

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-149165

(P2012-149165A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 1 1 D 7/54 (2006.01)</b>	C 1 1 D 7/54	4 H 0 0 3
<b>C 1 1 D 3/50 (2006.01)</b>	C 1 1 D 3/50	
<b>C 1 1 D 7/26 (2006.01)</b>	C 1 1 D 7/26	
<b>D 0 6 L 3/02 (2006.01)</b>	D 0 6 L 3/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2011-8700 (P2011-8700)	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所 1 丁目 3 番 7 号
(22) 出願日	平成23年1月19日 (2011.1.19)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漂白性組成物及びこれを用いた洗濯方法

(57) 【要約】

【課題】繊維製品に対し、優れた残香性で賦香できる漂白性組成物及びこれを用いた洗濯方法を提供する。

【解決手段】(A)成分：過酸化水素又は水中で過酸化水素を発生する過酸化物と、(B)成分： $Ca^{2+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が5.5以上、 $Fe^{3+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が10以上、かつ $Cu^{2+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が10以上のキレート剤と、(C)成分：1-オクタノール/水分配係数Pの常用対数 $\log P$ が3.8未満の香料成分とを含有し、脂肪酸トリグリセライド2~200 $\mu g/cm^3$ を含有する水に分散して用いることよくなる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 成分：過酸化水素又は水中で過酸化水素を発生する過酸化物と、

(B) 成分： $\text{Ca}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 5.5 以上、 $\text{Fe}^{3+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上、かつ  $\text{Cu}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上のキレート剤と、

(C) 成分：1 - オクタノール / 水分配係数  $P$  の常用対数  $\log P$  が 3.8 未満の香料成分とを含有し、

脂肪酸トリグリセライド  $2 \sim 200 \mu\text{g} / \text{cm}^3$  を含有する水に分散して用いることを特徴とする漂白性組成物。

10

## 【請求項 2】

前記 (C) 成分は、2 - イソブチル - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルヒドロピラン、ベンゾフェノン、2, 4 - ジメチル - 4, 4 a, 5, 9 b - テトラヒドリンデノ [1, 2 d] - 1, 3 - ジオキシンから選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の漂白性組成物。

## 【請求項 3】

脂肪酸トリグリセライド  $2 \sim 200 \mu\text{g} / \text{cm}^3$  を含有する水に、下記 (A) ~ (C) 成分を含有する漂白性組成物を分散させた洗濯液を用いて、繊維製品を処理する第一の処理を有することを特徴とする洗濯方法。

(A) 成分：過酸化水素又は水中で過酸化水素を発生する過酸化物

20

(B) 成分： $\text{Ca}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 5.5 以上、 $\text{Fe}^{3+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上、かつ  $\text{Cu}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上のキレート剤

(C) 成分：1 - オクタノール / 水分配係数  $P$  の常用対数  $\log P$  が 3.8 未満の香料成分

## 【請求項 4】

前記第一の処理の後、あらたに脂肪酸トリグリセライド  $2 \sim 200 \mu\text{g} / \text{cm}^3$  を含有する水ですぐ第二の処理を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の洗濯方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、漂白性組成物及びこれを用いた洗濯方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、衣類等の繊維製品の洗浄処理や漂白処理に、漂白効果を有する物質（漂白成分）を配合した漂白性組成物（漂白洗浄剤組成物、漂白剤組成物等）が用いられている。かかる用途において、漂白成分としては、過酸化水素、水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物等の過酸化水素系化合物が用いられている。漂白性組成物は、酸化反応によって、漂白効果のほか、殺菌、除菌等の効果も奏するとされている。

## 【0003】

40

繊維製品の洗浄処理や漂白処理に用いられる漂白性組成物に香料を配合し、香りを付与（賦香）した漂白性組成物が知られている。

近年では、これらの組成物自体の賦香だけでなく、洗濯等により繊維製品を処理した後、該繊維製品に残る香りについての関心が高まっている。特に、洗濯後の香りは清潔感を想起させる上で重要な因子である。このため、繊維製品に付与された香りを持続（残香性）させることが望まれており、このような要求に対して種々の提案がなされている。

## 【0004】

従来、過酸化水素、キレート剤、香料を含有する液体漂白剤組成物が提案されている（例えば、特許文献 1）。特許文献 1 の発明によれば、配合された香料の香気劣化の防止が図られている。

50

また、過酸化水素と、特定の漂白活性化剤と、 $\log P$ が3.8以上の香料と、酵素と、界面活性剤とを配合した漂白洗浄剤組成物が提案されている（例えば、特許文献2）。特許文献2の発明によれば、香気安定性に優れ、酵素臭をマスキングし、使用開始から衣類が乾燥するまで良好な香りを持続できる。

あるいは、過酸化水素と、非イオン性界面活性剤と、カルシウムキレート定数が4以上のキレート剤と、過酸化水素に対して不安定な香料を含有する組成物を、含金属顔料が含まれている熱可塑性樹脂からなり、かつコーティングされていない単層構造の容器に入れてなる容器入り液体漂白剤が提案されている（例えば、特許文献3）。特許文献3の発明によれば、過酸化水素に不安定な香気化合物を液体酸素系漂白剤に配合しても、貯蔵中の香気の変化を抑制できる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-338997号公報

【特許文献2】特開2000-230197号公報

【特許文献3】特開平10-130698号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～3の技術は、保管中における香料の香気劣化の防止が図られているものの、洗濯後の繊維製品の残香性を未だ満足できるものではなかった。加えて、漂白性組成物中の香料の含有量を単に増やしても、香料の増量に応じた香気の向上が得られにくかった。特に、 $\log P$ 3.8未満の香料成分は、繊維製品に残存しにくいという問題があった。

20

そこで、本発明は、繊維製品に対し、優れた残香性で賦香できる漂白性組成物及びこれを用いた洗濯方法を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

近年、環境意識と節約志向の高まりに伴い、洗濯に風呂の残り湯を洗濯水として用いることが多くなっている。この風呂の残り湯には、污垢や様々な微生物が存在する。このような風呂の残り湯を洗濯水に用いると、污垢や微生物が衣料に付着して独特の臭気を発生したり、洗濯物を干している間に衣料に付着した微生物が増殖して臭気を発生するという問題がある。

30

本発明者らは、鋭意検討した結果、風呂の残り湯のように、脂肪酸トリグリセライドを含有する水を洗濯水とすることで、洗濯後の繊維製品に対し、優れた残香性で賦香できることを見出し、本件発明に至った。

【0008】

即ち、本発明の漂白性組成物は、(A)成分：過酸化水素又は水中で過酸化水素を発生する過酸化物と、(B)成分： $\text{Ca}^{2+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が5.5以上、 $\text{Fe}^{3+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が10以上、かつ $\text{Cu}^{2+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が10以上のキレート剤と、(C)成分：1-オクタノール/水分係数Pの常用対数 $\log P$ が3.8未満の香料成分とを含有し、脂肪酸トリグリセライド2～200 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ を含有する水に分散して用いることを特徴とする。

40

前記(C)成分は、2-イソブチル-4-ヒドロキシ-4-メチルピロリドン、ベンゾフェノン、2,4-ジメチル-4,4a,5,9b-テトラヒドリンデノ[1,2d]-1,3-ジオキシンから選択される1種以上であることが好ましい。

【0009】

本発明の洗濯方法は、脂肪酸トリグリセライド2～200 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ を含有する水に、下記(A)～(C)成分を含有する漂白性組成物を分散させた洗濯液を用いて、繊維製品を処理する第一の処理を有することを特徴とする。

50

(A) 成分：過酸化水素又は水中で過酸化水素を発生する過酸化物

(B) 成分： $\text{Ca}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 5.5 以上、 $\text{Fe}^{3+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上、かつ  $\text{Cu}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上のキレート剤

(C) 成分：1 - オクタノール / 水分配係数 P の常用対数  $\log P$  が 3.8 未満の香料成分

前記第一の処理の後、あらたに脂肪酸トリグリセライド  $2 \sim 200 \mu\text{g} / \text{cm}^3$  を含有する水ですすぐ第二の処理を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、繊維製品に対し、優れた残香性で賦香できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(漂白性組成物)

本発明の漂白性組成物は、(A) 成分：過酸化水素又は水中で過酸化水素を発生する過酸化物と、(B) 成分： $\text{Ca}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 5.5 以上、 $\text{Fe}^{3+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上、かつ  $\text{Cu}^{2+}$  に対するキレート安定度定数の対数値が 10 以上のキレート剤と、(C) 成分：1 - オクタノール / 水分配係数 P の常用対数  $\log P$  が 3.8 未満の香料成分とを含有するものである。

漂白性組成物とは、漂白洗浄剤組成物と漂白剤組成物を包含するものである。漂白剤組成物とは、主に処理の対象となる繊維製品(被洗濯物)の漂白を目的とし、漂白力を重視した組成物であり、漂白洗浄剤組成物とは、主に被洗濯物の洗浄を目的とし、漂白剤組成物よりは漂白力は劣るが、洗浄力を重視した組成物である。

