

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145697

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 7/54				
D 0 6 L 3/00		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-323749	(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4年(1992)11月10日	(72)発明者	奥町 哲行 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	新谷 園子 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	水島 直樹 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 阿形 明 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 漂白向上剤及びそれを含有する漂白剤組成物

(57)【要約】

【構成】 一般式

【化1】



[式中の2個以上のAは同じでも異なっていてもよく、その中の少なくとも1個はR・CO-基(ただしRは炭化水素基又は置換炭化水素基)、他は水素原子又は炭化水素基であり、nは2又は3である] で表わされるアシルオキシ置換安息香酸又はその酸誘導体から成る漂白向上剤及び該漂白向上剤と過氧化物系漂白剤とを含有して成る漂白剤組成物の提供。

【効果】 上記漂白向上剤は、過氧化物系漂白剤と併用すると、漂白効果を著しく向上させる。また該漂白向上剤と過氧化物系漂白剤を含有する漂白剤組成物は優れた漂白効果を有し、低温でも良好な漂白効果を奏するとともに、被処理物、特に色柄物の変退色を抑制しうる。

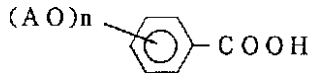
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

【化 1】

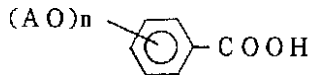


[式中の 2 個以上の A はたがいに同じでも異なっているもよく、その中の少なくとも 1 個は R・CO - 基 (ただし R は炭化水素基又は置換炭化水素基)、他は水素原子又は炭化水素基であり、n は 2 又は 3 である] で表わされるアシルオキシ置換安息香酸又はその官能的酸誘導体から成る漂白向上剤。

【請求項 2】 官能的酸誘導体が該アシルオキシ置換安息香酸の塩、エステル、アミド、酸ハライド又は酸無水物である請求項 1 記載の漂白向上剤。

【請求項 3】 (A) 過酸化物系漂白剤及び (B) 一般式

【化 2】



[式中の 2 個以上の A はたがいに同じでも異なっているもよく、その中の少なくとも 1 個は R・CO - 基 (ただし R は炭化水素基又は置換炭化水素基)、他は水素原子又は炭化水素基であり、n は 2 又は 3 である] で表わされるアシルオキシ置換安息香酸又はその官能的酸誘導体を含有して成る漂白剤組成物。

【請求項 4】 (B) 成分の官能的酸誘導体が該アシルオキシ置換安息香酸の塩、エステル、アミド、酸ハライド又は酸無水物である請求項 3 記載の漂白剤組成物。

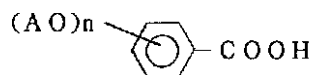
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な漂白向上剤及びそれを含有する漂白剤組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、特に過酸化物系漂白剤と併用した場合にその漂白効果を著しく向上させうるポリフェノール酸誘導体から成る漂白向上剤、及びこのものと過酸化物系漂白剤とを含有し、優れた漂白効果を有するとともに、被処理物に対して変退色を生じさせることの少ない漂白剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】漂白剤を配合した衣類用洗剤は、衣類に付着した皮脂汚れの除去や、紅茶、コーヒー、果汁、血液などのしみ汚れの除去ができることから、近年好んで使用されている。



[式中の 2 個以上の A はたがいに同じでも異なっているもよく、その中の少なくとも 1 個は R・CO - 基 (た

* 【0003】該漂白剤には酸化型と還元型とがあるが、漂白効果が優れていることなどの点から、酸化型漂白剤が常用されている。この酸化型漂白剤はさらに塩素系と過酸化物系とに大別されるが、前者は被洗物を変退色させるために色柄物に使用できないことや、特有の不快感があるなどの欠点を有するのに対し、後者の過酸化物系漂白剤は、前者の塩素系漂白剤に比べて使用しうる範囲が広い点や、不快感がない点で優れており、特に家庭用漂白剤として好適である。

