

WO 2009/110590 A1

## (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  
2009年9月11日(11.09.2009)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2009/110590 A1

## (51) 国際特許分類:

*A01N 59/16* (2006.01)      *A01N 37/44* (2006.01)  
*A01N 33/04* (2006.01)      *A01P 3/00* (2006.01)  
*A01N 37/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054279

(22) 国際出願日: 2009年3月6日(06.03.2009)

(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 2008-057847 2008年3月7日(07.03.2008) JP  
 特願 2009-029164 2009年2月10日(10.02.2009) JP  
 特願 2009-029165 2009年2月10日(10.02.2009) JP  
 特願 2009-029166 2009年2月10日(10.02.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 河野 陽介(KONO, Yosuke) [JP/JP]; 〒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). 久保園 隆康(KUBOZONO, Takayasu)

[JP/JP]; 〒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). 岩佐 佑希子(IWASA, Yukiko) [JP/JP]; 〒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). 末國 智成(SUEKUNI, Tomonari) [JP/JP]; 〒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). 寺林 剛(TER-ABAYASHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒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). 橋本 恵美子(HASHIMOTO, Emiko) [JP/JP]; 〒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). 勝賀瀬暢一(SHOGASE, Nobukazu) [JP/JP]; 〒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). 宮原 岳彦(MIYAHARA, Takehiko) [JP/JP]; 〒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).

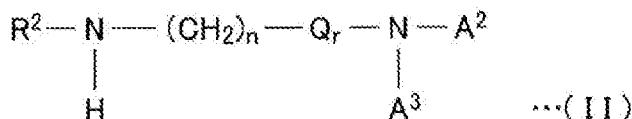
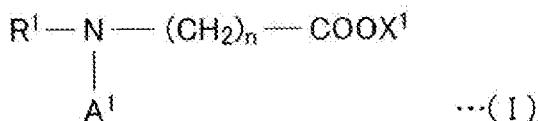
(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.);  
 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号  
 Tokyo (JP).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE,

[続葉有]

(54) Title: STERILE/ANTIBACTERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 除菌・抗菌性組成物



(57) **Abstract:** Disclosed is a sterile/antibacterial composition, a liquid detergent composition or a composition for treating a fiber product, which comprises a mixture of components (A1) and (B1) or a complex formed by the components (A1) and (B1), where-in the component (A1) is a water-soluble silver salt, a water-soluble copper salt or a water-soluble zinc salt and the component (B1) is at least one long-chain alkylamine compound selected from a compound represented by general formula (I) and a compound represented by general formula (II) and/or an anion produced from the long-chain alkylamine compound. [In formula (I), R<sup>1</sup> represents an alkyl group having 8 to 22 carbon atoms; A<sup>1</sup> represents a hydrogen atom or (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>; X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> independently represent a hydrogen atom, an alkali metal atom, an alkali earth metal atom, or a cationic ammonium group; n represents a number of 1 to 3; and m represents a number of 1 to 3.] [In formula (II), R<sup>2</sup> represents an alkyl or acyl group having 8 to 22 carbon atoms; Q represents (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>); r represents a number of 1 or 0, provided that A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> independently represent a hydrogen atom or a methyl group when r represents 0, and A<sup>2</sup> represents a hydrogen atom and A<sup>3</sup> represents a hydrogen atom or CH<sub>2</sub>-COOX<sup>3</sup> when r represents 1; X<sup>3</sup> represents a hydrogen atom, an alkali metal atom, an alkali earth metal atom or a cationic ammonium group; n represents a number of 1 to 3; and m represents a number of 1 to 3.]

(57) 要約:

[続葉有]



KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

---

(A 1) 成分: 水溶性銀塩、水溶性銅塩、または水溶性亜鉛塩と、(B 1) 成分: 下記一般式(I)及び(I I)からなる群より1種以上選択される長鎖アルキルアミン化合物、および/または、該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオンとの混合物、または(A 1)成分と(B 1)成分とで形成する錯体を含有することを特徴とする除菌・抗菌剤組成物、液体洗浄剤組成物及び繊維製品用処理剤組成物。[式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数8~22のアルキル基、A<sup>1</sup>は水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、カチオン性アンモニウム基、nは1~3、mは1~3を示す。][式(I I)中、R<sup>2</sup>は炭素数8~22のアルキル基またはアシル基、Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)、rは1、0であり、rが0のとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は水素原子、メチル基、rが1のとき、A<sup>2</sup>は水素原子、A<sup>3</sup>は水素原子、CH<sub>2</sub>COOX<sup>3</sup>、X<sup>3</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、カチオン性アンモニウム基、nは1~3、mは1~3を示す。]