【0012】

なお、本稿において、洗濯水とは、被洗濯物の洗浄に用いられる水(洗浄水)又はすすぎに用いられる水(すすぎ水)であって、漂白性組成物が分散されていない水を意味する。また、洗濯液とは、洗濯水に漂白性組成物を分散したものを意味する。

【0013】

漂白剤組成物の剤形は、特に限定されず、例えば、粉粒状、タブレット、ブリケット、シート、バー等の固体であってもよいし、液体であってもよい。

漂白剤組成物を粉粒物とする場合、粉粒物の平均粒子径は、例えば、 $200 \sim 1500 \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $250 \sim 1000 \mu\text{m}$  であることがより好ましい。平均粒子径が  $200 \mu\text{m}$  以上であれば、使用時の粉立ちが抑制される。一方、 $1500 \mu\text{m}$  以下であれば、水への溶解性が向上する。

本稿における平均粒子径は、下記測定方法により求められる値である。

【0014】

まず、測定対象物(サンプル)について、目開き  $1680 \mu\text{m}$ 、 $1410 \mu\text{m}$ 、 $1190 \mu\text{m}$ 、 $1000 \mu\text{m}$ 、 $710 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $350 \mu\text{m}$ 、 $250 \mu\text{m}$ 、 $149 \mu\text{m}$  の 9 段の篩と受け皿を用いて分級操作を行う。分級操作は、まず受け皿の上方に該 9 段の篩を、上に向かって目開きが次第に大きくなるように積み重ね、最上部の目開き  $1680 \mu\text{m}$  の篩の上から  $100 \text{g} / \text{回}$  のサンプルを入れる。次いで、蓋をしてロータップ型ふるい振盪機(飯田製作所社製、タッピング： $156 \text{回} / \text{分}$ 、ローリング： $290 \text{回} / \text{分}$ )に取り付け、 $10 \text{分}$ 間振動させた後、それぞれの篩及び受け皿上に残留したサンプルを篩目ごとに回収して、サンプルの質量を測定する。

受け皿と各篩との質量頻度を積算していき、積算の質量頻度が、50%以上となる最初の篩の目開きを  $a \mu\text{m}$  とし、 $a \mu\text{m}$  よりも一段大きい篩の目開きを  $b \mu\text{m}$  とし、受け皿から  $a \mu\text{m}$  の篩までの質量頻度の積算を  $c\%$ 、また、 $a \mu\text{m}$  の篩上の質量頻度を  $d\%$  として、下記数式(I)により平均粒子径(質量 50%)を求める。

【0015】

10

20

30

40

【数 1】

平均粒子径 (50質量 %粒径)

$$= 10^{[50 - \{c - d / (\log b - \log a) \times \log b\}] / \{d / (\log b - \log a)\}}$$

…(I)

10

【0016】

&lt;(A)成分&gt;

(A)成分は、過酸化水素又は水中で過酸化水素を発生する過酸化物である。

水中で過酸化水素を発生する過酸化物(以下、単に過酸化物ということがある)としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム一水和物、過ホウ酸ナトリウム四水和物等の無機過酸化物が挙げられ、中でも、使用時の溶解性や貯蔵時の安定性の点から、過炭酸ナトリウムが好ましい。これらは、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

漂白性組成物が固体である場合、(A)成分としては、過酸化物が用いられる。このとき、漂白性組成物には、過酸化物をそのまま配合してもよく、貯蔵時の安定性等を改善するため、過酸化物の粒子に被覆が施された被覆粒子(例えば、被覆過炭酸ナトリウム粒子)を配合してもよい。

漂白性組成物が液体である場合、(A)成分としては、過酸化水素、過酸化物のいずれであつてもよい。

20

【0017】

前記被覆粒子としては、公知のものが利用できる。例えば、被覆過炭酸ナトリウム粒子としては、ケイ酸及び/又はケイ酸塩とホウ酸及び/又はホウ酸塩とで被覆されたものや、LAS等の界面活性剤と無機化合物とを組み合わせ被覆されたものが好ましい。例えば、特許第2918991号公報に記載されているように、ケイ酸及び/又はケイ酸アルカリ金属塩水溶液とホウ酸及び/又はホウ酸アルカリ金属塩水溶液等を噴霧して被覆したものや、特許第2871298号公報の芳香族炭化水素スルホン酸及び/又は平均粒径が10~500µmである珪酸アルカリ塩、炭酸塩、重炭酸塩及び硫酸塩で被覆したもの、パラフィンやワックス等の水不溶性有機化合物で被覆したもの等が挙げられる。非危険物化のために、炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等、種々の無機物等と粉体ブレンドして用いてもよい。

30

さらに、当該漂白性組成物が、界面活性剤の配合等により水分が多い組成物となっている場合には、過炭酸ナトリウムにケイ酸及びホウ酸ナトリウムでコーティングした被覆過酸化物、芳香族炭化水素スルホン酸及び珪酸アルカリ塩、炭酸塩、重炭酸塩及び硫酸塩で被覆したものをを用いるのがより好ましい。

被覆過炭酸ナトリウム粒子としては、特開昭59-196399号公報、USP4526698号(何れも過炭酸ナトリウムをホウ酸塩で被覆)、特開平4-31498号公報、特開平6-40709号公報、特開平7-118003号公報、特許第2871298号公報に掲載されている方法により製造されたものが挙げられる。

40

【0018】

(A)成分を粒子(過酸化物粒子又は被覆粒子)として漂白性組成物に配合する場合、該粒子の平均粒子径は200~1000µmが好ましく、500~1000µmがより好ましい。また、溶解性及び安定性の向上のため、粒径125µm未満の粒子及び1400µmを超える粒子は、(A)成分中、10質量%以下であることが好ましい。

【0019】

漂白性組成物中の(A)成分の含有量は、特に限定されないが、液体の漂白性組成物の

50

場合、例えば、0.1～10質量%が好ましく、0.5～6質量%がより好ましく、1～6質量%がさらに好ましい。上記下限値未満であると、所望する漂白効果が得られないおそれがあり、上記上限値超であると、保存安定性が不十分になるおそれがある。粉粒状の漂白性組成物の場合、例えば、1～90質量%が好ましく、3～60質量%がより好ましい。上記下限値未満であると、所望する漂白効果が得られないおそれがあり、上記上限値超であると、他の成分との配合バランスがとりにくくなる。

#### 【0020】

<(B)成分>

(B)成分は、 $\text{Ca}^{2+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が5.5以上、 $\text{Fe}^{3+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が10以上、かつ $\text{Cu}^{2+}$ に対するキレート安定度定数の対数値が10以上のキレート剤である。

液体の漂白性組成物は、(B)成分を含有することで、(A)成分の分解を抑制すると共に、被洗濯物に対し、洗濯水中の脂肪酸トリグリセライドの吸着力を高めることができる。この結果、脂肪酸トリグリセライドを介して、被洗濯物への(C)成分の付着が促進される。

一般に、洗濯液中では、被洗濯物や洗濯槽から脱離した汚れに含まれるアニオン性物質(主に脂肪酸)と、洗濯水中の多価金属塩とが水不溶性塩を形成する。脂肪酸トリグリセライド((C)成分との混合体を含む)は、被洗濯物への吸着において、前記の水不溶性塩と競争関係にある。洗濯液中に(B)成分が存在することで、洗濯液中の多価金属を捕捉して前記の水不溶性塩の形成を抑制する。この結果、被洗濯物への脂肪酸トリグリセライド((C)成分との混合体を含む)の吸着を促進できる。

そして、脂肪酸トリグリセライドとの親和性が高い(C)成分が、脂肪酸トリグリセライドとの混合体として被洗濯物に吸着する、あるいは、(C)成分が脂肪酸トリグリセライドを介して被洗濯物に付着することで、(C)成分の残香性を高められる。

#### 【0021】

(B)成分の $\text{Ca}^{2+}$ に対する $\log K$ 値は、5.5以上であり、より好ましくは6.5以上である。 $\text{Ca}^{2+}$ に対する $\log K$ 値が5.5未満であると、洗濯液中のカルシウムイオンを十分に捕捉できず、(C)成分の残香性が不十分になる。なお、 $\log K$ の上限値は特に制限されるものではないが、15以下が好ましい。

#### 【0022】

(B)成分は、 $\text{Fe}^{3+}$ に対する $\log K$ 値が10以上のものであり、より好ましくは12以上のものである。過酸化水素を含む漂白性組成物中に微量の鉄イオンが存在すると、共存する(A)成分の安定性が低下して漂白効果が低下する。加えて、液体の漂白性組成物を保存した際、濁りや着色を生じる懸念がある。 $\text{Fe}^{3+}$ に対する $\log K$ 値が10未満であると、鉄イオンを十分に捕捉することができず、漂白効果が低下する。加えて、 $\text{Fe}^{3+}$ に対する $\log K$ 値が10未満であると、洗濯液中の鉄イオンを十分に捕捉できず、(C)成分の残香性が不十分になる。なお、 $\text{Fe}^{3+}$ に対する $\log K$ の上限値は特に制限されないが、30以下が好ましい。

