６がより好ましく、０．０１５～０．０５がより好ましい。Ａ／Ｂ比が前記下限値以上であると、油性汚れに対する洗浄力がより高められる。さらに、抑泡性がより高められる。Ａ／Ｂ比が前記上限値以下であると、液安定性がより高められる。

[0042] ＜（Ｃ）成分＞

本発明の液体洗浄剤は、さらにポリアルキレンアミンのアルキレンオキシド付加体（（Ｃ）成分）を含有することが好ましい。本発明の液体洗浄剤は

、さらに（Ｃ）成分を含有することで、インク等の油性汚れに対する洗浄力が向上する。

（Ｃ）成分としては、例えば、下記（ｃ１）成分、（ｃ２）成分が挙げられる。

[0043] ［（ｃ１）成分］

（ｃ１）成分は、ポリアルキレンイミンのアルキレンオキシド付加体である。

（ｃ１）成分のポリアルキレンイミンは、例えば、下記一般式（ＶＩ）で表される。

$NH_2-R^{21}-(NA-R^{21})_n-NH_2$ ・・・（ＶＩ）

式（ＶＩ）中、R^{21}は、それぞれ独立して炭素数２～６のアルキレン基であり、Ａは、水素原子又は分岐による別のポリアミン鎖を示し、ｎは、１以上の数である。ただし、前記Ａがすべて水素原子であることはない。

即ち、（ＶＩ）式で表されるポリアルキレンイミンは、構造中に分岐したポリアミン鎖を有する。

[0044] R^{21}は、炭素数２～６の直鎖アルキレン基又は炭素数３～６の分岐アルキレン基である。R^{21}は、炭素数２～４のアルキレン基が好ましく、炭素数２のアルキレン基がより好ましい。

ポリアルキレンイミンは、炭素数２～６のアルキレンイミンの１種又は２種以上を常法により重合して得られる。炭素数２～６のアルキレンイミンとしては、エチレンイミン、プロピレンイミン、１，２－ブチレンイミン、２，３－ブチレンイミン、１，１－ジメチルエチレンイミン等が挙げられる。

ポリアルキレンイミンとしては、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）、ポリプロピレンイミンが好ましく、ＰＥＩがより好ましい。ＰＥＩは、エチレンイミンを重合することによって得られ、その構造中に、１級、２級及び３級アミン窒素原子を含む分岐鎖構造を有している。

[0045] ポリアルキレンイミンの質量平均分子量は、２００～２０００が好ましく、３００～１５００がより好ましく、４００～１０００がさらに好ましく、

５００～８００が特に好ましい。

[0046] ポリアルキレンイミンとしては、その１分子中に活性水素を５～３０個有するものが好ましく、７～２５個有するものがより好ましく、１０～２０個有するものがさらに好ましい。

[0047] （ｃ１）成分は、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加して得られる。この方法としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート等の塩基性触媒の存在下、出発物質であるポリアルキレンイミンに対して、１００～１８０℃でエチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加させる方法等が挙げられる。

アルキレンオキシドとしては、炭素数２～４のアルキレンオキシドが挙げられる。前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられ、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドが好ましく、エチレンオキシドがより好ましい。

[0048] （ｃ１）成分としては、ポリアルキレンイミンのエチレンオキシド付加体、ポリアルキレンイミンのプロピレンオキシド付加体、ポリアルキレンイミンのエチレンオキシド－プロピレンオキシド付加体等が挙げられる。なお、前記ポリアルキレンイミンのエチレンオキシド－プロピレンオキシド付加体は、ポリアルキレンイミンにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加したものであり、ポリアルキレンイミンに対するエチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加順序や付加形態（ブロック状、ランダム状）は任意である。

（ｃ１）成分としては、ポリアルキレンイミンのエチレンオキシド付加体、ポリアルキレンイミンのエチレンオキシド－プロピレンオキシド付加体が好ましく、ポリアルキレンイミンのエチレンオキシド付加体がより好ましい。

[0049] （ｃ１）成分としては、原料であるポリアルキレンイミンが有する活性水素１原子に対し、平均５～４０個のアルキレンオキシドが付加されたものが好ましく、平均１０～３０個のアルキレンオキシドが付加されたものがより

好ましい。即ち、原料であるポリアルキレンイミンが有する活性水素１モルあたりに、平均５～４０モルのアルキレンオキシドが付加されたものが好ましく、平均１０～３０モルのアルキレンオキシドが付加されたものがより好ましい。

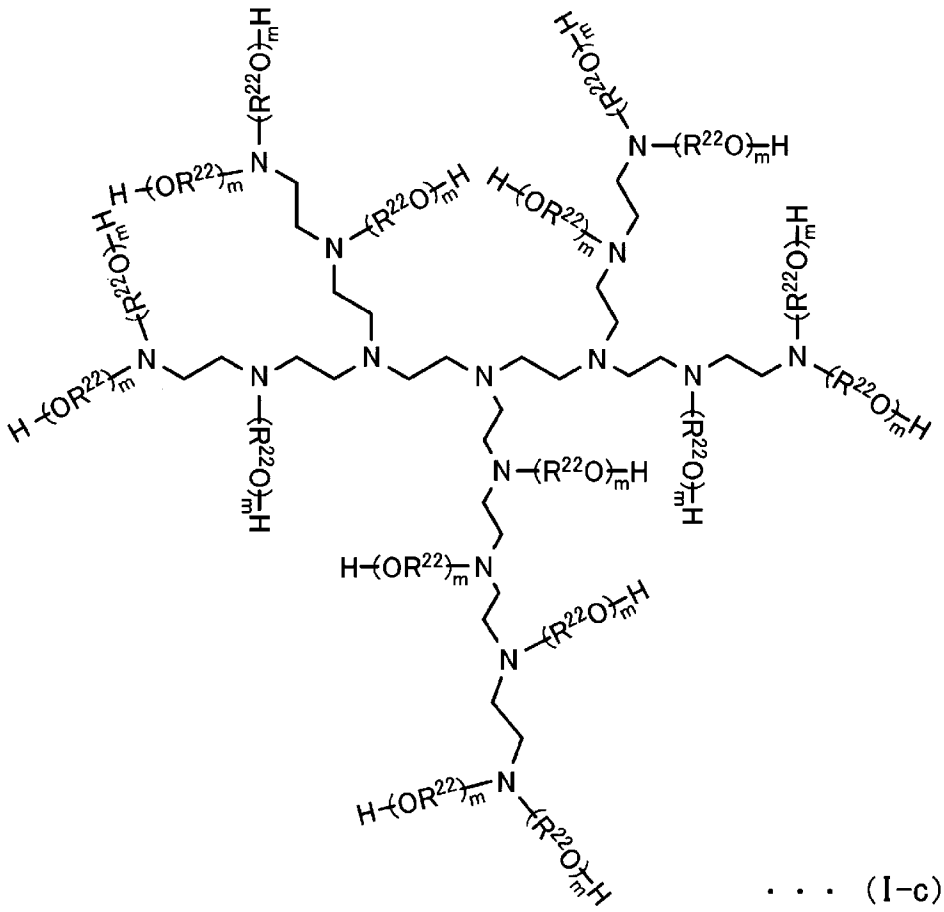
[0050] （ｃ１）成分の質量平均分子量は、１０００～８００００が好ましく、２０００～５００００がより好ましく、５０００～３００００がさらに好ましく、１００００～２００００が特に好ましい。