10 【0004】しかしながら、該過酸化物系漂白剤は塩素系漂白剤に比べて一般に漂白力が劣り、十分な漂白効果を得るためには、かなり長時間を要するという欠点を有している。

【0005】このため従来から、過酸化水素、過炭酸塩、過ホウ酸塩などの過酸化物を主体とする漂白剤に、テトラセチルエチレンジアミン (T A E D) やテトラセチルグリコールウリル (T A G U) などの漂白向上剤を併用して漂白効果を高めることが行われている。

20 【0006】しかしながら、これら従来の漂白向上剤の効果は、低温では十分なものではない上、特に色柄物などの被処理物が漂白剤により酸化されて変退色されやすく、漂白向上剤を配合した漂白剤組成物において、低温での漂白活性や被処理物、特に色柄物の変退色の問題について、これを解決したものは、まだ知られていない。

【0007】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、特に過酸化物系漂白剤と併用した場合にその漂白効果を著しく向上させうる漂白向上剤、及びこの漂白向上剤と過酸化物系漂白剤とを含有し、優れた漂白効果を有するとともに、被処理物に対して変退色を生じさせることが少ない漂白剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】
【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するポリフェノール酸誘導体が、漂白剤、特に過酸化物系漂白剤と併用した場合、その漂白効果を著しく向上させること、そして該ポリフェノール酸誘導体と過酸化物系漂白剤とを含有する漂白剤組成物は優れた漂白効果を有し、低温でも良好な漂白効果を奏し、しかも被処理物、特に色柄物の変退色を抑制しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、一般式
【化 3】

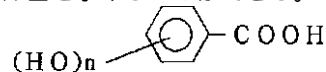
(I)

50 し R は炭化水素基又は置換炭化水素基)、他は水素原子又は炭化水素基であり、n は 2 又は 3 である] で表わさ

れるアシルオキシ置換安息香酸又はその官能的酸誘導体から成る漂白向上剤及びこれを過酸化水素系漂白剤とともに含有する漂白剤組成物を提供するものである。

【0010】この一般式(Ⅰ)中のnは2又は3であるが、3の方が好ましい。また、この中のAのうちの一部又は全部はR・CO-基であることが必要であるが、全部がR・CO-基であるのが好ましい。この基の中のRは炭化水素基又は置換炭化水素基であるが、炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基のようなアラルキル基、フェニル基、ジフェニル基のようなアリール基などを挙げることができるし、また置換炭化水素基の例としては、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、エトキシブチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ブトキシブチル基、メトキシペンチル基のようなアルコキシアルキル基、アセトキシメチル基、プロピオキシエチル基のようなアシル化アルキル基、メトキシフェニル基、ジエトキシフェニル基のようなアルコキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、アセトキシフェニル基などを挙げることができる。この中で特に好ましいのは、Rがメチル基又はプロピル基の場合である。

【0011】次にR・CO-基以外のAとしては、水素原子又は炭化水素基があるが、この炭化水素基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基のようなアルキル基、ベンジル基、フェネチル基のようなアラルキル基、フェニル基のようなアリール基を挙げることができる。*



(式中のnは前記と同じ意味をもつ)で表わされるポリヒドロキシ安息香酸あるいはそのヒドロキシル基の水素原子の一部が前記Aに相当する基で置換されたもの又はその塩、エステルをアシル化剤と反応させるか、あるいはこのようにして得られたアシルオキシ置換安息香酸をさらに酸ハロゲン化剤、例えばハロゲン化チオニルと反応させるか、あるいはこのようにして得た酸ハライドにさらにアンモニア、第一アミン又は第二アミンを反応させることによって製造することができる。この際のアシル化剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸のような酸無水物や酢酸クロリド、プロピオン酸クロリドのような酸ハライドが好適である。

【0015】また、一般式(Ⅰ)のアシルオキシ置換安息香酸の酸無水物又は混合酸無水物は、常法に従ってこの化合物の2分子を縮合させるか、他のカルボン酸と縮合させることによって製造される。