## 明細書

### 除菌・抗菌性組成物

#### 技術分野

[0001] 本発明は、除菌剤組成物及び抗菌剤組成物、液体洗浄剤組成物、纖維製品用処理剤組成物に関する。

本願は、2008年3月7日に日本に出願された特願2008-057847号、2009年02月10日に日本に出願された特願2009-029164号、2009年02月10日に日本に出願された特願2009-029165号及び2009年02月10日に日本に出願された特願2009-029166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] 洗剤を始めとする日用品分野における除菌・抗菌剤組成物としては、4級アンモニウム塩を中心とする有機系化合物が主に用いられてきた。しかし、有機系化合物はグラム陰性菌(大腸菌など)に対する効果が低いことから、近年、無機系化合物が注目されている。無機系化合物としては、光触媒作用を有するもの、並びに銀、銅、亜鉛などの金属類を含む金属化合物(例えば硫酸銀や硫酸亜鉛等)及び金属と多座配位子との錯体(金属錯体)等が挙げられる。中でも特に、除菌・抗菌効果を有する金属による従来の金属錯体は、ごく少量で菌に作用する傾向にある。

近年、清潔志向の高まりから、纖維製品を洗濯した際の効果としては、目に見える汚れ落ち具合のみならず、ニオイ汚れに対する洗浄効果(消臭効果)や防臭効果が求められるようになってきている。洗濯後の衣類からニオイが発生する原因の一つとして、洗濯では完全に除去されずに残存した皮脂などの汚れが微生物によって分解されることが知られている。

[0003] 具体的に、除菌・抗菌効果を有する金属化合物を用いた例としては、除菌・抗菌性無機金属含有成分と、カチオン性高分子及び／又は塩基性高分子とを含有した除菌・抗菌性液体組成物が提案されている(特許文献1参照)。

また、除菌・抗菌効果を有する金属錯体を用いた例としては、過酸化水素、アルカリ金属原子炭酸塩の過酸化水素付加物及び過ほう酸塩よりなる群から選択される少な

くとも1つの化合物と、周期律表第3族ないし第12族よりなる群から選択された金属と多座配位子との錯体を含有する組成物が提案されている(特許文献2参照)。

また、特許文献1～4において、除菌・抗菌性を有する無機金属化合物を使用して、微生物等の菌に作用させて消臭効果を得ようとする方法が検討されており、特許文献5、6においては、除菌・抗菌性を有する無機金属化合物を配合した柔軟剤組成物が提案されている。無機金属化合物としては、銀、銅、亜鉛などの金属類を含む化合物や、これらの金属と多座配位子との錯体(金属錯体)等を用いるのが一般的である。

特許文献1:特開2006-151907号公報

特許文献2:特開平9-132797号公報

特許文献3:特開2007-176985号公報

特許文献4:特開平3-141205号公報

特許文献5:特開2001-192967号公報

特許文献6:特開2001-200473号公報

## 発明の開示

### 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で提案されている除菌・抗菌性液体組成物においては、除菌・抗菌効果を有する無機金属含有成分の金属含有量が高く、特に銀を用いた場合には経済的な問題が生じてくる。

なお、特許文献1の除菌・抗菌性液体組成物における、カチオン性高分子及び／又は塩基性高分子は、無機金属含有成分を着色や沈降が生じないように安定配合させる目的で配合されており、除菌・抗菌効果に影響のあるものではない。

また、無機金属化合物を繊維製品用の洗浄剤に配合した場合、洗浄剤が洗濯時に多量の水で希釈されることから、十分な除菌効果や抗菌効果を発現するためには多量の無機金属化合物を配合する必要があり、経済性で不利であった。

加えて、特に液体洗浄剤の場合は、無機金属化合物等の洗浄剤成分を液中に安定に配合させ、洗浄剤の保存安定性を保持することが求められている。

ところが、洗浄剤に無機金属化合物を単に配合しただけでは、必ずしも十分な除菌

効果や抗菌効果、ならびに防臭効果は得られにくく、さらなる除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果の向上が求められている。