なお、質量平均分子量は、溶媒としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いてＧＰＣ（ゲルパーミネーションクロマトグラフィー）により測定した値を、ＰＥＧ（ポリエチレングリコール）における較正曲線に基づいて換算した値を示す。

（ｃ１）成分としては、例えば、式（Ｉ－ｃ）で示される化合物が挙げられる。

[0051]

[化2]



・・・（I-c）

[0052] 式（Ｉ－ｃ）中、Ｒ^{22}は、それぞれ独立に炭素数２～６のアルキレン基であり、ｍは、それぞれ独立に１以上の数である。

Ｒ^{22}は、炭素数２又は３のアルキレン基が好ましく、炭素数２のアルキレン基がより好ましい。ｍは、（Ｒ^{22}Ｏ）の平均繰り返し数であり、５～４０が好ましく、１０～３０がより好ましい。

（ｃ１）成分としては、合成品が用いられてもよいし、市販品が用いられてもよい。

市販品としては、例えばＢＡＳＦ社製の商品名「Ｓｏｋａｌａｎ　ＨＰ２０」等が挙げられる。

[0053] [（ｃ２）成分]

（ｃ２）成分は、下記式（ＶＩＩ）で表されるポリアルキレンアミンのア

ルキレンオキシド付加体である。

$NH_2(R^{31}NH)_lH$ ・・・（ＶＩＩ）

式（ＩＩ）中、R^{31}は、炭素数２～６のアルキレン基であり、ｌは、１以上の数である。

[0054] R^{31}は、炭素数２～６の直鎖アルキレン基又は炭素数３～６の分岐アルキレン基である。R^{31}は、炭素数２～４のアルキレン基が好ましく、炭素数２のアルキレン基がより好ましい。

ポリアルキレンアミンとしては、ポリエチレンアミンが好ましい。ポリエチレンアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等が挙げられる。なお、これらのポリエチレンアミンは、公知の製造方法、例えばアンモニア及びエチレンジクロリドを反応させることで得られる。

[0055] ポリアルキレンアミンの質量平均分子量は、６０～１８００が好ましく、６０～１０００がより好ましく、６０～８００がさらに好ましい。

[0056] ポリアルキレンアミンとしては、その１分子中に活性水素を６～３０個有するものが好ましく、７～２０個有するものがさらに好ましい。

[0057] （ｃ２）成分は、ポリアルキレンアミンにアルキレンオキシドを付加して得られる。この反応は、（ｃ１）成分と同様に行える。アルキレンオキシドとしては、炭素数２～４のアルキレンオキシドが挙げられる。前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられ、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドが好ましく、エチレンオキシドがより好ましい。

[0058] （ｃ２）成分としては、ポリアルキレンアミンのエチレンオキシド付加体、ポリアルキレンアミンのプロピレンオキシド付加体、ポリアルキレンアミンのエチレンオキシド－プロピレンオキシド付加体等が挙げられる。

ポリアルキレンアミンのアルキレンオキシド付加体としては、ポリアルキレンアミンのエチレンオキシド付加体、ポリアルキレンアミンのエチレンオキシド－プロピレンオキシド付加体が好ましく、ポリアルキレンアミンのエ

チレンオキシド付加体がより好ましい。

[0059] （ｃ２）成分としては、原料であるポリアルキレンアミンが有する活性水素１原子に対し、平均５～４０個のアルキレンオキシドが付加されたものが好ましく、平均１０～３０個のアルキレンオキシドが付加されたものがより好ましい。即ち、原料であるポリアルキレンアミンが有する活性水素１モルあたりに、平均５～４０モルのアルキレンオキシドが付加されたものが好ましく、平均１０～３０モルのアルキレンオキシドが付加されたものがより好ましい。

[0060] （ｃ２）成分の質量平均分子量は、１０００～８００００が好ましく、２０００～５００００がより好ましく、５０００～３００００がさらに好ましく、１００００～２００００が特に好ましい。

[0061] （Ｃ）成分としては、（ｃ１）成分が好ましい。（ｃ１）成分の中でも、式（Ｉ－ｃ）で表されるポリエチレンイミンのエチレンオキシド付加体が特に好ましい。

[0062] 本発明の液体洗浄剤の総質量に対して、（Ｃ）成分の含有量は、０．０１～５質量％が好ましく、０．０５～３質量％がより好ましく、０．１～２質量％がさらに好ましい。

（Ｃ）成分が０．０１質量％以上あれば、インク等の油性汚れに対する洗浄力が向上し、５質量％以下であれば液安定性が良好である。

[0063] 本発明の液体洗浄剤において、（Ａ）成分／（Ｃ）成分の質量比（Ａ／Ｃ）は、０．１～４が好ましく、０．２～２．５がより好ましく、０．３～１．５がさらに好ましい。

（Ａ）成分／（Ｃ）成分の質量比が上記範囲にあることで、インク等の油性汚れに対する洗浄力がより一層向上する。

[0064] 本発明の液体洗浄剤は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを必須成分とし、残りの成分は、（Ｃ）成分、水、水混和性有機溶剤等の任意成分である。

例えば、（Ａ）成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して０．１～５質量％であり、（Ｂ）成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して１５～

７０質量％であり、（Ｃ）成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して０．０１～５質量％であり、水の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して１０～９０質量％であり、任意成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して０～３０質量％である液体洗浄剤が挙げられる。

なお、任意成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して０質量％であるとは、液体洗浄剤中に任意成分を含有しないということである。

[0065] ＜水＞

本発明の液体洗浄剤は、製造時のハンドリングのし易さ、使用する際の水への溶解性等の点から、水を含有することが好ましい。

液体洗浄剤中の水の含有量は、特に限定されないが、液体洗浄剤の総質量に対して、１０～９０質量％が好ましく、２０～７０質量％がより好ましく、３０～５０質量％がさらに好ましい。

（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び水の合計は、液体洗浄剤の総質量に対して１００質量％を超えない。

[0066] ＜任意成分＞

本発明の液体洗浄剤は、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分以外に、プロテアーゼ（例えばアルカラーゼ、コロナーゼ等）等の酵素、エタノール等の水混和性有機溶剤、モノエタノールアミン等のアルカリ剤、ジブチルヒドロキシトルエン等の酸化防止剤、安息香酸ナトリウム等の防腐剤、塩化カルシウム、乳酸ナトリウム等の酵素安定化剤、香料等の着香剤、色素等の着色剤等を含んでいてもよい。