【0016】本発明の漂白剤組成物は、(A)成分として過酸化水素系漂白剤を、(B)成分として前記一般式(Ⅰ)で表わされるポリフェノール酸誘導体から成る漂

*【0012】したがって、前記一般式(Ⅰ)で表わされるアシルオキシ置換安息香酸の具体例としては、2,4ジアセチルオキシ安息香酸、2,6ジアセチルオキシ安息香酸、3,4ジアセチルオキシ安息香酸、3,5ジアセチルオキシ安息香酸、2,4ジプロピオニルオキシ安息香酸、3,4,5トリアセチルオキシ安息香酸、2,3,4トリアセチルオキシ安息香酸、3,4,5トリプロピオニルオキシ安息香酸、3,4ジアセチルオキシ 5プロピオニルオキシ安息香酸、3アセチルオキシ 4,5ジプロピオニルオキシ安息香酸、2ヒドロキシ 4アセチルオキシ安息香酸、3ヒドロキシ 4アセチルオキシ安息香酸、3ヒドロキシ 4,5ジアセチルオキシ安息香酸、3,4ジヒドロキシ 5プロピオニルオキシ安息香酸、3メトキシ 4,5ジアセチルオキシ安息香酸、2ベンジルオキシ 4アセチルオキシ安息香酸などがある。

【0013】次に、これらのアシルオキシ置換安息香酸の官能的酸誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属との塩、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ベンジルエステルのようなエステル類、酸アミド、Nメチル酸アミド、Nエチル酸アミド、N,Nジメチル酸アミドのような酸アミド類、酸クロリド、酸プロミドのような酸ハライド類、酸無水物及び混合酸無水物を挙げることができる。

【0014】この一般式(Ⅰ)のアシルオキシ置換安息香酸又はその官能的誘導体は、例えば一般式【化4】

(Ⅰ)

白向上剤を含有するものであって、該(A)成分の過酸化水素系漂白剤としては、例えば過酸化水素、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウムなどの過炭酸塩、過ホウ酸ナトリウムなどの過ホウ酸塩、過リン酸塩、さらし粉、イソシアヌール酸塩、次亜塩素酸、その他ピロリン酸塩、クエン酸塩、硫酸ナトリウム、尿素、ケイ酸ナトリウムなどの過酸化水素付加物などが挙げられ、特に過酸化水素、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物が好ましい。これらは単独でも、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】また、(B)成分の前記漂白向上剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】本発明の漂白剤組成物において、(A)成分の過酸化水素系漂白剤と(B)成分の漂白向上剤との配合割合は、モル比で20:1ないし1:2、特に有利には10:1ないし1:1とするのが好ましい。この範囲を逸脱すると、十分な漂白力が得られにくくなる傾向が生じる。

【0019】本発明の組成物には、前記の必須成分以外に、本発明の目的をそこなわない範囲で、必要に応じ、従来慣用されている種々の添加成分を配合することができる。

【0020】例えば、本発明の漂白剤組成物は、前記必須成分に、無機あるいは有機の各種ビルダー、陰イオン性あるいは非イオン性の各種界面活性剤、酵素、香料、顔料、蛍光剤などを加えて調製することができる。

【0021】上記ビルダーとしては、例えば硫酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム、ニトリロトリ酢酸ナトリウム、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、その塩などが挙げられる。

【0022】陰イオン性界面活性剤としては、例えば炭素数8~22のアルキル基を有するスルホン酸塩や硫酸塩、炭素数8~22のオレフィンスルホン酸塩、炭素数9~15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数10~22の脂肪酸セッケンなどが挙げられ、好適な塩はアルカリ金属塩、特にナトリウム塩である。