[0005] 一方、特許文献2では、除菌・抗菌効果を有するごく少量の金属錯体と、過酸化水素や過炭酸ナトリウム等の過酸化物とを併用している。除菌・抗菌効果を有する金属錯体は、グラム陰性菌には高い除菌・抗菌効果を示すが、上述した有機系化合物とは反対にグラム陽性菌(黄色ブドウ球菌など)に対しての除菌・抗菌効果が弱い傾向にある。

ところで、過酸化水素や過炭酸ナトリウム等の過酸化物は、金属との併用により除菌・抗菌効果の向上が見られる。従って、グラム陰性菌及びグラム陽性菌双方への除菌・抗菌効果を得るために、このように金属錯体と過酸化物を併用する方法が用いられることがある。

[0006] しかしながら、金属錯体と過酸化物を併用すると、金属錯体により過酸化物が分解し、除菌・抗菌効果が軽減することがあった。そのため、金属錯体と過酸化物を併用し、除菌・抗菌剤組成物としてより効果的に菌に作用させるには、使用直前に、固体または液体状の金属錯体と過酸化物とを混合するのが好ましく、金属錯体と過酸化物の混合物は長期の保存には不向きであった。

また、金属錯体と過酸化物を併用しても、グラム陽性菌に対する除菌・抗菌効果は必ずしも十分なものではなかった。

[0007] 本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、過酸化物を使用しなくても、少量の金属でグラム陽性菌とグラム陰性菌の双方に対して優れた除菌・抗菌効果を發揮できる除菌・抗菌剤組成物や、保存安定性を維持しつつ、優れた除菌効果または抗菌効果を発現できる液体洗浄剤組成物、また優れた除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果を発現できる纖維製品用処理剤組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、洗濯により無機金属化合物の除菌・抗菌効果を利用して消臭効果を得るには、洗濯後の纖維製品に無機金属化合物が吸着していくことが必要であることに着目した。しかし、洗浄剤中や処理剤中の無機金属化合物は、その多くが濯ぎなどの洗濯過程で流されやすく、単に無機金属化合物を洗浄剤

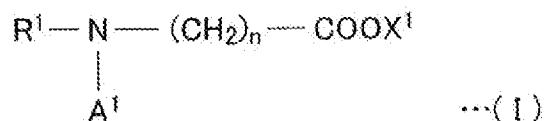
中や処理剤に配合しただけでは、洗濯後の纖維製品に無機金属化合物が吸着残留しにくかった。そこで、本発明者らは無機金属化合物の吸着残留性に着目して検討した結果、特定の成分を無機金属化合物と併用することで、洗濯後の纖維製品に対する無機金属化合物の吸着残留性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] [1] 本発明の除菌・抗菌剤組成物は、下記(A1)成分と(B1)成分との混合物、または(A1)成分と(B1)成分とで形成する錯体を含有することを特徴とする。

(A1)成分：水溶性銀塩、水溶性銅塩、または水溶性亜鉛塩。

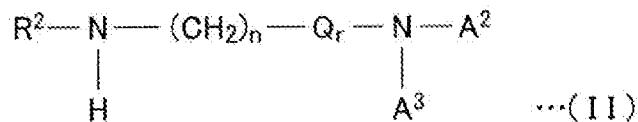
(B1)成分：下記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択される長鎖アルキルアミン化合物、および／または、該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン。

[化1]



[式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数8～22のアルキル基を示す。A<sup>1</sup>は、水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C OOX<sup>2</sup>のいずれかを示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

[化2]



[式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数8～22のアルキル基、炭素数8～22のアシル基のいずれかを示す。Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)であり、rは1または0を示す。rが0であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、メチル基のいずれかより選択される。rが1であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>のどちらか一方は水素原子であり、他方は水素原子、CH<sub>2</sub> COOX<sup>3</sup>のいずれかである。X<sup>3</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原