[0067] 本発明の液体洗浄剤は、塗布洗浄性能が向上される点、粘度を低下させ使用性が向上される点等から、水混和性有機溶剤を含有することが好ましい。

水混和性有機溶剤としては、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール等のアルコール類、プロピレングリコール（ＰＧ）、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、重量平均分子量約２００～１０００のポリエチレングリコール、ジプロピレング

リコール等のポリグリコール類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のアルキルエーテル類等が挙げられる。

これらの中でも、臭気の少なさ、入手のしやすさ、液体洗浄剤の流動性の点等から、エタノール、プロピレングリコール、重量平均分子量約２００～１０００のポリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）が好ましい。

水混和性有機溶剤は、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

本発明の液体洗浄剤が水混和性有機溶剤を含有する場合、水混和性有機溶剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～３０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましい。

なお、本発明において、水混和性有機溶剤とは、２５℃のイオン交換水１Ｌに５０ｇ以上溶解する有機溶剤をいう。

[0068] アルカリ剤として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

本発明の液体洗浄剤がアルカリ剤を含有する場合、アルカリ剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～６質量％が好ましい。

（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、水、及び任意成分の合計は、液体洗浄剤の総質量に対して１００質量％を超えない。

[0069] ＜ｐＨ＞

本発明の液体洗浄剤は、２５℃におけるｐＨが４～９であることが好ましく、ｐＨ６～９であることがより好ましい。ｐＨがこのような範囲にあると液体洗浄剤の液安定性を良好に維持できる。

液体洗浄剤のｐＨは、必要に応じて、ｐＨ調整剤を配合することにより調整できる。ｐＨ調整剤としては、本発明の効果を損なわない限りにおいて随意であるが、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカノールアミ

ン等が好ましい。

ｐＨは、ＪＩＳ　Ｚ８８０２：２０１１によって２５℃において測定した値である。

[0070] ＜製造方法＞

本発明の液体洗浄剤は、従来公知の製造方法により製造される。例えば、溶媒である水に、上記（Ａ）及び（Ｂ）成分を添加し、必要に応じて任意成分を加え、これを混合する方法が挙げられる。

[0071] ＜用途＞

本発明の液体洗浄剤は、各種用途の洗浄剤として用いられるが、油性汚れに対する洗浄力に優れることから、油性汚れが付着した被洗物の洗浄剤として好適である。本発明の液体洗浄剤は、衣料等の繊維製品用液体洗浄剤、窓ガラス等の硬表面用液体洗浄剤、食器、調理器具等の台所用液体洗浄剤等として好適である。なかでも、本発明の液体洗浄剤は、油性インク汚れに対する洗浄力に優れるため、油性インク汚れの付着した衣料等の繊維製品用液体洗浄剤、窓ガラス等の硬表面用液体洗浄剤として好適である。本発明の液体洗浄剤は、特に、油性インク汚れが付着した繊維製品に対して、塗布洗浄した際の洗浄力に優れるため、繊維製品用液体洗浄剤として好適である。

[0072] ＜使用方法＞

本発明の液体洗浄剤の使用方法としては、通常の使用方法が挙げられる。本発明の液体洗浄剤を繊維製品の洗浄に使用する場合には、例えば、水３０Ｌに対し液体洗浄剤５～３０ｍＬを添加した洗浄液を用い、洗濯機で被洗物を洗浄する方法、前記洗浄液に被洗物を漬け置く方法等が挙げられる。また、液体洗浄剤を被洗物に直接塗布して一定時間放置し、その後、通常の洗濯を行う方法（塗布洗浄）で使用されてもよい。

本発明の液体洗浄剤を硬表面の洗浄に使用する場合には、液体洗浄剤を洗浄対象である硬表面にスプレー等して塗布した後、スポンジ等の洗浄用具で擦り洗いする方法が挙げられる。

本発明の液体洗浄剤を食器等の洗浄に用いる場合には、液体洗浄剤を原液

のままスポンジに含ませて食器等を洗浄する方法、液体洗浄剤を水に溶解して希薄な洗浄液を調製し、この洗浄液に食器等を浸しつつスポンジで擦る方法等が挙げられる。

本発明の液体洗浄剤は、油性汚れに対する塗布洗浄力に優れるため、塗布洗浄で用いられることが好ましい。特に、繊維に付着した油性インク汚れに対して塗布洗浄が行われると、（Ａ）成分が油性インク汚れに対してより作用しやすくなり油性インク汚れに対する洗浄力がより高められる。

[0073] 以上、説明したとおり、本発明の液体洗浄剤は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有するため、油性インク汚れ等の油性汚れに対する洗浄力により優れる。さらに、液安定性、抑泡性に優れる。

実施例

[0074] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本実施例において「％」は特に断りがない限り「質量％」を示す。

本実施例において使用した原料は下記の通りである。

[0075] ＜（Ａ）成分＞

・Ａ－１：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、アクトコールＴ－１５００（商品名）、三井化学株式会社製、重量平均分子量１５００。

・Ａ－２：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、アクトコールＴ－３０００（商品名）、三井化学株式会社製、重量平均分子量３０００。

・Ａ－３：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、アクトコールＴ－４０００（商品名）、三井化学株式会社製、重量平均分子量４０００。

・Ａ－４：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、アクトコールＴ－５０００（商品名）、三井化学株式会社製、重量平均分子量５０００。

[0076] ＜（Ａ’）成分：（Ａ）成分の比較成分＞

・Ａ’－１：ポリオキシプロピレンエチレングリコールエーテル、アクトコールＤ－３０００（商品名）、三井化学株式会社製、重量平均分子量３０００。

・A’－２：ポリオキシプロピレンエチレングリコールエーテル、アクトコールＤ－４０００（商品名）、三井化学株式会社製、重量平均分子量４０００。

[0077] ＜（Ｂ）成分＞

・Ｂ－１：ＭＥＥ（ポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル）、ヤシ脂肪酸メチル（質量比でラウリン酸メチル／ミリスチン酸メチル＝８／２の混合物）に対して、アルコキシル化触媒を用いて、１５モル相当のエチレンオキシドを付加したもの。上記一般式（ＩＩ）中、R^2＝炭素数１１のアルキル基及び炭素数１３のアルキル基、R^3＝メチル基、ｓ＝１５、ｔ＝０、ｕ＝０。下記合成方法により合成されたもの。

［Ｂ－１の合成例］

特開２０００－１４４１７９号公報に記載の合成方法に準じて合成した。

組成が２．５ＭｇＯ・Al_2O_3・ｗH_2Oである水酸化アルミナ・マグネシウム（キョーワード３００（商品名）、協和化学工業株式会社製）を６００℃で１時間、窒素雰囲気下で焼成して、焼成水酸化アルミナ・マグネシウム（未改質）触媒を得た。焼成水酸化アルミナ・マグネシウム（未改質）触媒２．２ｇと、０．５Ｎ水酸化カリウムエタノール溶液２．９ｍＬと、ラウリン酸メチル２８０ｇと、ミリスチン酸メチル７０ｇとを４Ｌオートクレーブに仕込み、オートクレーブ内で触媒の改質を行った。次いで、オートクレーブ内を窒素で置換した後、温度を１８０℃、圧力を０．３ＭＰａに維持しつつ、エチレンオキシド１０５２ｇを導入し、撹拌しながら反応させた。