#### 【0023】

(B)成分は、 $\text{Cu}^{2+}$ に対する $\log K$ 値が10以上のものであり、より好ましくは12以上のものである。過酸化水素を含む組成物中に微量の銅イオンが存在すると、共存する(A)成分の安定性が低下して漂白効果が低下する。加えて、液体の漂白性組成物を保存した際、濁りや着色を生じる懸念がある。

$\text{Cu}^{2+}$ に対する $\log K$ 値が10未満であると、銅イオンを十分に捕捉することができず、漂白効果が低下する。加えて、 $\text{Cu}^{2+}$ に対する $\log K$ 値が10未満であると、洗濯液中のカルシウムイオンを十分に捕捉できず、(C)成分の残香性が不十分になる。なお、 $\text{Cu}^{2+}$ に対する $\log K$ 値の上限値は特に制限されないが、25以下が好ましい。

なお、キレート安定度定数は下記(II)式で求められる。

#### 【0024】

10

20

30

40

50

【数 2】

$$\text{キレート安定度定数} K = \frac{[MZ_A]}{[M] \cdot [Z]^A} \quad \cdots (I I)$$

【0025】

金属イオンとキレート剤の平行反応・・・ $M + AZ \rightleftharpoons MZ_A$

M：金属イオン、Z：キレート剤、MZ：錯塩、A：1個のMと結合するZの数、 $[MZ_A]$ ： $MZ_A$ の濃度 ( $\text{mol} / \text{dm}^3$ )、 $[M]$ ：Mの濃度 ( $\text{mol} / \text{dm}^3$ )、 $[Z]$ ：Zの濃度 ( $\text{mol} / \text{dm}^3$ )を表す。

10

【0026】

(B)成分としては、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸 (log K値 [ドータイトカタログ 第13版、1964年(株式会社同仁化学研究所及びBRIQUESTカタログ、1994年、ALBRIGHT & WILSONより)； $\text{Ca}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{Cu}^{2+} = 6.5 / 16.2 / 12.5$ 、以下同様に表す。)、ニトリロトリメチレンホスホン酸 (7.9 / 14.6 / 17.7)、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸 (9.4 / 19.6 / 23.2)等の有機ホスホン酸誘導体、メチルグリシン二酢酸 三ナトリウム塩 (7.0 / 16.5 / 13.9)等のアミノカルボン酸類、ニトリロ三酢酸 (6.41 / 15.87 / 12.96)、エチレンジアミン四酢酸 (10.96 / 25.1 / 18.80)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン3酢酸 (8.5 / 19.8 / 17.6)、ジエチレントリアミン5酢酸 (10.74 / 28.6 / 21.53)、トリエチレントトラミン6酢酸 (10.06 / 26.8 / 19.2)等のアミノポリ酢酸類、ジカルボキシメチルグルタミン酸4ナトリウム (11.0 / 20.5 / 17.5)等の有機酸類が挙げられ、中でも有機ホスホン酸誘導体、アミノカルボン酸類が好ましく、有機ホスホン酸誘導体の中でも分子量の小さい1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸がより好ましい。1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸の主な市販品として、BRIQUEST ADPA (ローディアジャパン社製)、キレストPH-210 (キレスト社製)、DEQUEST 2010 (モンサント社製)等が挙げられ、アミノカルボン酸類としては、Trilon M (BASF社製)等が挙げられるが、いずれを使用しても同様の効果が得られる。

20

30

【0027】

漂白性組成物中の(B)成分の含有量は、0.1～5質量%が好ましく、0.3～3質量%がより好ましい。上記範囲内であれば、被洗濯物への脂肪酸トリグリセライドと(C)成分との吸着量が向上し、さらにアニオン性物質由来の水不溶物の付着も抑制され残香性が向上する。また、液体の漂白性組成物の場合、外観も良好であり香気及び漂白成分の安定性も良好となる。

【0028】

<(C)成分>

40

(C)成分は、1-オクタノール/水分配係数Pの常用対数log Pが3.8未満の香料成分である。(C)成分は、特徴ある香気を有するものが多いが、水道水中に投じると、疎水性が低いために、被洗濯物に残存しにくい傾向にある。log P 3.8未満の香料成分において、本発明の効果が発揮される。(C)成分は、log P 1.5以上3.8未満のものが好ましく、log P 2.5～3.2のものがより好ましい。上記下限値未満では、親水性が高すぎて脂肪酸トリグリセライドとの親和性が弱くなり、被洗濯物への吸着量が少なくなるためである。

【0029】

ここで、log Pとは、有機化合物における水と1-オクタノールに対する親和性を示す係数である。1-オクタノール/水分配係数Pは、1-オクタノールと水の2液相の溶

50

媒に微量の化合物が溶質として溶け込んだときの分配平衡で、それぞれの溶媒中における化合物の平衡濃度の比であり、底10に対するそれらの対数(常用対数)  $\log P$  の形で示すのが一般的である。

【0030】

多くの化合物の  $\log P$  値が報告され、Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS) 等から入手しうるデータベースには多くの値が掲載されているので参照できる。実測の  $\log P$  値がない場合には、Daylight CIS から入手できるプログラム“CLOGP”で計算すると最も便利である。このプログラムは、実測の  $\log P$  値がある場合にはそれと併に、Hansch, Leo のフラグメントアプローチにより算出される“計算  $\log P$  (ClogP)”の値を出力する。

10

【0031】

(C) 成分は、漂白性組成物に求める香気に応じて決定でき、例えば、2-イソブチル-4-ヒドロキシ-4-メチルヒドロピラン(Florol)、ベンゾフェノン(Benzophenone)、2,4-ジメチル-4,4a,5,9b-テトラヒドリンデノ[1,2d]-1,3-ジオキシン(Magnolán)等が香りの質の面で好ましい。

【0032】

Florol としては、フィルメニツヒ(Firmenich)社製のものが挙げられ、このFlorol は、新鮮でソフトなフローラル香を有し、例えば、フローラル系調合香料に用いられる。

20

Benzophenone としては、シムライズ(Symrise)社製のものが挙げられ、このBenzophenone は、弱いゼラニウム、ローズ調の香りを有し、例えば、ウッディ、ゼラニウムノートを付与する目的で用いられる。

Magnolán としては、シムライズ社製のものが挙げられ、このMagnolán は、マグノリア、ゼラニウム様フローラル香を有し、例えば、フローラル系調合香料に用いられる。

【0033】

漂白性組成物中の(C)成分の含有量は、(C)成分の種類等を勘案して決定でき、例えば、0.0001~1質量%が好ましく、0.05~0.8質量%がより好ましく、0.1~0.5質量%がさらに好ましい。上記下限値未滿では、被洗濯物への賦香が不十分になるおそれがあり、上記上限値超としても、残香性の効果が飽和し、さらなる残香性の向上が図れない場合がある。

30

【0034】

<任意成分>

漂白性組成物は、必要に応じて、漂白活性化剤(以下、(D)成分)、カチオン界面活性剤(以下、(E)成分)、(E)成分以外の界面活性剤(任意界面活性剤)、(C)成分以外の香料成分(任意香料成分)、(C)成分又は任意香料の分散媒である香料用溶剤、ラジカルトラップ剤、pH調整剤、ハイドロトロブ剤、無機塩類等を任意成分として含有でき、中でも、(D)成分及び/又は(E)成分を含有することが好ましい。

【0035】

(D)成分

(D)成分は漂白活性化剤である。漂白性組成物は、(D)成分を含有することで、(A)成分を単独で含有するものよりも優れた漂白効果を発揮し、繊維製品の汚れ除去を促して、洗い上がりの香りが良くなる。

40

【0036】

(D)成分としては、アルカノイル基の炭素数が8~14のアルカノイルオキシベンゼンスルホン酸、アルカノイル基の炭素数が8~14のアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸及びそれらの塩が挙げられる。(D)成分としては、漂白性組成物を洗濯水に添加した際、即ち(D)成分が水で希釈された際の過酸生成と、製品中での安定性とを両立させる観点から、炭素数8~12の直鎖又は分岐鎖のアルカノイル基を有するアルカノイルオ

50

キシベンゼンスルホン酸、炭素数 8 ~ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルカノイル基を有するアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸及びそれらの塩が好ましい。

【0037】

また、漂白性組成物が pH 2.5 ~ 4.0 の場合、(D)成分は、洗濯水に添加した際の過酸生成の点から、スルホン酸型の漂白活性化剤が好ましく、特にノナノイルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩が特に好ましい。液体の漂白性組成物が pH 4.0 超 4.5 以下の場合、製品中の漂白活性化剤の安定性の点からカルボン酸型の漂白活性化剤が好ましく、さらに溶液安定性の点から炭素数 8 ~ 10 のアルカノイル基を有するアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸又はそれらの塩がより好ましい。

塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩が好ましく、特にナトリウム塩が溶解性の点から好ましい。