【0023】非イオン性界面活性剤としては、例えば炭素数6~12の直鎖状又は分枝鎖状アルキル基を有し、アルキルフェノール1モルに対し酸化エチレン5~25モルを縮合したアルキルフェノールの酸化エチレン縮合物、炭素数8~22の直鎖又は分枝鎖を有する脂肪族アルコール1モルに対し酸化エチレン5~30モルを縮合した脂肪族アルコールの酸化エチレン縮合物、プロピレングリコールに酸化プロピレンを縮合し、さらに酸化エチレンを縮合したプロピレングリコールの酸化アルキレン縮合物〔例えばプルロニック(商品名)〕、アシル部分の炭素数8~18の脂肪酸のモノ又はジエタノールアミド、炭素数8~22のアルキル基とメチル基及び/又はエチル基を有するアミノキシドなどが挙げられる。

【0024】これらの配合量は、ビルダーで0~80重量%、好ましくは1~50重量%、陰イオン性界面活性剤で0~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、非イオン性界面活性剤で0~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0025】また、酵素としては、水の付加、除去を促進する加水分解酵素、酸化還元を促進する酸化還元酵素、基を1つの分子から他の分子へ転移し、汚れを変質させて除去を促進する転移酵素、分子間の結合を切断し汚れを分解して除去を促進するリガーゼやリパーゼ、分子を異性化し、汚れを化学的に変質して除去を促進する酵素などが使用でき、これらの中では加水分解酵素が好ましく、中でも特にプロテアーゼが好ましい。

【0026】プロテアーゼとしては、例えばセリンプロテアーゼ、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲナーゼ、ケラチナーゼ、エステラーゼ、スブチリシン、パパイン、カルボキシペプチターゼA及びB、ア

ミノペプチターゼなどが挙げられ、中でもセリンプロテアーゼが好ましい。これらの市販品としては、例えばアスカラーゼ(ノボ・インダストリー社製)、エスペラーゼ(ノボ・インダストリー社製)、ピロプラーゼ(長瀬産業社製)、マクサターゼ(ギスト・ブローケデス社製)、ALP-2(明治製菓社製)、スペラーゼ(ファイザー社製)などが容易に入手しうる。酵素の配合量は、0.01~5重量%の範囲が好ましい。

【0027】本発明の漂白剤組成物においては、(B)成分の前記漂白向上剤は1種又は2種以上を粒状に調製して配合するのが好ましい。この粒状化に際しては、該漂白向上剤100重量部に対し、バインダーの1種又は2種以上の混合物5~200重量部、好ましくは10~100重量部を加えて造粒するのがよい。

【0028】この際に用いるバインダーとしては5~60、好ましくは10~40で流動性のある非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、流動パラフィン、高級アルコールなどを単独で又は2種以上の混合物で用いるのが好ましい。該非イオン性界面活性剤の好適例としては、下記(1)~(6)に示すものが挙げられる。

【0029】(1) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル。

(2) 平均炭素数6~12のアルキル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル。

(3) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのプロピレンオキシドを付加した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。

(4) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのブチレンオキシドを付加したポリオキシブチレンアルキル又はアルケニルエーテル。

(5) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、総和で1~20モルのエチレンオキシドとプロピレンオキシドあるいはエチレンオキシドとブチレンオキシドを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(ここで、エチレンオキシドと、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドとのモル比は、1:99~99:1である)。

(6) エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、あるいはエチレンオキシドとブチレンオキシドとの共重合体。

【0030】また、造粒法としては、押出し造粒法、転動式造粒法、圧縮式造粒法などの公知の方法が用いられ、活性化剤やバインダーの種類などに応じて適宜好適なものを採択すればよい。例えば、押出し造粒機を用い

て造粒する場合、造粒の前工程として粒径150 μm以下に微粉碎した漂白向上剤を公知の混合機で均一に混合したのち、バインダーを除々に加えて粉体とバインダーを十分に混練し、次いで混練した混合物を押し出し造粒機にチャージして造粒したのち、篩別される。なお、必要に応じ、粒子特性を改善するため、篩別する前に平均一次粒径0.1 μm以下の無機微粉体、例えば微粉シリカなどで造粒物の表面を被覆してもよい。