得られた反応液を８０℃に冷却し、水１５９ｇと、濾過助剤として活性白土及び珪藻土をそれぞれ５ｇとを添加し混合した後、触媒を濾別してＢ－１を得た。

Ｂ－１のナロー率は３０質量％であった。

[0078] ・Ｂ－２：ＭＥＥ（ポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル）、ヤシ脂肪酸メチル（質量比でラウリン酸メチル／ミリスチン酸メチル＝７４／２６の混合物）に対して、アルコキシル化触媒を用いて、１５モル相当のエチレ

ンオキシドを付加したもの。上記一般式（ＩＩ）中、R^2＝炭素数１１のアルキル基及び炭素数１３のアルキル基、R^3＝メチル基、ｓ＝１５、ｔ＝０、ｕ＝０。下記合成方法により合成されたもの。

［Ｂ－２の合成例］

Ｂ－２を以下の合成方法に準じて合成した。

５００ｍＬビーカーに、２－エチルヘキサノール（一級試薬、関東化学株式会社製）１３７ｇと、酢酸カルシウム一水和物（特級試薬、関東化学株式会社製）４１．７ｇを入れ、パドル攪拌翼により室温（２５℃）で混合して分散物を得た（分散工程）。前記分散物を攪拌しながら、滴下ロートによって、硫酸（特級試薬、関東化学株式会社製）２０．９ｇを１０分間かけて添加し混合した（混合工程）。混合工程では硫酸の添加で発熱するので、ビーカーを水浴して冷却し、反応温度を３０～５０℃に制御した。硫酸を添加した後、５０℃に保ちながら、さらに２時間攪拌し（触媒熟成工程）、アルコキシル化触媒を得た。

オートクレーブに、上記アルコキシル化触媒１２．５ｇと、ラウリン酸メチル（パステルＭ１２、ライオンケミカル株式会社製）４６２ｇと、ミリスチン酸メチル（パステルＭ１４、ライオンケミカル株式会社製）１６６ｇとを入れ、攪拌した。攪拌しながら、オートクレーブ内を窒素置換し、１００℃に昇温し、１．３ｋＰａ以下の減圧条件で３０分間、脱水を行った。次いで、１６０℃に昇温し、０．１～０．５ＭＰａの条件で、エチレンオキシド１８７６ｇ（ラウリン酸メチルとミリスチン酸メチルとの合計の１５倍モル）を導入して攪拌した（付加反応工程）。さらに、付加反応温度で０．５時間攪拌した（熟成工程）後、８０℃に冷却し、反応粗製物（ポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル（ＭＥＥ）、ＥＯ平均付加モル数＝１５）２５１６ｇを得た。前記反応粗製物をろ過して触媒を除去したものをＢ－２とした。

Ｂ－２のナロー率は３０質量％であった。

[0079] ・Ｂ－３：ソフタノール、炭素数１２～１４の第２級アルコールに、７モ

ル相当のエチレンオキシドを付加したもの、ソフタノール７０（商品名）、株式会社日本触媒製。上記一般式（ＩＩＩ）中、R^4＝炭素数１２～１４の分岐鎖のアルキル基、ｖ＝７、ｗ＝０、ｘ＝０。

[0080] ・Ｂ－４：ポリオキシエチレンアルキルエーテル、炭素数１２及び１４の天然アルコール（第１級アルコール）に１５モル相当のエチレンオキシドを付加したもの。上記一般式（ＩＩＩ）中、R^4＝炭素数１２～１４の直鎖のアルキル基、ｖ＝１５、ｗ＝０、ｘ＝０。

［Ｂ－４の合成例］

プロクター・アンド・ギャンブル社製のＣＯ－１２１４（商品名、炭素数１２及び１４の天然アルコール）２２４．４ｇと、３０質量％水酸化ナトリウム水溶液２．０ｇとを耐圧型反応容器内に仕込み、該反応容器内を窒素置換した。次に、温度１００℃、圧力２．０ｋＰａ以下で３０分間脱水した後、温度を１６０℃まで昇温した。次いで、反応液を撹拌しながら、エチレンオキシド（ガス状）７６０．６ｇを反応液中に徐々に加えた。この時、反応温度が１８０℃を超えないように添加速度を調節しながら、エチレンオキシドを吹き込み管で加えた。

エチレンオキシドの添加終了後、温度１８０℃、圧力０．３ＭＰａ以下で３０分間熟成した後、温度１８０℃、圧力６．０ｋＰａ以下で１０分間、未反応のエチレンオキシドを留去した。

次に、温度を１００℃以下まで冷却した後、反応物の１質量％水溶液のｐＨが約７になるように、７０質量％ｐ－トルエンスルホン酸を加えて中和し、Ｂ－４を得た。

[0081] ・Ｂ－５：ＥＰノニオン、天然アルコール（質量比で炭素数１２の第１級アルコール／炭素数１４の第１級アルコール＝７／３）に、８モルのエチレンオキシド、２モルのプロピレンオキシド、８モルのエチレンオキシドの順にブロック付加させて得られたノニオン界面活性剤。上記一般式（ＩＩＩ）中、R^4＝炭素数１２～１４の直鎖のアルキル基、ｖ＝８、ｗ＝２、ｘ＝８。

[0082] ・Ｂ－６：ＡＥＳ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩（ポリ

オキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムとポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸ナトリウムとの混合物、ＥＯの平均付加モル数１）、一般式（Ｖ）におけるR^{40}＝炭素数１２及び１４の直鎖のアルキル基、ｍ＝１．０、ｎ＝０、Ｍ＝ナトリウム、Ｂ－６全体に対するｍ＝０、ｎ＝０の化合物の割合＝４３質量％。

［Ｂ－６の合成例］

容量４Ｌのオートクレーブ中に、原料アルコールとしてＰ＆Ｇ社製の商品名ＣＯ１２７０アルコール（炭素数１２のアルコールと炭素数１４のアルコールとの質量比７５／２５の混合物）４００ｇと、反応用触媒として水酸化カリウム触媒０．８ｇとを仕込み、該オートクレーブ内を窒素で置換した後、攪拌しながら昇温した。続いて、温度を１８０℃、圧力を０．３ＭＰａ以下に維持しながらエチレンオキシド９１ｇを導入し、反応させることによりアルコールエトキシレートを得た。

ガスクロマトグラフ質量分析計：Ｈｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋａｒｄ社製のＧＣ－５８９０と、検出器：水素炎イオン化型検出器（ＦＩＤ）と、カラム：Ｕｌｔｒａ－１（ＨＰ社製、Ｌ２５ｍ×φ０．２ｍｍ×Ｔ０．１１μｍ）とを用いて分析した結果、得られたアルコールエトキシレートは、エチレンオキシドの平均付加モル数が１．０であった。また、エチレンオキシドが付加していない化合物（最終的に一般式（Ｖ）においてｍ＝０、ｎ＝０の化合物となるもの）の量が、得られたアルコールエトキシレート全体に対して４３質量％であった。