子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。】

[2] 本発明の除菌・抗菌剤組成物は、前記R<sup>1</sup>が炭素数12～18のアルキル基であることが好ましい。

[3] 本発明の除菌・抗菌剤組成物は、前記R<sup>2</sup>が炭素数12～18のアルキル基、炭素数12～18のアシル基のいずれかであることが好ましい。

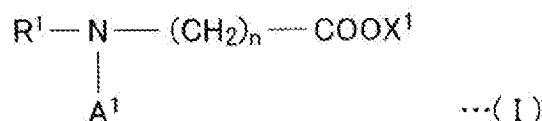
[4] 下記(A2)成分と、(B2)成分と、(C)成分とを含有することを特徴とする液体洗浄剤組成物。

(A2)成分：水溶性亜鉛塩、水溶性銅塩、または水溶性銀塩。

(B2)成分：ポリエチレンイミン、または、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン（ただし、前記長鎖アルキルアミン化合物は、下記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択されるものである。）。

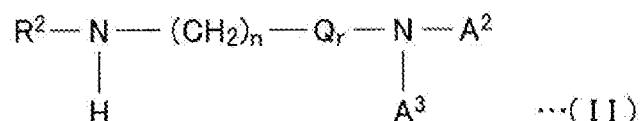
(C)成分：界面活性剤。

[化3]



[式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数8～22のアルキル基を示す。A<sup>1</sup>は、水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>のいずれかを示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。】

[化4]



[式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数8～22のアルキル基、炭素数8～22のアシル基のいずれかを示す。Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)であり、rは1または0を示す。rが0であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>

は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、メチル基のいずれかより選択される。rが1であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>のどちらか一方は水素原子であり、他方は水素原子、CH<sub>2</sub>COOX<sup>3</sup>のいずれかである。X<sup>3</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

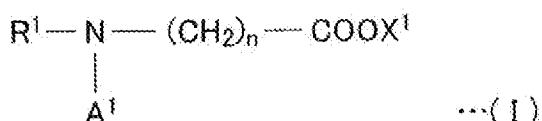
[5] 下記(A3)成分と(B3)成分との混合物または(A3)成分と(B3)成分とで形成する錯体と、下記(D)成分とを含有することを特徴とする繊維製品用処理剤組成物。

(A3)成分：水溶性銀塩、水溶性銅塩、または水溶性亜鉛塩。

(B3)成分：ポリエチレンイミン、または、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン(ただし、前記長鎖アルキルアミン化合物は、下記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択されるものである。)。

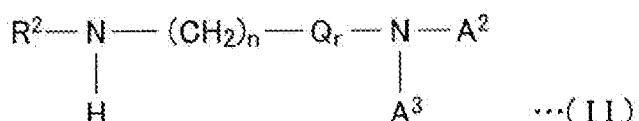
(D)成分：カチオン性界面活性剤、またはカチオン性高分子化合物。

[化5]



[式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数8～22のアルキル基を示す。A<sup>1</sup>は、水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>のいずれかを示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

[化6]



[式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数8～22のアルキル基、炭素数8～22のアシル基のいずれかを示す。Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)であり、rは1または0を示す。rが0であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、メチル基のいずれかより選択される

。rが1であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>のどちらか一方は水素原子であり、他方は水素原子、CH<sub>2</sub>COOX<sup>3</sup>のいずれかである。X<sup>3</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

## 発明の効果

[0010] 本発明の除菌剤組成物または抗菌剤組成物によれば、過酸化物を使用しなくても、少量の金属でグラム陽性菌とグラム陰性菌の双方に対して優れた除菌・抗菌効果を発揮できる除菌・抗菌剤組成物や、保存安定性を維持しつつ、優れた除菌効果または抗菌効果を発現できる液体洗浄剤組成物、また、優れた除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果を発現できる纖維製品用処理剤組成物を提供することを目的とする。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の除菌・抗菌剤組成物は、下記(A1)成分と(B1)成分との混合物、または(A1)成分と(B1)成分とで形成する錯体を含有することを特徴とする。

(A1)成分：水溶性銀塩、水溶性銅塩、または水溶性亜鉛塩。

(B1)成分：前記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択される長鎖アルキルアミン化合物、および／または、該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン。

本発明の液体洗浄剤組成物は、下記(A2)成分と、(B2)成分と、(C)成分とを含有することを特徴とする。

(A2)成分：水溶性亜鉛塩、水溶性銅塩、または水溶性銀塩。

(B2)成分：ポリエチレンイミン、または、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン(ただし、前記長鎖アルキルアミン化合物は、前記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択されるものである。)。