10

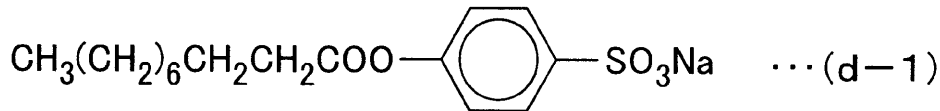
【0038】

(D)成分としては、下記(d-1)式で表されるデカノイルオキシ-p-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、下記(d-2)式で表される化合物(デカノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)、下記(d-3)式で表される化合物(イソノナノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸))、下記(d-4)式で表される化合物(ノナノイルオキシ-p-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)、下記(d-5)式で表される化合物(ノナノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)、下記(d-6)式で表される化合物(オクタノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸)等が挙げられ、中でも(d-1)又は(d-2)で表される化合物が好ましい。

20

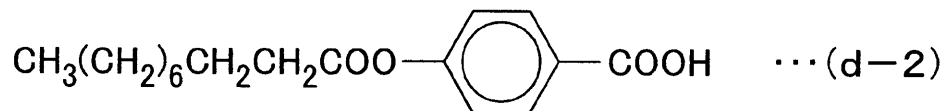
【0039】

【化1】



【0040】

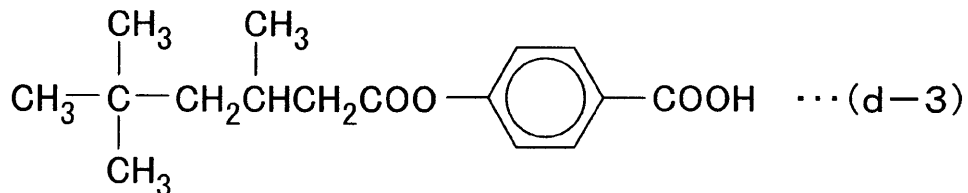
【化2】



30

【0041】

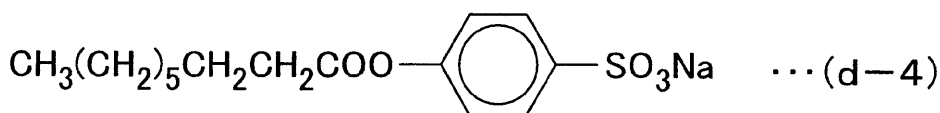
【化3】



40

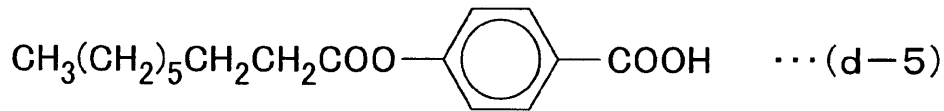
【0042】

【化4】



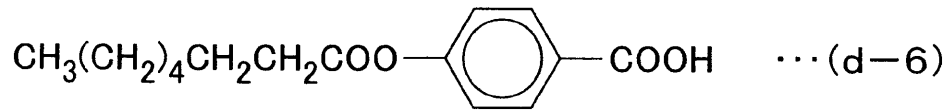
【0043】

【化5】



【0044】

【化6】



10

【0045】

漂白性組成物中の(D)成分の含有量は、好ましくは0.1~10質量%であり、より好ましくは0.2~5質量%であり、特に好ましくは、0.2~2質量%である。上記下限値未満では(D)成分の配合効果が得られにくく、上記上限値超としても、(D)成分の配合効果が飽和し、さらなる漂白効果の向上が図れないおそれがある。

【0046】

(E)成分

20

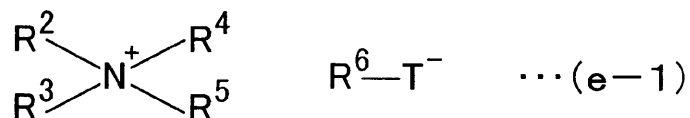
(E)成分はカチオン界面活性剤である。漂白性組成物は、(E)成分を含有することで、被洗濯物に抗菌作用を付与し、微生物の増殖に起因する臭気の発生を防止したり、この臭気の発生に伴う香気の劣化を防止できる。

【0047】

(E)成分としては、従来公知のカチオン界面活性剤を用いることができ、例えば、下記(e-1)~(e-9)式で表される化合物が挙げられる。

【0048】

【化7】



30

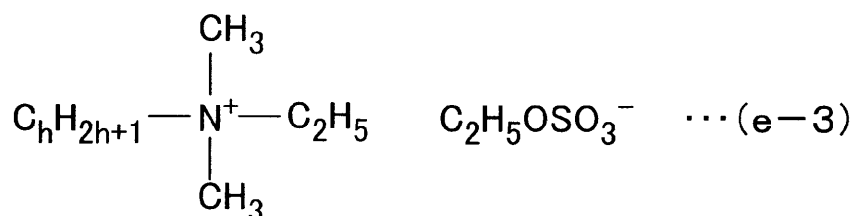
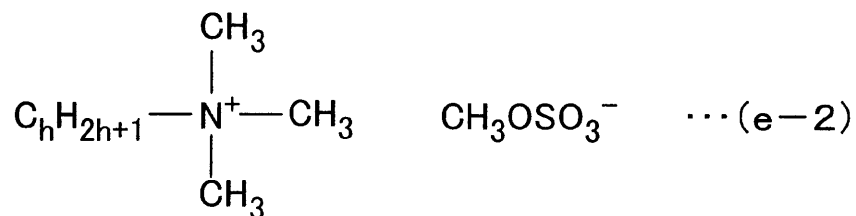
【0049】

[式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は、これらの内の少なくとも1つが炭素数8~20、好ましくは8~18、より好ましくは10~16のアルキル基もしくはアルケニル基を示し、残りが炭素数1~5、好ましくは1~3のアルキル基あるいはヒドロキシアルキル基を示す。また、 $\text{R}^6$ は炭素数1~14、好ましくは1~12のアルキル基を示すか、炭素数1~10、好ましくは1~5のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を示す。また、 $\text{T}^-$ は $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 又は $-\text{SO}_3^-$ を示し、好ましくは $-\text{OSO}_3^-$ である。]

40

【0050】

【化 8】



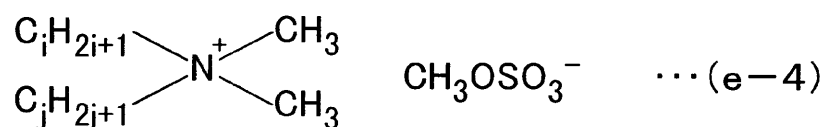
10

【 0 0 5 1】

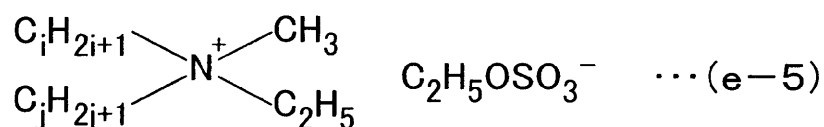
〔式中、h は 1 0 ~ 1 8 の整数である。〕

【 0 0 5 2】

【化 9】



20

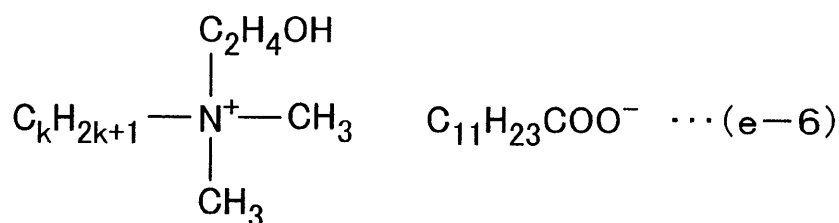


【 0 0 5 3】

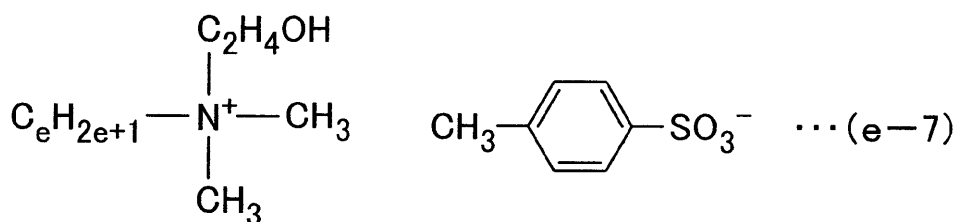
〔式中、i 及び j は 1 0 ~ 1 8 の整数であり、同一でも異なってもよい。〕

【 0 0 5 4】

【化 1 0】



40



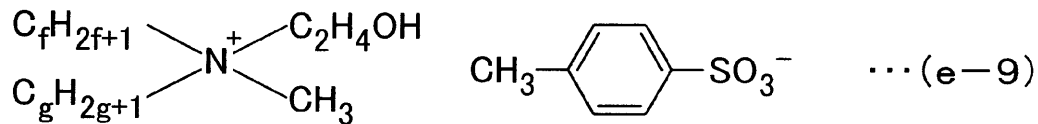
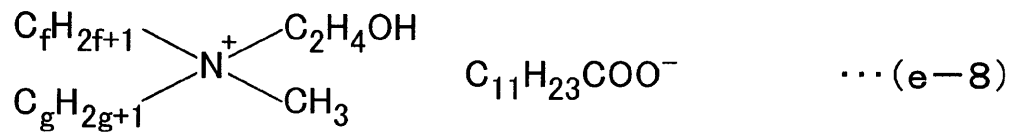
【 0 0 5 5】