次に、上記で得たアルコールエトキシレート２３７ｇを、攪拌装置付の５００ｍＬフラスコに採り、窒素で置換した後、液体無水硫酸（サルファン）９６ｇを、反応温度４０℃に保ちながらゆっくりと滴下した。滴下終了後、１時間攪拌を続け（硫酸化反応）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸を得た。次いで、これを水酸化ナトリウム水溶液で中和することによりＢ－６を得た。

[0083] ・Ｂ－７：ＡＥＰＳ、ポリオキシエチレンポリオキシプロパン－１，２－

ジイルアルキルエーテル硫酸エステルのモノエタノールアミン塩。一般式（Ｖ）におけるＲ^{40}＝炭素数１２の直鎖のアルキル基、ｍ＝２．０、ｎ＝１．０、Ｍ＝モノエタノールアミン。

［Ｂ－７の合成例］

撹拌装置、温度制御装置及び自動導入装置を備えたオートクレーブ内に、炭素数１２の直鎖の第１級アルコール［東京化成工業株式会社製、商品名：１－ドデカノール（分子量１８６．３３）、純度＞９９％］６４０ｇと、水酸化カリウム１．０ｇと、を仕込み、１１０℃、１．３ｋＰａにて３０分間脱水を行った。脱水後、窒素置換を行い、１２０℃まで昇温した後、プロパン－１，２－ジイルオキシド１９９ｇを仕込んだ。次いで、１２０℃にて付加反応・熟成を行った後、１４５℃に昇温し、エチレンオキシド３０３ｇを仕込んだ。次いで、１４５℃にて付加反応・熟成を行った後、８０℃まで冷却し、４．０ｋＰａで未反応のエチレンオキシドを除去した。未反応のエチレンオキシドを除去した後、酢酸１．０ｇをオートクレーブ内に加え、８０℃で３０分間撹拌した後、抜き出しを行い、アルキル基がドデシル基、ＰＯの平均付加モル数が１．０、ＥＯの平均付加モル数が２．０であるアルコキシレートを得た。

得られたアルコキシレートを、三酸化硫黄ガスを用いて下降薄膜式反応器により硫酸化した。得られた硫酸化物をモノエタノールアミンにて中和し、ポリオキシエチレンポリオキシプロパン－１，２－ジイルアルキルエーテル硫酸エステルのモノエタノールアミン塩（ＡＥＰＳ）を含む組成物を得た。

[0084] ・Ｂ－８：ＬＡＳ、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸、ライポンＬＨ－２００（商品名）、ライオン株式会社製。

・Ｂ－９：ヤシ脂肪酸、日油株式会社製、商品名「ヤシ脂肪酸」。

・Ｂ－１０：塩化アルキル（炭素数１２）トリメチルアンモニウム、ライオンアクゾ社製、商品名「アーカード１２－３７Ｗ」。

・Ｂ－１１：アミドアミン、東邦化学株式会社製、商品名「カチナールＭＰＡＳ－Ｒ」。

[0085] ＜（Ｃ）成分＞

・ＨＰ－２０：ポリエチレンイミンのエチレンオキシド付加体（ＢＡＳＦ社製、商品名「Ｓｏｋａｌａｎ　ＨＰ２０」）。

[0086] ＜任意成分＞

・コロナーゼ（酵素）、ノボザイムズ社製、商品名「Ｃｏｒｏｎａｓｅ４８Ｌ」。

・アルカラーゼ（酵素）、ノボザイムズ社製、商品名「Ａｌｃａｌａｓｅ２．５Ｌ」。

・ＭＥＡ：モノエタノールアミン（アルカリ剤）、株式会社日本触媒製、商品名「モノエタノールアミン」。

・ＢＨＴ：ジブチルヒドロキシトルエン（酸化防止剤）、商品名「ＳＵＭＩＬＺＥＲ　ＢＨＴ－Ｒ」、住友化学株式会社製。

・３－メトキシ－３－メチルブタノール（クラレ社製、商品名「ソルフィット」）。

・ＰＥＧ１０００：ポリエチレングリコール、重量平均分子量１０００（水混和性有機溶剤）、ライオン株式会社製、商品名「ＰＥＧ＃１０００－Ｌ６０」。

・ブチルカルビトール、日本乳化剤株式会社製、商品名「ブチルジグリコール」。

・ＰＧ：プロピレングリコール（水混和性有機溶剤）、ＢＡＳＦ社製。

・エタノール（水混和性有機溶剤）、日本アルコール販売株式会社製、商品名「特定アルコール９５度合成」。

・安息香酸ナトリウム（防腐剤）、東亜合成株式会社製、商品名「安息香酸ナトリウム」。

・塩化カルシウム（酵素安定化剤）、関東化学株式会社製、商品名「塩化カルシウム」。

・乳酸ナトリウム（酵素安定化剤）、関東化学株式会社製、商品名「乳酸ナトリウム」。

・香料（着香剤）、特開２００２－１４６３９９号公報の表１１～１８に記載の香料組成物Ａ。

・色素（着色剤）、癸巳化成株式会社製、商品名「緑色３号」。

・水（蒸留水）、関東化学株式会社製。

[0087] （実施例１～２１、比較例１～７）

表１～４に示す組成に従い、水に、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び任意成分を添加し混合して、実施例１～２１の液体洗浄剤を得た。

また、（Ａ）成分を添加しなかったこと以外は実施例１～２１と同様にして、比較例１，２，５の液体洗浄剤を得た。（Ａ）成分に代えて（Ａ’）成分を用いたこと以外は実施例１～２１と同様にして、比較例３，４，６，７の液体洗浄剤を得た。

得られた各例の液体洗浄剤の組成（配合成分、含有量（質量％））を表１～４に示す。

尚、特に断りがない限り質量％は純分を示す。

表中、空欄の配合成分がある場合、その配合成分は配合されていない。

表中、比較例３，４，６，７のＡ／Ｂ比は、（Ａ’）成分と（Ｂ）成分との質量比を示す。

[0088] 実施例１～１６、比較例１～４の各例の液体洗浄剤について、洗浄力、液安定性、すすぎ性を以下のように評価した。

評価結果を、表１～３に示す。

[0089] ＜洗浄力の評価＞

５ｃｍ×５ｃｍにカットした綿布を評価用布とし、油性ボールペン（ＺＥＢＲＡ社製、商品名「Ｃｌｉｐ－ｏｎ－Ｓｌｉｍ油性ボールペン」）のインクを塗り付けて、油性インク汚れが付着したインク汚垢布を作製した。この際、綿布の中央に直径２ｃｍの円となるように油性インクを塗り付けた。