【0031】次に、漂白洗浄剤組成物は、上記漂白剤組成物を洗浄剤特に粒状洗剤と混合して得られる。この洗浄剤としては、通常の衣料用洗浄剤を用いることができる。衣料用洗浄剤は、例えば以下の(I)~(X)に例示した各成分を含有することができ、これらの含有成分は用途に応じて適宜選択される。粒状洗剤は所要の成分を含むスラリーを粒径200~500 μm、見掛け比重0.15~0.40 g/mlとなるように噴霧乾燥することにより得られ、また、得られた噴霧乾燥品にさらに所望の洗剤成分を粉体ブレンドすることもできる。

【0032】(I)界面活性剤

1) 平均炭素数10~16の直鎖状又は分枝鎖状アルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩。

2) 平均炭素数10~20の直鎖状又は分枝鎖状アルキル基又はアルケニル基を有し、1分子内に平均0.5~8モルのエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドあるいはエチレンオキシド/プロピレンオキシドを1/99~99/1のモル比で、又はエチレンオキシド/ブチレンオキシドを1/99~99/1のモル比で付加したアルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩。

3) 平均炭素数10~20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硫酸塩。

4) 平均炭素数10~20のオレフィンスルホン酸塩。

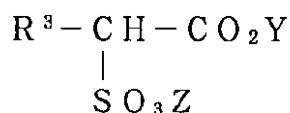
5) 平均炭素数10~20のアルカンスルホン酸塩。

6) 平均炭素数10~24の飽和又は不飽和脂肪酸塩。

7) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1分子中に平均0.5~8モルのエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドあるいはエチレンオキシド/プロピレンオキシドを1/99~99/1のモル比で、又はエチレンオキシド/ブチレンオキシドを1/99~99/1のモル比で付加した、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩。

【0033】8) 一般式

【化5】



(式中のR³は炭素数10~20のアルキル基又はアル

ケニル基、Yは炭素数1~3のアルキル基又はアルカリ金属イオンなどの対イオン、Zはアルカリ金属イオンなどの対イオンである)で表わされる スルホン脂肪酸塩又はエステル。

9) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル。

【0034】10) 平均炭素数6~12のアルキル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル。

11) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのプロピレンオキシドを付加した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。

12) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのブチレンオキシドを付加したポリオキシブチレンアルキル又はアルケニルエーテル。

13) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、総和で1~30モルのエチレンオキシドとプロピレンオキシドあるいはエチレンオキシドとブチレンオキシドを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(ここで、エチレンオキシドと、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドとのモル比は、1:99~99:1が適当である)。

14) 平均炭素数10~20の脂肪酸とショ糖からなるショ糖脂肪酸エステル。

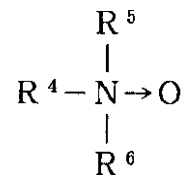
15) 平均炭素数10~20の脂肪酸とグリセリンからなる脂肪酸グリセリンモノエステル。

16) アルキルポリグリコシド。

17) アルキルグリコシドエステル。

【0035】18) 一般式

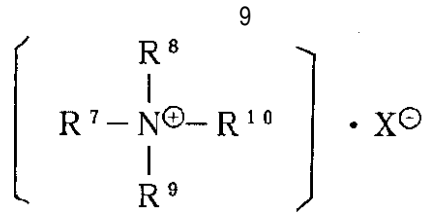
【化6】



(式中のR⁴は炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基、R⁵、R⁶は炭素数1~3のアルキル基である)で表わされるアルキルアミンオキシド。

【0036】19) 一般式

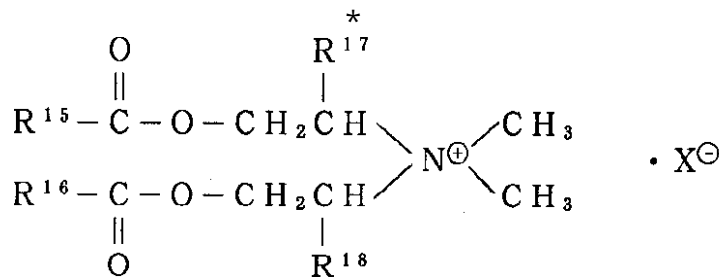
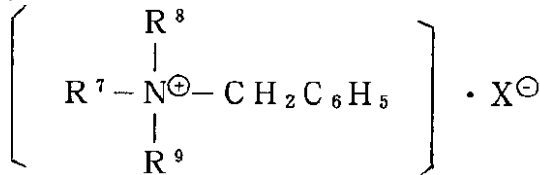
【化7】