〔式中、k 及び e は 1 0 ~ 1 8 の整数である。〕

50

【 0 0 5 6 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 5 7 】

〔 式中、 f 及び g は 1 0 ~ 1 8 の整数であり、同一でも異なってもよい。 〕

【 0 0 5 8 】

漂白性組成物中の ( E ) 成分の含有量は、 ( E ) 成分の種類等を勘案して決定でき、例えば、 0 . 1 ~ 3 0 質量% が好ましく、 0 . 1 ~ 2 0 質量% がより好ましく、 0 . 1 ~ 1 0 質量% がさらに好ましい。上記下限値未満であると、 ( E ) 成分の抗菌効果が発揮されず、洗濯後の香りの持続性が向上しないおそれがあり、上記上限値超としても、抗菌効果のさらなる向上が図れないおそれがある。

20

【 0 0 5 9 】

任意界面活性剤

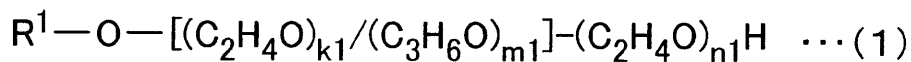
任意界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、アルキル ( ポリ ) グリコシド、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、アミノオキサイド等が挙げられ、中でも、下記 ( 1 ) 式で表されるノニオン界面活性剤が好ましい。

30

【 0 0 6 0 】

【 化 1 2 】



【 0 0 6 1 】

( 1 ) 式中、  $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{k1}/(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{m1}-$  は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドがランダムに付加されていることを示す。

( 1 ) 式中、  $\text{R}^1$  は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基である。  $\text{R}^1$  は、炭素数 8 ~ 1 8 であり、好ましくは 8 ~ 1 6 である。

40

$k1$ 、  $n1$  は、それぞれエチレンオキサイドの平均付加モル数を示す 1 以上の数である。

$k1 + n1 = 3 ~ 30$  であり、好ましくは、  $5 ~ 20$  である。上記範囲とすることで漂白性組成物の保存安定性、油シミに対する洗浄性能が良好となる。

$m1$  はプロピレンオキサイドの平均付加モル数を示す  $0.2 ~ 5$  の数であり、好ましくは  $0.5 ~ 5$  である。上記範囲とすることで、漂白性組成物としてシミ汚れの洗浄力向上効果や洗濯後の繊維製品に対する十分な残香効果が得られる。このノニオン界面活性剤は、繊維製品に対する吸着が少なく、すすぎ時においてノニオン界面活性剤濃度が低く、 ( C ) 成分や任意香料成分が繊維製品に残存しやすくなると考えられる。

50

漂白性組成物中のノニオン界面活性剤の含有量は、0.5質量%以上20質量%未満が好ましく、3質量%以上20質量%未満がより好ましい。上記範囲とすることで、漂白性組成物は、シミ汚れに対する洗浄力のさらなる向上や、洗濯後の衣料に対する十分な残香効果のさらなる向上が図られる。

【0062】

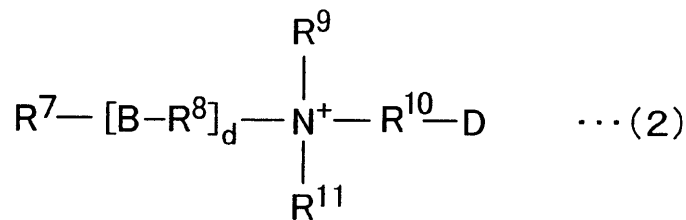
アニオン界面活性剤としては、炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、又は $\alpha$ -スルホ脂肪酸低級アルキルエステル塩が挙げられる。

【0063】

両性界面活性剤としては、下記(2)式で表される化合物が好ましい。洗浄効果の向上が図れるためである。

【0064】

【化13】



【0065】

[式中、 $R^7$ は炭素数9～23、好ましくは9～17、特に好ましくは9～15のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^8$ は炭素数1～6、好ましくは2又は3のアルキレン基である。Bは-COO-、-CONH-、-OCO-、-NHCO-及び-O-から選ばれる基であり、dは0又は1の数である。 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、 $R^{11}$ はヒドロキシ基で置換していてもよい炭素数1～5、好ましくは1～3のアルキレン基である。Dは-COO-、 $SO_3^-$ 、及び-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>から選ばれる基である。]

【0066】

ただし、両性界面活性剤と漂白活性化剤とを併用する場合は、漂白性組成物の安定性を低下させることがあるため、配合に注意が必要である。

漂白性組成物中の任意界面活性剤の含有量は、漂白性組成物の用途に応じて決定でき、例えば、漂白洗浄剤組成物中の任意界面活性剤の含有量は、例えば、4～70質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましく、20～40質量%がさらに好ましい。

また、漂白剤組成物中の任意界面活性剤の含有量は、例えば、45質量%以下が好ましく、4～40質量%がより好ましい。

【0067】

任意香料成分

任意香料成分として使用される香料原料のリストは、様々な文献、例えば「Perfume and Flavor Chemicals」, Vol. I and II, Steffen Arctander, Allured Pub. Co. (1994)、「合成香料 化学と商品知識」, 印藤元一著, 化学工業日報社(1996)、「Perfume and Flavor Materials of Natural Origin」, Steffen Arctander, Allured Pub. Co. (1994)、「香りの百科」, 日本香料協会編, 朝倉書店(1989)、「Perfumery Material Performance V.3.3」, Boelens Aroma Chemical Information Service(1996)、「Flower oils and Floral Compounds In Perfumery」, Danute Lajaujis Anoniss, Allured Pub. Co

10

20

30

40

50

。(1993)等で見られ、それぞれを引用することにより本明細書の開示の一部とされる。

#### 【0068】

##### 香料用溶剤

香料用溶剤としては、例えば、エタノール、アセチン(トリアセチン)、MMBアセテート(3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート)、エチレングリコールジブチレート、ヘキセングリコール、ジブチルセバケート、デルチールエキストラ(イソプロピルミリステート)、メチルカルピトール(ジエチレングリコールモノメチルエーテル)、カルピトール(ジエチレングリコールモノエチルエーテル)、TEG(トリエチレングリコール)、安息香酸ベンジル、プロピレングリコール、フタル酸ジエチル、トリプロピレングリコール、アポリン(ジメチルフタレート)、デルチルプライム(イソプロピルパルミテート)、ジプロピレングリコールDPG-FC(ジプロピレングリコール)、ファルネセン、ジオクチルアジペート、トリブチリン(グリセリルトリブタノエート)、ヒドロライト-5(1,2-ペンタンジオール)、プロピレングリコールジアセテート、セチルアセテート(ヘキサデシルアセテート)、エチルアビエテート、アバリン(メチルアビエテート)、シトロフレックスA-2(アセチルトリエチルシトレート)、シトロフレックスA-4(トリブチルアセチルシトレート)、シトロフレックスNo.2(トリエチルシトレート)、シトロフレックスNo.4(トリブチルシトレート)、ドゥラフィックス(メチルジヒドロアビエテート)、MITD(イソトリデシルミリステート)、ポリリモネン(リモネンポリマー)、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等が挙げられる。これら香料用溶剤は、香料組成物中に0.1~99%配合されるが、好ましくは、0.1~10%配合される。

10

20

香料安定化剤としては、ジブチルヒドロキシルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンEとその誘導体、カテキン化合物、フラボノイド化合物、ポリフェノール化合物等が挙げられ、香料組成中に0.0001~10%配合されるが、好ましくは、0.001~5%配合される。これらの中で、好ましい安定化剤としては、ジブチルヒドロキシルエンである。

本発明において、香料組成物とは、(C)成分又は任意香料成分、香料用溶剤、香料安定化剤等からなる混合物である。漂白性組成物中の香料組成物の含有量は、例えば、0.0001~15質量%とされ、好ましくは0.001~10質量%とされる。

30

40

#### 【0069】

##### ラジカルトラップ剤

ラジカルトラップ剤としては、従来、漂白性組成物に用いられるラジカルトラップ剤を用いることができ、好ましくはフェノール系ラジカルトラップ剤が用いられる。特に、液体の漂白性組成物をpH5以上とした場合、(B)成分の添加のみでは(A)成分に由来する過酸化水素の分解を十分に抑制できない場合がある。このため、フェノール系ラジカルトラップ剤を(B)成分と共に用いることが好ましい。また、例えば、液体の漂白性組成物を被洗濯物である繊維製品に塗布し、長時間放置した場合には、金属や過酸化水素と反応性の高い成分によって過酸化水素の異常分解が生じ、繊維製品を損傷する場合がある。このような場合において、漂白性組成物は、フェノール系ラジカルトラップ剤を含有することで、繊維製品の損傷を抑制できる。