(C)成分：界面活性剤。

本発明の纖維製品用処理剤組成物は、本発明の纖維製品用処理剤組成物(以下、単に「処理剤組成物」という場合がある)は、下記(A3)成分と(B3)成分との混合物または(A3)成分と(B3)成分とで形成する錯体と、下記(D)成分とを含有することを

特徴とする纖維製品用処理剤組成物。

(A3)成分:水溶性銀塩、水溶性銅塩、または水溶性亜鉛塩。

(B3)成分:ポリエチレンイミン、または、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン(ただし、前記長鎖アルキルアミン化合物は、前記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択されるものである。)。

(D)成分:カチオン性界面活性剤、またはカチオン性高分子化合物。

#### [0012] [(A1)成分]

##### [除菌・抗菌剤組成物]

本発明の除菌・抗菌剤組成物において、(A1)成分は除菌効果及び抗菌効果を付与するために用いる。なお、除菌効果とは、洗浄液中や被洗物表面に存在する菌数を減少させる効果を示し、抗菌効果とは、被洗物表面に付着した菌の増殖を抑制する効果を示す。

#### [0013] (A1-1:水溶性銀塩)

水溶性銀塩としては、水に溶解するものであり、その際に銀イオンを放出するものであれば特に種類は限定されない。水溶性銀塩の例としては、硫酸銀、硝酸銀、酢酸銀、フッ化銀、過塩素酸銀などが挙げられるが、取り扱い性および臭気の点で硫酸銀が好ましい。

水溶性銀塩は、特に限定はしないが、銀イオンが除菌・抗菌剤組成物中0.000001質量%(0.01ppm)以上となるように配合すると好ましく、0.000002質量%以上であると更に好ましく、0.000003質量%以上であると特に好ましい。

除菌・抗菌剤組成物中、銀イオンが0.000001質量%以上配合されていれば、十分な除菌効果及び抗菌効果を得られる。

#### [0014] (A1-2:水溶性銅塩)

水溶性銅塩としては、水に溶解するものであり、その際に銅イオンを放出するものであれば特に種類は限定されない。水溶性銅塩の例としては、硝酸銅、硫化銅、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅、シアン化銅、塩化アンモニウム銅、グルコン酸銅、酒石酸銅、過塩素酸銅などが挙げられるが、取り扱い性、コスト、原料供給性等の点で硫酸銅、塩化銅、グルコン酸銅が好ましく、中でも硫酸銅が好適である。

水溶性銅塩は、特に限定はしないが、銅イオンが除菌・抗菌剤組成物中に0.000025質量% (0.25ppm) 以上となるように配合すると好ましく、0.000076質量%以上であると更に好ましく、0.00015質量%以上であると特に好ましい。

除菌・抗菌剤組成物中、銅イオンが0.000025質量%以上配合されていれば、十分な除菌効果及び抗菌効果を得られる。

[0015] (A1-3:水溶性亜鉛塩)

水溶性亜鉛塩としては、水に溶解するものであり、その際に亜鉛イオンを放出するものであれば特に種類は限定されない。水溶性亜鉛塩の例としては、硝酸亜鉛、硫化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、酢亜鉛、シアン化亜鉛、塩化アンモニウム亜鉛、グルコン酸亜鉛、酒石酸亜鉛、過塩素酸亜鉛などが挙げられるが、取り扱い性、コスト、原料供給性等の点で硫酸亜鉛、塩化亜鉛、グルコン酸塩が好ましく、特に硫酸亜鉛が好適である。

水溶性亜鉛塩は、特に限定はしないが、亜鉛イオンが除菌・抗菌剤組成物中0.00046質量% (0.46ppm) 以上となるように配合すると好ましく、0.00014質量%以上であると更に好ましく、0.00023質量%以上であると特に好ましい。

除菌・抗菌剤組成物中、亜鉛イオンが0.000046質量%以上配合されていれば、十分な除菌効果及び抗菌効果を得られる。

[0016] [液体洗浄剤組成物]

(A2)成分は、液体洗浄剤組成物に除菌効果または抗菌効果を付与するために用いる。

(A2-1:水溶性銀塩)