(式中の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} のうち少なくとも1つは炭素数8~24のアルキル基又はアルケニル基、他は炭素数1~5のアルキル基であり、Xはハロゲン又はアルキルサルフェートである)で表わされるカチオン界面活性剤。

【0037】20) 一般式

【化8】



(式中のXは前記と同じ意味を示し、 R^{15} 及び R^{16} は炭素数5~21のアルキル基又はアルケニル基、 R^{17} 及び R^{18} は水素原子又はメチル基である)で表わされるカチオン界面活性剤。

【0040】(II)二価金属イオン捕捉剤

1) オルトリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、フィチン酸塩などのリン酸塩。

【0041】2) エタン 1,1 ジホスホン酸塩、エタン 1,1,2 トリホスホン酸塩、エタン 1 ヒドロキシ 1,1 ジホスホン酸塩及びその誘導体、エタン 1 ヒドロキシ 1,1,2 トリホスホン酸塩、エタン 1,2 ジカルボキシ 1,2 ジホスホン酸塩、メタンヒドロキシホスホン酸塩などのホスホン酸塩。

3) 2 ホスホノブタン 1,2 ジカルボン酸塩、1 ホスホノブタン 2,3,4 トリカルボン酸塩、メチルホスホノコハク酸塩などのホスホノカルボン酸塩。

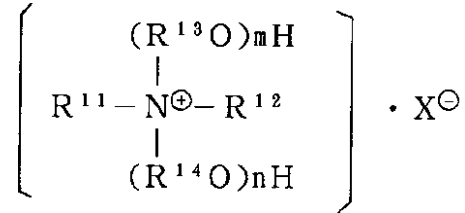
4) グリシン塩、アスパラギン酸塩、グルタミン酸塩などのアミノ酸塩。

5) ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、ジエチレントリアミン五酢酸塩などのアミノポリ酢酸塩。

* (式中の R^7 、 R^8 、 R^9 及びXは前記と同じ意味を示す)で表わされるカチオン界面活性剤。

【0038】21) 一般式

【化9】



(式中のXは前記と同じ意味を示し、 R^{11} は炭素数8~24のアルキル基又はアルケニル基、 R^{12} は炭素数8~24のアルキル基又はアルケニル基あるいは炭素数1~5のアルキル基、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数2~3のアルキレン基、m及びnは1~20である)で表わされるカチオン界面活性剤。

【0039】22) 一般式

【化10】

【0042】6) ジグリコール酸塩、オキシジコハク酸塩、カルボキシメチルオキシコハク酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、シュウ酸塩、リンゴ酸塩、グルコン酸塩、カルボキシメチルコハク酸塩、カルボキシメチル酒石酸塩の有機酸塩。以上、1)から6)の塩としてはアルカリ金属塩が好ましい。

7) ポリアクリル酸、ポリフマル酸、ポリマレイン酸、ポリヒドロキシアクリル酸などの高分子電解質。

【0043】8) アルミノケイ酸塩、例えば一般式

【化11】

$x(\text{M}_2\text{O}) \cdot y(\text{SiO}_2) \cdot w(\text{H}_2\text{O})$

(式中のMはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の1当量相当、x、y及びwは各成分のそれぞれのモル数を表わし、通常xは0.7~1.5、yは1~3、wは任意の数である)で表わされる結晶性アルミノケイ酸塩若しくは無定形アルミノケイ酸塩又はそれらの混合物。