このインク汚垢布を、以下の手順で洗浄した。

各例の液体洗浄剤０．０５ｍＬを、汚垢布に付着させた油性インク汚れが中心となるように前記インク汚垢布に塗布し、３分間放置したのち、下記洗

濯方法によって、水１５Ｌに対して各例の液体洗浄剤６ｍＬを溶解した洗濯液を使用して、洗浄した。

洗浄試験器としてＴｅｒｇ－Ｏ－Ｔｏｍｅｔｅｒ（ＵＮＩＴＥＤ　ＳＴＡＴＥＳ　ＴＥＳＴＩＮＧ社製）を用いた。各例の液体洗浄剤を塗布し３分間放置した後の上記インク汚垢布１０枚と、前記洗濯液とを洗浄試験器に入れ、浴比３０倍に合わせて、１２０ｒｐｍ、１５℃で１０分間洗浄した。次に、二槽式洗濯機（三菱電機社製、品番：ＣＷ－Ｃ３０Ａ１－Ｈ１）に移し、１分間脱水後、水道水（１５℃、４°ＤＨ）３０Ｌ中で３分間濯ぎ、風乾した。

インク汚れを付けなかった評価用布、洗浄前のインク汚垢布及び洗浄後のインク汚垢布について、それぞれ反射率を日本電色社製の色差計（製品名：ＳＥ２００型）で測定し、洗浄率（％）を以下の式で算出した。インク汚垢布１０枚について洗浄率（％）を算出し、その平均値を用いて、インク汚れに対する洗浄力を評価した。

洗浄率（％）＝１００×（洗浄前のインク汚垢布のＫ／Ｓ－洗浄後のインク汚垢布のＫ／Ｓ）／（洗浄前のインク汚垢布のＫ／Ｓ－評価用布のＫ／Ｓ）×１００。

ただし、Ｋ／Ｓは式：（１－Ｒ／１００）^{2}／（２Ｒ／１００）で求められる値であり、Ｒは、評価用布、洗浄前のインク汚垢布または洗浄後のインク汚垢布の反射率（％）である。

洗浄率３０％以上を合格とした。

[0090] ＜液安定性の評価＞

透明のガラス瓶（広口規格びん、ＰＳ－ＮＯ．１１）に、各例の液体洗浄剤１００ｍＬを充填し、蓋を閉めて密封した。この状態で５℃又は２５℃の恒温槽内に７日間静置して保存した。

かかる保存の後、液の外観を目視で観察し、下記評価基準に従って、液体洗浄剤の液安定性を評価した。

（評価基準）

○：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められず、液の流動性がある。

△：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められるが、ガラス瓶を軽く振ると、その沈殿物質は消失（溶解）する。

×：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められ、ガラス瓶を軽く振ってもその沈殿物質は消失しない、又は、液体洗浄剤の製造直後にゲル化もしくは白濁を生じる。

かかる評価結果を、表１～３の液安定性（２５℃）、液安定性（５℃）の欄にそれぞれ示す。

[0091] ＜すすぎ性の評価＞

各衣料用液体洗浄剤０．３ｇを、２５℃の３°硬水９００ｍＬに溶解して洗浄液を調製した。この洗浄液２０ｍＬを１００ｍＬ容量のエプトン管に入れ、２０秒で２０回震とうして泡立てた後、３分静置した。その後の泡の高さ（泡と洗浄液との境界から、泡の上端面までの長さ）を測定した。測定した泡の高さ（単位：ｍｍ）を表中に示す。

すすぎ性の評価として、以下のインク汚れ洗浄力、再汚染防止効果について評価した。なお、すすぎ性の評価は、（Ａ）成分の有無、（Ｃ）成分の有無、（Ｂ）成分（Ｂ－９）の量についての効果を確認するために、実施例３、１５、１６、比較例１についてのみ行った。

［インク汚れ洗浄力］

（繰り返し洗濯処理によってソイルリリース効果を加味した洗浄力）

全自動電気洗濯機（ＡＷ－８０ＶＣ、株式会社東芝製）に、綿布を投入し、浴比２０倍に合わせた。そこに、各例の液体洗浄剤１２ｇを添加し、標準コースにて洗浄、すすぎ、脱水を順次行う洗濯操作を行った。洗浄時間、すすぎ、脱水、水量（３６Ｌに設定）に関しては、一切調整せず、洗濯機の標準設定を使用した。用いた水道水の温度は、１５℃であった。この事前の洗浄操作を２回又は５回繰り返した。２回又は５回の事前洗浄を終えた後、綿布を平干しにて一晩乾燥させ、乾燥後の綿布を５×５ｃｍにカットしたものを評価用綿布とした。

評価用布に、油性ボールペン（ＺＥＢＲＡ社製、商品名「Ｃｌｉｐ－ｏｎ－Ｓｌｉｍ油性ボールペン」）のインクを塗り付けて、油性インク汚れが付着したインク汚垢布を作製した。この際、綿布の中央に直径２ｃｍの円となるように油性インクを塗り付けた。

このインク汚垢布を、以下の手順で洗浄した。

各例の液体洗浄剤０．０５ｍＬを、汚垢布に付着させた油性インク汚れが中心となるように前記インク汚垢布に塗布し、３分間放置したのち、下記洗濯方法によって、水１５Ｌに対して各例の液体洗浄剤６ｍＬを溶解した洗濯液を使用して、洗浄した。

洗浄試験器としてＴｅｒｇ－Ｏ－Ｔｏｍｅｔｅｒ（ＵＮＩＴＥＤ　ＳＴＡＴＥＳ　ＴＥＳＴＩＮＧ社製）を用いた。各例の液体洗浄剤を塗布して３分間放置した後の上記インク汚垢布１０枚と、前記洗濯液とを洗浄試験器に入れ、浴比３０倍に合わせて、１２０ｒｐｍ、１５℃で１０分間洗浄した。次に、二槽式洗濯機（三菱電機社製、品番：ＣＷ－Ｃ３０Ａ１－Ｈ１）に移し、１分間脱水後、水道水（１５℃、４°ＤＨ）３０Ｌ中で３分間濯ぎ、風乾した。

インク汚れを付けなかった評価用布、洗浄前のインク汚垢布及び洗浄後のインク汚垢布について、それぞれ反射率を日本電色社製の色差計（製品名：ＳＥ２００型）で測定し、洗浄率（％）を以下の式で算出した。インク汚垢布１０枚について洗浄率（％）を算出し、その平均値を用いて、下記基準に基づいてインク汚れに対する洗浄力を評価した。

洗浄率（％）＝１００×（洗浄前のインク汚垢布のＫ／Ｓ－洗浄後のインク汚垢布のＫ／Ｓ）／（洗浄前のインク汚垢布のＫ／Ｓ－評価用布のＫ／Ｓ）×１００。

ただし、Ｋ／Ｓは式：（１－Ｒ／１００）^{2}／（２Ｒ／１００）で求められる値であり、Ｒは、評価用布、洗浄前のインク汚垢布または洗浄後のインク汚垢布の反射率（％）である。