水溶性銀塩としては、水に溶解するものであり、その際に銀イオンを放出するものであれば特に種類は限定されない。水溶性銀塩の例としては、硫酸銀、硝酸銀、酢酸銀、フッ化銀、過塩素酸銀などが挙げられるが、取り扱い性および臭気の点で硫酸銀が好ましい。

液体洗浄剤組成物中の水溶性銀塩の配合量は、特に限定はしないが、0.01質量%以上となるように配合することが好ましく、0.05質量%以上であるとより好ましく、0.09質量%以上であると特に好ましい。洗浄剤組成物中に水溶性銀塩が0.01質量

%以上配合されていれば、十分な除菌効果または抗菌効果が得られる。一方、水溶性銀塩の配合量の上限値については特に限定されないが、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

水溶性銀塩の配合量が5質量%以下であれば、安定性の良好な組成物が得られる。なお、水溶性銀塩の配合量が5質量%を超えて、それに見合う除菌性または抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

#### [0017] (A2-2:水溶性銅塩)

水溶性銅塩としては、水に溶解するものであり、その際に銅イオンを放出するものであれば特に種類は限定されない。水溶性銅塩の例としては、硝酸銅、硫酸銅、硫化銅、塩化銅、酢酸銅、シアン化銅、塩化アンモニウム銅、酒石酸銅、過塩素酸銅などが挙げられるが、取り扱い性、コスト、原料供給性等の点で硫酸銅が好ましい。

液体洗浄剤組成物中の水溶性銅塩の配合量は、特に限定はしないが、0.1質量%以上となるように配合することが好ましく、0.3質量%以上であるとより好ましく、0.5質量%以上であると特に好ましい。洗浄剤組成物中に水溶性亜鉛塩が0.1質量%以上配合されていれば、十分な除菌効果または抗菌効果が得られる。一方、水溶性銅塩の配合量の上限値については特に限定されないが、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

水溶性銅塩の配合量が5質量%以下であれば、安定性の良好な組成物が得られる。なお、水溶性銅塩の配合量が5質量%を超えて、それに見合う除菌性または抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

#### [0018] (A2-3:水溶性亜鉛塩)

水溶性亜鉛塩としては、水に溶解するものであり、その際に亜鉛イオンを放出するものであれば特に種類は限定されない。水溶性亜鉛塩の例としては、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、硫化亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、シアン化亜鉛、塩化アンモニウム亜鉛、酒石酸亜鉛、過塩素酸亜鉛などが挙げられるが、取り扱い性、コスト、原料供給性等の点で硫酸亜鉛が好ましい。

液体洗浄剤組成物中の水溶性亜鉛塩の配合量は、特に限定はしないが、0.2質量%以上となるように配合することが好ましく、0.7質量%以上であるとより好ましく、

1. 0質量%以上であると特に好ましい。洗浄剤組成物中に水溶性亜鉛塩が0.2質量%以上配合されていれば、十分な除菌効果または抗菌効果が得られる。一方、水溶性亜鉛塩の配合量の上限値については特に限定されないが、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

水溶性亜鉛塩の配合量が5質量%以下であれば、安定性の良好な組成物が得られる。なお、水溶性亜鉛塩の配合量が5質量%を超えて、それに見合う除菌性または抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

#### [0019] [繊維製品用処理剤組成物]

(A3)成分は、処理剤組成物に除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果を付与するために用いる。なお、除菌効果とは、洗浄液中や被洗物表面に存在する菌数を減少させる効果を示し、抗菌効果とは、被洗物表面に付着した菌の増殖を抑制する効果を示す。

#### [0020] (A3-1:水溶性銀塩)

水溶性銀塩としては、水に溶解するものであり、その際に銀イオンを放出するものであれば特に種類は限定されないが、20°Cの水100mLに対して、0.5g以上溶解する銀塩が好ましい。このような水溶性銀塩の例としては、硫酸銀、硝酸銀、酢酸銀、フッ化銀、過塩素酸銀などが挙げられるが、取り扱い性および臭気の点で硫酸銀が好ましい。