#### 【0070】

フェノール系ラジカルトラップ剤とは、フェノール及びフェノール誘導体であり、該フェノール誘導体としては、フェノール性のOH基を有する化合物、フェノール性のOH基のエステル誘導体、エーテル誘導体等が挙げられる。なお、置換位置は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよい。中でも、フェノール性のOH基を有する化合物が好ましく、「G. E. Penketh, J. Appl. Chem., 7, 512~521頁(1957)に記載された酸化還元電位(O.P.)<sub>0</sub>が1.25V以下の化合物がより好ましく、(O.P.)<sub>0</sub>が0.75V以下の化合物がさらに好ましい。(O.P.)<sub>0</sub>が0.75V以下の化合物としては、ジメトキシフェノール、カテコール、ハイドロキノン、4

50

- メトキシフェノール、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）等が挙げられ、中でも4
- メトキシフェノールが好ましい。

漂白性組成物中のラジカルトラップ剤の含有量は、（A）成分由来の過酸化水素の分解抑制効果や経済性などの観点から、例えば、0.01～6質量%が好ましく、0.05～1質量%がより好ましい。

#### 【0071】

##### pH調整剤

pH調整剤としては、塩酸、硫酸又はリン酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、クエン酸又はホスホン酸誘導体等の有機酸、ホウ酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、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、アンモニア等が挙げられる。なお、液体の漂白性組成物のpHは2～7とすることが好ましく、所望のpHとなるように、各種pH調整剤を用いることができる。

10

#### 【0072】

##### ハイドロトロブ剤

ハイドロトロブ剤としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール又は1-ブタノール等のアルコール類、プロピレングリコール、ブチレングリコール又は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、重量平均分子量が約200のポリエチレングリコール、重量平均分子量が約400のポリエチレングリコール又は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又は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の水混和性の有機溶剤、パラトルエンスルホン酸、安息香酸塩、尿素等の減粘剤又は可溶化剤が挙げられる。

20

有機溶剤をハイドロトロブ剤として用いる場合、漂白性組成物中の有機溶剤の含有量は、例えば、0.1～15質量%が好ましい。

減粘剤又は可溶化剤をハイドロトロブ剤として用いる場合、漂白性組成物中の減粘剤又は可溶化剤の含有量は、例えば、0.01～10質量%が好ましい。

#### 【0073】

##### 無機塩類

無機塩類としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

30

#### 【0074】

##### （製造方法）

漂白性組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、漂白性組成物の剤形に応じ、常法に準じて製造することができる。

液体の漂白性組成物の製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、（A）～（C）成分と必要に応じて任意成分とを、各成分の純分換算量で所望の配合量になるように水（イオン交換水）に分散又は溶解する。次いで、pH調整剤を用いて所定pHに調整することで、液体の漂白性組成物を得られる。

#### 【0075】

40

固体の漂白性組成物の製造方法としては、一般的な衣料用粉末洗剤等の製造方法と同様の製造方法が挙げられる。例えば、（A）～（C）成分と、必要に応じて任意成分とを混合するドライブレンド法、乾式造粒法や、攪拌造粒法及び破碎造粒法等の乾燥/造粒法、ペースト造粒/乾燥法及び湿式造粒/乾燥法等の湿式造粒/乾燥法、噴霧乾燥法、捏和物の押出し造粒法等が挙げられ、これらの内の複数の方法を適宜組み合わせることができる。

例えば、（A）～（B）成分、及び粉粒状の任意成分をドライブレンドしたものに、（C）成分を噴霧して粉粒状の漂白性組成物を得る方法が挙げられる。さらに、必要に応じて、（D）～（E）成分を噴霧又はドライブレンドにて添加したり、（D）～（E）成分の捏和物の押出し造粒物、破碎物を加えて、粉粒状の漂白性組成物を得てもよい。また、

50

タブレット、ブリケット、シート又はバー等、所望する形状に成形してもよい。

【0076】

(洗濯方法)

本発明の洗濯方法は、脂肪酸トリグリセライドを含有する水(以下、トリグリセライド含有水ということがある)に、本発明の漂白性組成物を分散させた洗濯液を用いて、繊維製品を処理する第一の処理を有するものである。

【0077】

第一の処理は、例えば、トリグリセライド含有水を洗浄水とし、この洗浄水に漂白性組成物を分散して洗濯液とし、この洗濯液に被洗濯物を浸漬して、洗浄又は漂白する方法が挙げられる。

あるいは、洗濯機の洗濯槽にトリグリセライド含有水と漂白性組成物とを入れて洗濯液とし、この洗濯液に被洗濯物を投入し、洗濯機を運転して被洗濯物を洗浄又は漂白する方法が挙げられる。

【0078】

トリグリセライド含有水中の脂肪酸トリグリセライドは、特に限定されず、例えば、炭素数8~12の飽和又は不飽和脂肪酸のトリグリセライド等が挙げられる。中でも、炭素数16~20の不飽和脂肪酸のトリグリセライドが好ましく、炭素数18の不飽和脂肪酸のトリグリセライドがより好ましい。

【0079】

トリグリセライド含有水は、脂肪酸トリグリセライドを $2 \sim 200 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ を含有するものである。トリグリセライド含有水中の脂肪酸トリグリセライドの含有量は、 $100 \sim 150 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、繊維製品への残香性が不十分となり、 $200 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 超であると、洗濯水中での脂肪酸グリセライドの分散性が低下し、被洗濯物に均一に付着しにくくなるためである。

【0080】

トリグリセライド含有水としては、例えば、風呂の残り湯や、水道水や井水に脂肪酸トリグリセライドを分散したものが挙げられ、中でも、風呂の残り湯が好ましい。風呂の残り湯は、脂肪酸トリグリセライドが均一に分散しているものである。このため、脂肪酸トリグリセライドを水に分散する等の煩雑な操作を要することなく、風呂の残り湯を洗濯水として、本発明の洗濯方法に用いることができる。

【0081】

洗浄水に対する漂白性組成物の添加量は、例えば、洗浄水100質量部に対し0.03~2質量部が好ましく、0.06~1質量部がより好ましい。上記下限値未満であると、所望する洗浄効果又は漂白効果が得られないおそれがあり、上記上限値超であると、被洗濯物に付着した過剰の漂白性組成物をすすぎ流すのが困難になるおそれがある。

【0082】

被洗濯物は、繊維製品であれば特に限定されない。繊維製品としては、漂白性組成物による洗濯の対象とされている衣料、布巾、シーツ、カーテン等が挙げられる。

【0083】

本発明の洗濯方法は、第一の処理で処理した被洗濯物を、トリグリセライド含有水をすすぎ水としてすすぎ処理(第二の処理)を有してもよい。第二の処理を有することで、さらなる残香性の向上が図れる。

【0084】

第二の処理で用いるトリグリセライド含有水は、第一の工程で用いるトリグリセライド含有水と同じである。

なお、第一の処理の後、水道水や井水等、脂肪酸トリグリセライドを実質的に含有しない水をすすぎ水として、被洗濯物をすすいでよい。ただし、残香性向上の観点からは、すすぎ水としてトリグリセライド含有水を用いることが好ましい。

【0085】

上述したように、本発明の漂白性組成物は、(A)成分を含有することで、被洗濯物の

10

20

30

40

50

汚れを良好に除去できる。加えて、漂白性組成物は、(C)成分を含有することで、被洗濯物である繊維製品に賦香できる。

さらに、本発明の漂白性組成物は、(B)成分を含有し、かつトリグリセライド含有水を洗浄液とすることで、被洗濯物に(C)成分を優れた残香性で賦香できる。

【0086】

(C)成分は、Log P 3.8未満の疎水性の低い香料成分であり、Log P 3.8以上の香料成分に比べて、水に溶解分散しやすい。このため、水道水や井水等を洗浄水として用いると、(C)成分は、洗浄水から被洗濯物に移行しにくい。この結果、(C)成分を含有する香料組成物の香りのバランスがくずれたり、洗濯後の残香性が弱くなる。

本発明は、疎水性の低い(C)成分に対し、トリグリセライド含有水を洗浄水に用いることで、(C)成分を被洗濯物に効率的に残留させることができ、残香性を高めることができ、さらに香料本来の香りを維持できる。

【0087】

トリグリセライド含有水を洗浄水とすることで、被洗濯物における残香性が高められる機構は定かではないが、以下のように推測される。

トリグリセライド含有水を洗浄水とすると、脂肪酸トリグリセライドが被洗濯物の表面又は(C)成分に付着し、被洗濯物と(C)成分との親和性が向上する。そして、(C)成分を初めとした香料成分の被洗濯物への吸着を促進させ、被洗濯物への残香性を高めると考えられる。

【0088】

さらに、本発明によれば、トリグリセライド含有水をすすぎ水として用いる第二の処理を有することで、さらなる残香性の向上が図れる。トリグリセライド含有水をすすぎ水とすることで、被洗濯物における残香性が向上する機構は定かではないが、以下のように推測される。