［再汚染防止効果の評価］

各例の液体洗浄剤を用いて、以下に示す洗浄工程、すすぎ工程、乾燥工程をこの順序で３回繰り返す洗濯処理を行った。

洗浄工程：被洗物として、下記の綿布、ポリエステル（ＰＥ）布、湿式人工汚染布及び肌シャツを用いた。

綿布：再汚染判定布として綿メリヤス（谷頭商店製）５ｃｍ×５ｃｍを５枚。

ポリエステル（ＰＥ）布：再汚染判定布としてポリエステルトロピカル（谷頭商店製）５ｃｍ×５ｃｍを５枚。

湿式人工汚染布：財団法人洗濯科学協会製の汚染布（オレイン酸２８．３％、トリオレイン１５．６％、コレステロールオレート１２．２％、流動パラフィン２．５％、スクアレン２．５％、コレステロール１．６％、ゼラチン７．０％、泥２９．８％、カーボンブラック０．５％（質量比）の組成の汚れが付着した布）を２０枚。

肌シャツ：肌シャツ（ＬＬサイズ、ＤＶＤ社製）を細かく（３ｃｍ×３ｃｍ程度）裁断したもの。

Ｔｅｒｇ－ｏ－ｔｏｍｅｔｅｒ（ＵＮＩＴＥＤ　ＳＴＡＴＥＳ　ＴＥＳＴＩＮＧ社製）内に、２５℃の３°ＤＨ硬水９００ｍＬを入れ、ここに液体洗浄剤０．６ｇを加え、次いで、前記被洗物を入れた。その後、３°ＤＨ硬水を加えて浴比を２０倍に調整し、１２０ｒｐｍ、２５℃で１０分間洗浄した。

すすぎ工程：

洗浄後の被洗物を、１分間脱水した後、２５℃の３°ＤＨ硬水９００ｍＬを入れ、１２０ｒｐｍ、２５℃で３分間すすいだ。この操作（脱水、すすぎ）を２回繰り返した。２回目には、２５℃の３°ＤＨ硬水９００ｍＬに、所定量の柔軟剤を添加してすすぎを行った。柔軟剤には、部屋干しソフラン（ライオン株式会社製）を用いた。

乾燥工程：

すすいだ被洗物を１分間脱水した後、再汚染判定布（綿布、ＰＥ布）のみを取り出し、濾紙に挟み、アイロンで乾燥した。

反射率計（分光式色差計ＳＥ２０００、日本電色工業株式会社製）を用い、洗濯処理前後の再汚染判定布の反射率（Ｚ値）を測定し、下式よりΔＺを求めた。

ΔＺ＝（洗濯処理前のＺ値）－（洗濯処理後のＺ値）

綿布、ＰＥ布のそれぞれの再汚染判定布におけるΔＺについて、５枚の平均値を求めた。そして、この平均値を指標とした下記判定基準に従い、液体洗浄剤による綿布、ＰＥ布への再汚染防止効果を評価した。下記判定基準において、◎及び○を合格とした。評価結果を表１～３に示す。

＜綿布における判定基準＞

◎：△Ｚが５未満。

○：△Ｚが５以上７未満。

△：△Ｚが７以上９未満。

×：△Ｚが９以上。

＜ＰＥ布における判定基準＞

◎：△Ｚが３未満。

○：△Ｚが３以上４未満。

△：△Ｚが４以上５未満。

×：△Ｚが５以上。

[0092]

[表1]

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
組成(質量%)	(A)成分	A-1	1							
		A-2		1						
		A-3			1	1	1		0.5	2
		A-4						1		
	(B)成分	B-1	30	30	30	30		30	30	30
		B-2					30			
		B-3								
		B-4	5	5	5	5	5	5	5	5
		B-5								
		B-6	10	10	10	10	10	10	10	10
		B-7								
		B-8	5	5	5	5	5	5	5	5
		B-9	2	2	2	2	2	2	2	2
		B-10								
		B-11								
	(C)成分	HP20								
	任意成分	Coronase48L								
		Alcalase2.5L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		MEA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		ソルフィット				5				
		ブチルカルビトール								
		PEG1000								
		PG								
		エタノール	6	6	6	1	6	6	6	6
		安息香酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		塩化カルシウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		乳酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		色素	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
		水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100
	A/B 比		0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.010	0.038
評価	洗浄力 (%)		32	38	50	60	50	59	33	62
	液安定性	25℃	○	○	○	○	○	○	○	○
		5℃	○	○	○	○	○	△	○	△
	すすぎ性評価				5					
	インク汚れ洗浄力(%)	繰り返し法			49					
	再汚染防止効果	綿布 ⊿Z			2.5					
		判定			◎					
		PE布 ⊿Z			1					
		判定			◎					

[0093]

[表2]

			実施例							
			9	10	11	12	13	14	15	16
組成(質量%)	(A)成分	A-1								
		A-2								
		A-3	1	1	1	1	1	3	1	1
		A-4								
	(B)成分	B-1			25	30	35	30	30	30
		B-2								
		B-3		12						
		B-4	15	5	5	5	3	5	5	5
		B-5		7						
		B-6			15	10		10	10	10
		B-7		30						
		B-8	5		10	5	3	5	5	5
		B-9	1	4	2	2	1	2	2	0.5
		B-10				2		2		
		B-11					1			
	(C)成分	HP20							1.5	
	任意成分	Coronase48L	0.5							
		Alcalase2.5L		0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
		MEA	0.5	6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		ソルフィット								
		ブチルカルビトール		10						
		PEG1000	3				4			
		PG		9						
		エタノール	3	6	6	6	6	8	6	6
		安息香酸ナトリウム	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		塩化カルシウム	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		乳酸ナトリウム	0.5		0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
		香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		色素	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
		水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100
	A/B 比		0.048	0.017	0.018	0.019	0.023	0.056	0.019	0.02
評価	洗浄力 (%)		31	35	42	44	42	68	50	50
	液安定性	25℃	○	○	○	○	○	△	○	○
		5℃	○	○	△	○	○	△	○	○
	すすぎ性評価								5	17
	インク汚れ洗浄力(%)	繰り返し法							71	49
	再汚染防止効果	綿布 ⊿Z							2.5	4
		判定							◎	◎
		PE布 ⊿Z							1	3
		判定							◎	○

[0094]

[表3]

			比較例			
			1	2	3	4
組成(質量%)	(A)成分	A-1				
		A-2				
		A-3				
		A-4				
	(A')成分	A'-1			1	
		A'-2				1
	(B)成分	B-1	30		30	30
		B-2				
		B-3				
		B-4	5	15	5	5
		B-5				
		B-6	10		10	10
		B-7				
		B-8	5	5	5	5
		B-9	2	1	2	2
		B-10				
		B-11				
	(C)成分	HP20				
	任意成分	Coronase48L		0.5		
		Alcalase2.5L	0.5		0.5	0.5
		MEA	0.5	0.5	0.5	0.5
		BHT	0.05	0.05	0.05	0.05
		ソルフィット				
		ブチルカルビトール				
		PEG1000		3		
		PG				
		エタノール	6	3	6	6
		安息香酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5
		塩化カルシウム	0.01	0.01	0.01	0.01
		乳酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5
		香料	0.5	0.5	0.5	0.5
		色素	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
		水	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計		100	100	100	100
	A/B 比		0	0	0.019	0.019
評価	洗浄力 (%)		19	11	24	29
	液安定性	25℃	○	○	○	△
		5℃	○	○	△	×
	すすぎ性評価		18			
	インク汚れ洗浄力(%)	繰り返し法	13			
	再汚染防止効果	綿布 ⊿Z	2.5			
		判定	◎			
		PE布 ⊿Z	1			
		判定	◎			