処理剤組成物中の水溶性銀塩の配合量は、特に限定はしないが、0.03~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましく、0.16~3質量%が特に好ましい。水溶性銀塩の配合量が0.03質量%以上であれば、十分な除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果が得られる。水溶性銀塩の配合量が0.03質量%未満であると、特に大腸菌に対する抗菌効果が低下する傾向にある。一方、水溶性銀塩の配合量が10質量%以下であれば、安定性の良好な組成物が得られる。水溶性銀塩の配合量が10質量%を超えて、それに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

#### [0021] (A3-2:水溶性銅塩)

水溶性銅塩としては、水に溶解するものであり、その際に銅イオンを放出するもので

あれば特に種類は限定されないが、20°Cの水100mLに対して、0.5g以上溶解する銅塩が好ましい。このような水溶性銅塩の例としては、硝酸銅、硫化銅、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅、シアン化銅、塩化アンモニウム銅、グルコン酸銅、酒石酸銅、過塩素酸銅などが挙げられるが、取り扱い性、コスト、原料供給性等の点で硫酸銅、塩化銅、グルコン酸銅が好ましく、中でも硫酸銅が好適である。

処理剤組成物中の水溶性銅塩の配合量は、特に限定はしないが、0.07～10質量%が好ましく、0.2～5質量%がより好ましく、0.4～3質量%が特に好ましい。水溶性銅塩の配合量が0.07質量%以上であれば、十分な除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果が得られる。水溶性銅塩の配合量が0.07質量%未満であると、特に大腸菌に対する抗菌効果が低下する傾向にある。一方、水溶性銅塩の配合量が10質量%以下であれば、安定性の良好な組成物が得られる。水溶性銅塩の配合量が10質量%を超えて、それに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

#### [0022] (A3-3:水溶性亜鉛塩)

水溶性亜鉛塩としては、水に溶解するものであり、その際に亜鉛イオンを放出するものであれば特に種類は限定されないが、20°Cの水100mLに対して、0.5g以上溶解する亜鉛塩が好ましい。このような水溶性亜鉛塩の例としては、硝酸亜鉛、硫化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、シアン化亜鉛、塩化アンモニウム亜鉛、グルコン酸亜鉛、酒石酸亜鉛、過塩素酸亜鉛などが挙げられるが、取り扱い性、コスト、原料供給性等の点で硫酸亜鉛、塩化亜鉛、グルコン酸亜鉛が好ましく、中でも硫酸亜鉛が好適である。

処理剤組成物中の水溶性亜鉛塩の配合量は、特に限定はしないが、0.13～10質量%が好ましく、0.4～5質量%がより好ましく、0.6～3質量%が特に好ましい。水溶性亜鉛塩の配合量が0.13質量%以上であれば、十分な除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果が得られる。水溶性亜鉛塩の配合量が0.13質量%未満であると、特に大腸菌に対する抗菌効果が低下する傾向にある。一方、水溶性亜鉛塩の配合量が10質量%以下であれば、安定性の良好な組成物が得られる。水溶性亜鉛塩の配合量が10質量%を超えて、それに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果

は得られにくく、経済的にも不利となる。

[0023] [(B1)成分]

[除菌・抗菌剤組成物]

(B1)成分は、前記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択される長鎖アルキルアミン化合物、および／または、該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオンであることを特徴とする。本発明の除菌・抗菌剤組成物中において、(B1)成分を(A1)成分と併用して用いることで、グラム陽性菌及びグラム陰性菌双方への除菌効果及び抗菌効果が示される。

[0024] [液体洗浄剤組成物]

(B2)成分は、ポリエチレンイミン、または、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン(ただし、前記長鎖アルキルアミン化合物は、前記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択されるものである)。(B2)成分は、洗濯後の纖維製品(以下、「衣類」という場合がある。)への(A2)成分の吸着残留性を向上させるために用いる。

[0025] (B2-1:ポリエチレンイミン)

ポリエチレンイミンとしては、市販されているものを使用でき、例えば日本触媒社製の「エポミン(P-1000)、分子量70000」等が挙げられる。

ポリエチレンイミンの配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.05～5質量%であり、特に好ましくは0.09～3質量%である。ポリエチレンイミンの配合量が0.01質量%以上であれば、洗濯後の衣料に除菌性及び抗菌性を付与できる。一方、ポリエチレンイミンを10質量%より多く配合しても、それに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

(B2-2:長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン)