すすぎ水として水道水や井水等を用いると、(C)成分の疎水性が低いため、第一の処理で被洗濯物に付着した(C)成分がすすぎ水に移行しやすい。これに対し、すすぎ水に、トリグリセライド含有水を用いると、第二の処理で被洗濯物の表面から脱離した(C)成分は、脂肪酸トリグリセライドを介して被洗濯物に再吸着し、被洗濯物における(C)成分の残存量の低下を抑制していると考えられる。

【実施例】

【0089】

以下、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されるものではない。

【0090】

(使用原料)

<(A)成分>

A-1: 過酸化水素(商品名; 過酸化水素(35%))、三菱ガス化学株式会社製)

A-2: 過炭酸ナトリウム(商品名; PC-A、日本パーオキサイド株式会社製)

<(B)成分>

以下、 $Ca^{2+}$ キレート定数は、 $Ca^{2+}$ に対するlog K値、 $Fe^{3+}$ キレート定数は、 $Fe^{3+}$ に対するlog K値、 $Cu^{2+}$ キレート定数は、 $Cu^{2+}$ に対するlog K値を表す。

B-1: 1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)(商品名; BRIQUEST ADPA-60A、 $Ca^{2+}$ キレート定数=6.5、 $Fe^{3+}$ キレート定数=16.2、 $Cu^{2+}$ キレート定数=12.5、ローディアジャパン株式会社)

B-2: メチルグリシン二酢酸三ナトリウム(MGDA・3Na)(商品名; Trilon M、 $Ca^{2+}$ キレート定数=7.0、 $Fe^{3+}$ キレート定数=16.5、 $Cu^{2+}$ キレート定数=13.9、BAS Fジャパン株式会社製)

<(B')成分:(B)成分の比較品>

B'-1: クエン酸三ナトリウム・二水塩(商品名; 精製クエン酸ナトリウム、 $Ca^{2+}$

10

20

30

40

50

+キレート定数 = 4.7、 $Fe^{3+}$ キレート定数 = 12.5、 $Cu^{2+}$ キレート定数 = 4.4、扶桑化学工業株式会社製)

<(C)成分>

C-1: 2-イソブチル-4-ヒドロキシ-4-メチルヒドロピラン(商品名; Florol、 $\log P = 2.58$ 、フィルムニッヒ社製)

C-2: ベンゾフェノン(商品名; Benzophenone、 $\log P = 3.15$ 、シムライズ社製)

C-3: 2,4-ジメチル-4,4a,5,9b-テトラヒドリンデノ[1,2d]-1,3-ジオキシン(商品名; Magnolan、 $\log P = 2.67$ 、シムライズ社製)

<(C')成分: (C)成分の比較品>

C'-1: リモネン(商品名; リモネン、 $\log P = 4.57$ 、東京化成工業株式会社製)

【0091】

<(D)成分>

D-1: デカノイルオキシ-p-ベンゼンスルホン酸ナトリウム(OBS)(後述の製造例で調製したもの)

D-2: デカノイルオキシ-p-ベンゼンカルボン酸(OBC)(商品名; 4-デカノイルオキシ安息香酸、三井化学株式会社製)

<(E)成分>

E-1: ジデシルジメチルアンモニウムクロライド(東京化成工業株式会社製)

【0092】

<任意成分>

ノニオン界面活性剤

F-1: 天然アルコール( $C_{12}/C_{14} = 7/3$ )に4モルのエチレンオキサイドと2モルのプロピレンオキサイドをランダム付加させた後、12モルのエチレンオキサイドを付加させて得られたノニオン界面活性剤(後述の製造例で調製したもの)

F-2: 天然アルコール( $C_{12}/C_{14} = 7/3$ )に7モルのエチレンオキサイドを付加させて得られたノニオン界面活性剤(後述の製造例で調製したもの)

その他の成分

MQ: p-メトキシフェノール(商品名; MQ-F、川口化学工業株式会社製)

炭酸ナトリウム: 炭酸ナトリウム(商品名: デンス灰、株式会社トクヤマ製)

【0093】

<洗濯水>

W-1: トリグリセライド含有水(風呂の残り湯、脂肪酸トリグリセライド含有量;  $36.5 \mu g/cm^3$ )

W-2: トリグリセライド含有水(風呂の残り湯、脂肪酸トリグリセライド含有量;  $5 \mu g/cm^3$ )

W-3: トリグリセライド含有水(風呂の残り湯、脂肪酸トリグリセライド含有量;  $180 \mu g/cm^3$ )

w-1: 水道水(脂肪酸トリグリセライド含有量;  $1 \mu g/cm^3$ 未満)

【0094】

脂肪酸トリグリセライド含有量の測定方法

洗濯水を60℃加温のロータリーエバポレーターにて20分の1に濃縮して試料とした。この試料について、和光純薬工業株式会社製のトリグリセライドキット「トリグリセライド E-テストワコー(GPO・DAOS法)」を用い、下記の方法で測定した。

【0095】

(1) 発色試薬、基準液の調製

・発色試薬: リポプロテインリパーゼ(LPL)、アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム三水和物(ATP)、グリセロールキナーゼ(GK)、グリセロール-3-リン酸

10

20

30

40

50

オキシダーゼ (GPO)、ペルオキシダーゼ (POD)、発色基質 (4 - アミノアンチピリン, 3, 5 - ジメトキシ - N - エチル - N - (2' - ヒドロキシ - 3' - スルホプロピル) - アニリンナトリウム (DAOS))、4 - アミノアンチピリン、アスコルビン酸オキシダーゼの混合物 1 瓶を付属のグッドバッファ - 1 瓶に溶解したものを。

・基準液：グリセリン  $31.2 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^3$ 、トリオレイン  $300 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^3$  に相当するもの。

(2) 試料  $0.2 \text{ cm}^3$  を採取し、これに発色試薬  $3 \text{ cm}^3$  を加え試料溶液を調製した。また、基準液  $0.2 \text{ cm}^3$  を採取し、これに発色試薬  $3 \text{ cm}^3$  を加え基準溶液を調製した。

(3) 試料溶液、基準溶液をそれぞれよく混合した後、37 にて5分加温し、1時間以内に、試薬盲検 (発色試薬  $3 \text{ cm}^3$ ) を対象とし、試料溶液の吸光度 ( $E_s$ ) 及び基準溶液の吸光度 ( $E_{std}$ ) (測定波長 =  $600 \text{ nm}$ ) を測定し、下記 (III) 式にてトリグリセライド含有量を求めた。 10

【0096】

トリグリセライド含有量 ( $\text{mg} / \text{cm}^3$ ) =  $E_s / E_{std} \times 30$  … (III)

【0097】

(製造例1) D - 1 成分の調製

原料として p - フェノールスルホン酸ナトリウム (試薬、関東化学株式会社製)、N, N - ジメチルホルムアミド (試薬、関東化学株式会社製)、ラウリン酸クロライド (試薬、東京化成工業株式会社製)、アセトン (試薬、関東化学株式会社製) を用い、以下の方法で合成した。 20

予め脱水処理した p - フェノールスルホン酸ナトリウム  $100 \text{ g}$  ( $0.51 \text{ mol}$ ) をジメチルホルムアミド  $300 \text{ g}$  中に分散させ、マグネチックスターラーで攪拌しながらラウリン酸クロライド  $111 \text{ g}$  ( $0.51 \text{ mol}$ ) を  $50$  で30分かけて滴下した。滴下終了後、3時間反応させ、ジメチルホルムアミドを減圧下 ( $0.5 \sim 1 \text{ mmHg}$ )、 $100$  で留去した。その後、アセトンで洗浄し、水/アセトン (=  $1 \text{ mol} / 1 \text{ mol}$ ) 溶媒中にて再結晶させて、D - 1 を得た。収率は90質量%であった。

【0098】

(製造例2) F - 1 の調製

プロクター・アンド・ギャンブル社製の「CO - 1270」 $224.4 \text{ g}$  と、30質量% NaOH水溶液  $2.0 \text{ g}$  とを耐圧型反応容器中に採取し、容器内を窒素置換した。次に、温度  $100$ 、圧力  $2.0 \text{ kPa}$  以下で30分間脱水した後、 $160$  に昇温した。エタノールを攪拌しつつ、酸化エチレン (ガス状)  $176 \text{ g}$  とプロピレンオキサイド  $116 \text{ g}$  とを、吹き込み管でエタノールに徐々に加えて反応させた。この際、反応温度が  $180$  を超えないように、酸化エチレン及びプロピレンオキサイドの添加速度を調節した。その後、酸化エチレン (ガス状)  $526 \text{ g}$  を導入し、さらに反応させた。 30

酸化エチレンの添加終了後、温度  $180$ 、圧力  $0.3 \text{ MPa}$  以下で30分間熟成し、次いで、温度  $180$ 、圧力  $6.0 \text{ kPa}$  以下で10分間、未反応の酸化エチレンとプロピレンオキサイドを留去した。これを  $100$  以下に冷却した後、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、F - 1 を得た。 40