[0095] 実施例１７～２１、比較例５～７の各例の液体洗浄剤について、抑泡性を

以下のように評価した。評価結果を、表４に示す。

＜抑泡性の評価＞

１００ｍＬのエプトン管に上記各例の液体洗浄剤の水溶液（濃度：０．１質量％）を２０ｍＬ入れて、これを２０秒で２０回震とうして泡立てた。３分間静置後、直ちに泡の高さ（泡と上記水溶液との境界から、泡の上端までの長さ）を測定した。測定した泡の高さ（単位：ｍｍ）を表中に示す。

[0096]

[表4]

			実施例						比較例		
			17	18	19	20	21	5	6	7
組成（質量%）	(A)成分	A-1	1							
		A-2		1						
		A-3			1					
		A-4				1	1			
	(A')成分	A'-1							1	
		A'-2								1
	(B)成分	B-1	7	7	7	7		7	7	7
		B-4					7			
		MEA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		エタノール	8	8	8	8	8	8	8	8
		安息香酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		色素	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
		水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100
	A/B 比		0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0	0.143	0.143
評価	抑泡性 (mm)		61	56	50	40	44	100	80	72

[0097] 表１～３に示す結果から、本発明を適用した実施例１～１６の液体洗浄剤は、油性汚れに対する洗浄力により優れることが確認できた。さらに、液安

定性に優れることが確認できた。表４に示す結果から、本発明を適用した実施例１７～２１の液体洗浄剤は、抑泡性に優れることが確認できた。

一方、（Ａ）成分を含まない液体洗浄剤（比較例１，２）、（Ａ）成分に代えて（Ａ’）成分を含む液体洗浄剤（比較例３，４）は、油性汚れに対する洗浄力が充分でなかった。（Ａ）成分に代えて（Ａ’－２）成分を含む液体洗浄剤（比較例４）は、低温における液安定性が充分でなかった。（Ａ）成分を含まない液体洗浄剤（比較例５）、（Ａ）成分に代えて（Ａ’）成分を含む液体洗浄剤（比較例６，７）は、抑泡性が充分でなかった。

以上の結果から、本発明を適用した液体洗浄剤は、油性汚れに対する洗浄力により優れることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の液体洗浄剤は、油性汚れに対する洗浄力により優れる。

請求の範囲

[請求項1] ３価アルコールのプロピレンオキシド付加物（Ａ）と、界面活性剤（Ｂ）を含有する液体洗浄剤。

[請求項2] 前記（Ａ）成分／前記（Ｂ）成分で表される質量比が０．０１～０．１５である、請求項１に記載の液体洗浄剤。

[請求項3] さらに、ポリアルキレンアミンのアルキレンオキシド付加体（Ｃ）を含有する、請求項１または２に記載の液体洗浄剤。

[請求項4] 前記（Ｂ）成分が、非石鹸系界面活性剤、及び高級脂肪酸又は、その塩である、請求項１～３のいずれか一項に記載の液体洗浄剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/082096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D1/72(2006.01)i, *C11D3/20*(2006.01)i, *C11D3/30*(2006.01)i, *C11D17/08*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D1/72, C11D3/20, C11D3/30, C11D17/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII) & keyword: SENJOZAI, ARUKIREN OKISHIDO FUKA (in Japanese) and related terms

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-20795 A (Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.), 23 January 1996 (23.01.1996), claims; paragraphs [0001] to [0024]; examples 9 to 11, 13 (Family: none)	1-2,4 3-4
X Y	JP 2007-131687 A (Sunstar Inc.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraphs [0001] to [0027]; example 19 (Family: none)	1-2,4 3-4
X Y	JP 62-106999 A (Kao Corp.), 18 May 1987 (18.05.1987), claims; page 3, upper right column, line 9 to page 5; example 1; composition no.3 (Family: none)	1-2 3-4

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 November 2016 (18.11.16)	29 November 2016 (29.11.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/082096

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-123195 A (Kao Corp.), 10 May 1990 (10.05.1990), claims; page 5, upper left column, line 11 to page 7; example 1; composition no.5 & US 5230835 A1 claims; column 8, line 15 to column 12; example 1 & EP 353735 A2 & DE 68925390 D & ES 2084591 T & HK 108096 A	1-2 3-4
X Y	JP 2-43294 A (Kao Corp.), 13 February 1990 (13.02.1990), claims; page 4, lower left column, line 9 to page 7; example 1; composition no.2 & US 5230835 A1 claims; column 8, line 15 to column 12; example 1 & EP 353735 A2 & DE 68925390 D & ES 2084591 T & HK 108096 A	1-2 3-4
Y	JP 2006-241372 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; paragraphs [0002], [0104], [0144]; examples (Family: none)	3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８２０９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11D1/72(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i, C11D3/30(2006.01)i, C11D17/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11D1/72, C11D3/20, C11D3/30, C11D17/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）＆キーワード：洗浄剤,アルキレンオキシド付加及びそれに類する用語

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 8-20795 A（ミヨシ油脂株式会社） 1996.01.23, 特許請求の範囲,段落[0001]-[0024],実施例 9-11,13 (ファミリーなし)	1-2,4 3-4
X Y	JP 2007-131687 A（サンスター株式会社） 2007.05.31, 特許請求の範囲,段落[0001]-[0027],実施例 19 等 (ファミリーなし)	1-2,4 3-4
X	JP 62-106999 A（花王株式会社）	1-2

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１８．１１．２０１６	２９．１１．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　６１１９
古妻　泰一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	1987.05.18, 特許請求の範囲,第3頁右上欄第9行-第5頁,実施例1,組成物番号3 (ファミリーなし)	3-4
X	JP 2-123195 A (花王株式会社)	1-2
Y	1990.05.10, 特許請求の範囲,第5頁左上欄第11行-第7頁,実施例1,組成物番号5 & US 5230835 A1 特許請求の範囲,第8欄第15行-第12欄,実施例1 & EP 353735 A2 & DE 68925390 D & ES 2084591 T & HK 108096 A	3-4
X	JP 2-43294 A (花王株式会社)	1-2
Y	1990.02.13, 特許請求の範囲,第4頁左下欄第9行-第7頁,実施例1,組成物番号2 & US 5230835 A1 特許請求の範囲,第8欄第15行-第12欄,実施例1 & EP 353735 A2 & DE 68925390 D & ES 2084591 T & HK 108096 A	3-4
Y	JP 2006-241372 A (株式会社日本触媒) 2006.09.14, 特許請求の範囲,段落[0002],[0104],[0144],実施例等 (ファミリーなし)	3