【0044】(III)アルカリ剤あるいは無機電解質例えばケイ酸塩、硫酸塩などが挙げられ、塩としてはアルカリ金属塩が好ましい。

【0045】(IV)再汚染防止剤

例えばポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロースなど。

【0046】(V) 酵素

例えばプロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼなど。

(VI) 蛍光染料

例えば4,4-ビス(2-スルホスチリル)ピフェニル塩、4,4-ビス(4-クロロ-3-スルホスチリル)ピフェニル塩、2-(スチリルフェニル)ナフトチアゾール誘導体、4,4-ビス(トリアゾール-2-イル)スチルベン誘導体、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸誘導体など。

【0047】(VII) 香料、色素

(VIII) すすぎ改良剤

(IX) 粘度調整剤

(X) 柔軟付与剤

本発明の漂白剤組成物を粒状洗剤と混合し漂白洗浄剤組成物とする場合、過酸化系漂白剤は漂白洗浄剤組成物全量に対し1~95重量%となるように配合するのが好ましい。

【0048】

【発明の効果】本発明の漂白向上剤は、過酸化系漂白剤と併用することにより、その漂白効果を著しく向上させることができる。また該漂白向上剤と過酸化系漂白剤を含有する本発明の漂白剤組成物は優れた漂白効果を有し、低温でも良好な漂白効果が認められるとともに、被処理物、特に色柄物の変退色を抑制することができ

$$\text{漂白率(\%)} = \frac{\text{漂白処理布の反射度} - \text{汚染布の反射度}}{\text{未処理綿布の反射度} - \text{汚染布の反射度}} \times 100$$

【0052】(2) 変退色度の評価試験方法：下記のようにして作成した染色布を5×5cmに裁断してシャ

ール中に敷き、この布上に漂白洗浄剤組成物を200mgをのせ、水を噴霧し、1時間放置したのち、水洗して風乾する。乾燥後の布の変退色状態を次の基準で評価した。

：漂白洗浄剤組成物に接触した部分が全く変色せず、斑点状のものが認められない
 ：漂白洗浄剤組成物に接触した部分の変退色が極めて少なく、斑点状のものがわずかに認めらるにすぎず、実用上全く支障はない

：漂白洗浄剤組成物に接触した部分がかなり変退色し、斑点状のものがかなり認められる

×：漂白洗浄剤組成物に接触した部分が著しく変退色し、斑点状のものが多数認められる

【0053】上記染色布は、染料(C.I.No. Reactive Red 21)と無水硫酸ナトリウムを水に溶解し、これに綿布を入れ、60℃で20分間保持したのち、炭酸ナトリウムを加え、さらに60℃で60分間保持した。次いで、水洗し、酢酸水溶液で洗浄し、

* する。

【0049】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。本発明の実施例及び比較例における漂白率の測定試験方法及び変退色の評価試験方法は次のとおりである。

【0050】(1) 漂白率の測定試験方法：漂白洗浄剤組成物を25g、硬度3°DHの水に0.5%濃度になるように添加し、この中に下記のようにして作成した汚染布を浸して30分間放置したのち、25g、硬度3°DHの水を加えて6倍に希釈し、Tergometer(米国テストング社製)を用いて回転数120rpmで10分間洗浄した。このように漂白処理した汚染布を洗濯機で1分間の脱水、1分間のオーバーフローすすぎ及び1分間脱水を順次行ったのち、アイロンがけにより乾燥して漂白処理布を作成した。上記汚染布は、水に紅茶を入れ5分間煮沸して紅茶色素を抽出した液に、綿布を入れ、30分間煮沸しながら染色させたのち、得られた汚染布を絞り風乾して作成した。

【0051】次いで、上記漂白処理布、汚染布及び未処理綿布の反射度を光電式反射度計(Elrepho Color Zeiss社製)を用いてそれぞれ測定し、次の式により漂白率を求めた。

【数1】

$$\text{漂白率(\%)} = \frac{\text{漂白処理布の反射度} - \text{汚染布の反射度}}{\text{未処理綿布の反射度} - \text{汚染布の反射度}} \times 100$$