【0099】

(製造例3) F - 2 の調製

プロクター・アンド・ギャンブル社製の「CO - 1270」 $224.4 \text{ g}$  と、30質量% NaOH水溶液  $2.0 \text{ g}$  とを耐圧型反応容器中に採取し、容器内を窒素置換した。次に、温度  $100$ 、圧力  $2.0 \text{ kPa}$  以下で30分間脱水した後、 $160$  に昇温した。反応液を攪拌しながら、酸化エチレン (ガス状)  $354.7 \text{ g}$  を、吹き込み管を用いて反応液中に徐々に加えた。この際、反応温度が  $180$  を超えないように、酸化エチレンの添加速度を調節した。

酸化エチレンの添加終了後、温度  $180$ 、圧力  $0.3 \text{ MPa}$  以下で30分間熟成し、 50

次いで、温度 180、圧力 6.0 kPa 以下で 10 分間、未反応の酸化工チレンを留去した。これを 100 以下に冷却した後、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、F - 2 を得た。

【0100】

(実施例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 5、参考例 1)

表 1 ~ 3 に示す組成に従い、常法に準じて、液体の漂白性組成物を以下のように調製した。表中の組成(質量%)は、各原料の純分を示す。

まず、精製水の一部を入れたビーカーに、硫酸及び水酸化 Na を除く各原料を投入し、攪拌して、精製水に分散した。その後、硫酸又は水酸化 Na で表中に記載の pH に調整し、精製水の残部を加えて、各例の漂白性組成物 1 kg を得た。

10

【0101】

(実施例 15 ~ 17)

表 2 ~ 3 に示す組成に従い、粉粒状の漂白性組成物を以下のように調製した。

水平円筒型転動混合機(円筒直径 585 mm、円筒長さ 490 mm、容器 131.7 dm<sup>3</sup> のドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス 20 mm、高さ 45 mm の邪魔板を 2 枚有するもの)で、充填率 30 容積%、回転数 22 rpm、25 の条件で(A)成分、(B)成分、(D)成分及び任意成分を混合後、さらに(C)成分を噴霧しつつ 1 分間転動して、各例の漂白性組成物 40 kg を得た。

【0102】

(残香性の評価)

20

二槽式洗濯機(商品名: CW - C30A1、三菱電機株式会社製)の洗濯槽に、表 1 ~ 3 に示す洗浄水 30 dm<sup>3</sup> を投入した。次いで、各例の漂白性組成物 20 g 及び市販衣料用洗剤(トップ: lot 100201C3A) 20 g を洗浄水に分散して洗濯液とした。洗濯液の入った洗濯槽に、被洗濯物として市販 T シャツ(綿 100%、B.V.D 社製) 7 枚を入れ、標準水流で 10 分間、二槽式洗濯機を運転した(第一の処理)後、1 分間脱水した。次いで、表 1 ~ 3 のすすぎ水で 5 分間、二槽式洗濯機を運転した(第二の処理)後、1 分間脱水した。洗浄水及びすすぎ水は、いずれも 25 に調整されたものである。

【0103】

こうして洗濯した T シャツを 25、湿度 65% RH の恒温恒湿室で 24 時間放置した後、10 人の専門パネルラーが、T シャツに残った香気を官能で評価した。市販衣料用洗剤(トップ: lot 100201C3A)のみで洗濯した T シャツを標準品とし、この標準品との比較結果を下記採点基準に従って採点した。パネルラー 10 人の採点の平均値を下記評価基準に分類し、残香性の評価とした。

30

【0104】

<採点基準>

3 点: 漂白剤組成物の香りをはっきりと感知できる

2 点: 漂白剤組成物の香りを感じできる

1 点: 標準品の香りとは、違うと感知できる(漂白剤組成物の香りとはわからない)

0 点: 標準品と同じ香り

【0105】

<判定基準>

: 2.5 点以上

: 2 点以上 2.5 点未満

: 1.5 以上 2 点未満

: 1 点以上 1.5 点未満

x: 1 点未満

40

【0106】

【表 1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)成分	A-1 (質量%)	3	3	3	3	3	3	3	3
	A-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-1 (質量%)	1	1	—	1	1	1	1	1
(B)成分	B-2 (質量%)	—	—	1	—	—	—	—	—
	B'-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
(C)成分	C-1 (質量%)	0.2	0.2	0.2	—	—	0.2	0.2	0.2
	C-2 (質量%)	—	—	—	0.2	—	—	—	—
	C-3 (質量%)	—	—	—	—	0.2	—	—	—
(C')成分	C'-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	D-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	2	—
(D)成分	D-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	2
	E-1 (質量%)	—	—	—	—	—	0.2	—	—
(E)成分	F-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	F-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	MQ (質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硫酸又は水酸化Na 精製水	適量							
任意成分	炭酸ナトリウム	バランス							
	計 (質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100
洗濯水	pH	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	種類	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
すすぎ水	脂肪酸トリグリセリド含有量 (μg/cm <sup>3</sup> )	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
	種類	W-1	w-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
結果	脂肪酸トリグリセリド含有量 (μg/cm <sup>3</sup> )	36.5	<1	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
	残香性の評価	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
結果	残香性の平均点	2.4	1.9	2.4	2.4	2.4	2.4	2.6	2.6

【 0 1 0 7 】

【表 2】

		実施例													
		9	10	11	12	13	14	15	16						
(A)成分	A-1 (質量%)	3	3	3	3	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	45	45	45	—	—	—	—	—
	B-1 (質量%)	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
(B)成分	B-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B'-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-1 (質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—
(C)成分	C-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
	C-3 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C'-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(D)成分	D-1 (質量%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—	—	—	—	2
	D-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E)成分	E-1 (質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—
	F-1 (質量%)	—	—	—	5	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
任意成分	F-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MQ (質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硫酸又は水酸化Na		適量													
精製水		バランス													
炭酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
洗浄水	種類	W-1	W-2	W-3	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
	脂肪酸トリグリセリド含有量 (μg/cm <sup>3</sup> )	36.5	5	180	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
すすぎ水	種類	W-1	W-2	W-3	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
	脂肪酸トリグリセリド含有量 (μg/cm <sup>3</sup> )	36.5	5	180	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
結果	残香性の評価	◎◎	○	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎
	残香性の平均点	2.7	1.9	2.9	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.4	2.6	2.6	2.6	2.6

【 0 1 0 8 】

【表 3】

	実施例	比較例					参考例
		1	2	3	4	5	
(A)成分	17	—	—	—	—	—	1
A-1 (質量%)	—	3	3	3	3	3	3
A-2 (質量%)	45	—	—	—	—	—	—
(B)成分	—	1	—	—	1	1	1
B-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
B-2 (質量%)	1	—	—	—	—	—	—
(B')成分	—	—	—	1	—	—	—
B'-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
(C)成分	—	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—
C-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
C-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
C-3 (質量%)	0.2	—	—	—	—	—	—
(C')成分	—	—	—	—	—	—	0.2
C'-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
(D)成分	2	2	2	—	2	2	2
D-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
D-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
(E)成分	—	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2
E-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
F-1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	5
F-2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—
MQ (質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
任意成分	—	適量					—
硫酸又は水酸化Na	—	ハランス					—
精製水	—	ハランス					—
炭酸ナトリウム	ハランス	—					—
計	100	100	100	100	100	100	100
pH	—	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
洗淨水	種類	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	w-1
	脂肪酸トリグリセリド含有量 (μg/cm <sup>3</sup> )	36.5	<1	36.5	36.5	<1	<1
すすぎ水	種類	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	w-1
	脂肪酸トリグリセリド含有量 (μg/cm <sup>3</sup> )	36.5	<1	36.5	36.5	<1	<1
結果	残香性の評価	◎◎	×	×	△	×	◎
	残香性の平均点	2.6	0.3	0.9	1.2	0.0	0.3

10

20

30

40

## 【0109】

表1～3に示すように、本発明を適用した実施例1～17は、いずれも残香性の評価が「 $\Delta$ 」～「 $\Delta$ 」であった。一方、本発明を適用しない比較例1～5は、いずれも残香性の評価が「 $\times$ 」又は「 $\Delta$ 」であった。なお、 $\log P 3.8$ 以上の香料成分を用いた参考例1は、洗淨水及びすすぎ水をw-1(水道水)としても残香性が良好であった。加えて

50

、(D)成分及び/又は(E)成分を含有する実施例6~9は、(D)成分及び(E)成分を含有しない実施例1に比べて、残香性に優れるものであった。

また、すすぎ水にトリグリセライド含有水(W-1)を用いた実施例1は、すすぎ水に水道水(w-1)を用いた実施例2に比べて、残香性に優れるものであった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 尾上 弘樹

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 宮島 正樹

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 渡部 真

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4H003 AC08 AC23 DA01 EB09 EB13 EB22 EB24 EB39 ED29 EE04  
EE05 FA07 FA26