さらにアニオン性界面活性剤水溶液で5分間煮沸処理し、水洗、乾燥して作成した。

【0054】参考例

200ミリリットルのナスフラスコ中で没食子酸5.0gと無水酢酸20gとを混ぜ、0℃に冷却し、マグネチックスターラーでかきまぜたのち、これにピリジン1.5gを添加し、さらに室温で3時間かきまぜた。次いでこの反応生成物を抽出すると白色結晶が得られた。エタノールより再結晶することにより、3,4,5-トリアセトキシ安息香酸の白色結晶8.04gを得た。収率92%

【0055】実施例1~9、比較例1~2

表1に示す組成の粒状洗剤88重量%に、表2に示すように過炭酸ナトリウム10重量%と参考例で得た3,4,5-トリアセトキシ安息香酸、あるいは他のポリフェノール酸誘導体2重量%を配合して漂白洗浄剤組成物を調製した。

【0056】

【表1】

成 分		配合量 (重量%)
L A S - N a	*1	1 0
A S - N a	*2	2
A O S - N a	*3	1 0
ゼオライト (4 A型)		1 6
ケイ酸ソーダ		1 0
炭酸ソーダ		1 0
チノパールCBS-X	*4	0. 2
酵素 (アラカラーゼ20T)	*5	0. 4
水		5
硫酸ソーダ		残 部

【0057】*1：アルキル基の炭素数12の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

*2：C₁₀₋₁₆ のアルキル硫酸ナトリウム

*3：C₁₄₋₁₈ の オレフィンスルホン酸ナトリウム

*4：ジスチリルピフェニル型蛍光増白剤

*5：噴霧乾燥後に粉体ブレンドしたもの

【0058】また、比較のため、前記ポリフェノール酸*20

*誘導体に代えてテトラアセチルエチレンジアミンを用いた組成物及び粒状洗剤90重量%に過炭酸ナトリウム10重量%のみを配合した組成物を調製した。これらの組成物について漂白率及び変退色度を求めた。その結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	実 施 例									比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	
組 成 重 量 %	過炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	粒状洗剤	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	90
	テトラアセチルエチレンジアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
	2,4-ジアセチルオキシ安息香酸	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,4,5-トリアセチルオキシ安息香酸	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,4,5-トリアセチルオキシ安息香酸メチル	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,4,5-トリアセチルオキシ安息香酸アミド	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
	2-ヒドロキシ-4-アセチルオキシ安息香酸	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
	3-メトキシ-4,5-ジアセチルオキシ安息香酸	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
	2-メトキシエトキシ-4-アセチルオキシ安息香酸	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
2-ベンジルオキシ-4-アセチルオキシ安息香酸	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	
2-アセトキシエトキシ-4-アセチルオキシ安息香酸	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	
漂 白 率 (%)	44	47	41	42	40	45	42	42	41	40	25	
変 退 色 度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	

【0060】表2から明らかなように、本発明の漂白向上剤以外の漂白向上剤を用いた比較例1の組成物では、変退色度が大きく、また漂白向上剤を全く使用しない比

40 較例2の組成物では、漂白率が低下するのに対し、本発明の各実施例の組成物では、漂白率が高く、かつ変退色度が小さいことが分る。

【手続補正書】

【提出日】平成6年1月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明の漂白剤組成物は、(A)成分として過酸化系漂白剤を、(B)成分として前記一般式(I)で表わされるポリフェノール酸誘導体から成る漂白向上剤を含有するものであって、該(A)成分の過酸

化物系漂白剤としては、例えば過酸化水素、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウムなどの過炭酸塩、過ホウ酸ナトリウムなどの過ホウ酸塩、過リン酸塩、その他ピロリン酸塩、クエン酸塩、硫酸ナトリウム、尿素、ケイ酸ナトリウムなどの過酸化水素付加物などが挙げられ、特に過*

* 酸化水素、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物が好ましい。これらは単独でも、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 紳一
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内