長鎖アルキルアミン化合物は、前記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択される化合物である。

[0026] [纖維製品用処理剤組成物]

(B3)成分は、(B3-1)ポリエチレンイミン、または(B3-2)長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオンである。

(B3)成分は、洗濯後の衣類への(A3)成分の吸着残留性を向上させるために用いる。上述した(A3)成分と併用することで、黄色ブドウ球菌および大腸菌の双方への除菌効果または抗菌効果が得られる。

[0027] (B3-1:ポリエチレンイミン)

ポリエチレンイミンとしては、市販されているものを使用でき、例えば日本触媒社製の「エボミン(P-1000)、分子量70000」等が挙げられる。

ポリエチレンイミンの配合量は、処理剤組成物の総質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.2～17質量%であり、特に好ましくは0.4～14質量%である。ポリエチレンイミンの配合量が0.1質量%以上であれば、洗濯後の衣料に除菌性または抗菌性、ならびに防臭性を付与できる。

ポリエチレンイミンの配合量が0.1質量%未満であると、特に黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果が低下する傾向にある。一方、ポリエチレンイミンを20質量%より多く配合しても、それに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

[0028] (B3-2:長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン)

長鎖アルキルアミン化合物は、前記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択される化合物である。

[0029] 前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>は炭素数8～22のアルキル基であり、炭素数が12～18であるとより好ましい。アルキル基における炭素数が8以上であれば、アルキル基が菌に対して吸着し、金属イオンが菌に接触しやすい傾向にある。一方、アルキル基における炭素数が22以下であると、水への溶解性の問題がなく、除菌能及び抗菌能も保たれる。特に、R<sup>1</sup>が炭素数が12～18のアルキル基であれば、疎水性(すなわち、菌に対する吸着性)と、親水性(すなわち、水への溶解性)とのバランスが良好となるため、より効果的に除菌能及び抗菌能を発現できる。

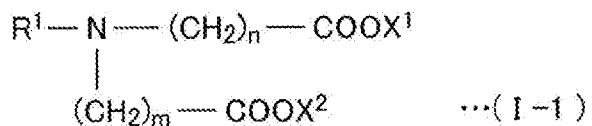
A<sup>1</sup>は、水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>のいずれかである。

$X^1$ 、 $X^2$ は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、カチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種である。アルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属原子としては、マグネシウム、カルシウム等が挙げられ、カチオン性アンモニウム基としては、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。

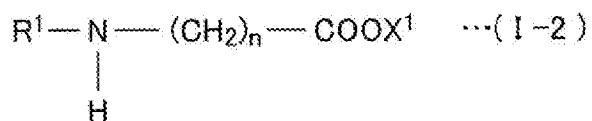
$n$ は1～3のいずれかであり、 $n$ がこの範囲であれば、(A1)と(B1)成分、(A2)と(B2)成分または(A3)と(B3)成分とで形成する錯体が安定に存在すると考えられる。また、 $m$ は1～3のいずれかであり、 $m$ がこの範囲であれば、錯体がより安定に存在すると考えられる。

[0030] 前記一般式(I)は、下記のような一般式(I-1)及び一般式(I-2)で示すことができる。尚、各式における記号は前記一般式(I)と同様のものを示す。

[0031] [化7]



[0032] [化8]



[0033] 一般式(I-1)で示される具体例としては、オクチルイミノジ酢酸ナトリウム、ラウリルイミノジ酢酸ナトリウム、ミリストリルイミノジ酢酸ナトリウム、パルミチルイミノジ酢酸ナトリウム等のアルキルイミノジ酢酸塩、オクチルイミノジプロピオニ酸ナトリウム、ラウリルイミノジプロピオニ酸ナトリウム、ミリストリルイミノジプロピオニ酸ナトリウム、パルミチルイミノジプロピオニ酸ナトリウム等のアルキルイミノジプロピオニ酸塩等が挙げられる。

一般式(I-2)で示される具体例としては、ラウリルアミノ酢酸ナトリウム、ミリストリルアミノ酢酸ナトリウム、パルミチルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオニ酸ナトリウム、ミリストリルアミノプロピオニ酸ナトリウム、パルミチルアミノプロピオニ酸ナトリウム等が挙げられる。

これらの中では、錯体の安定性から考えて、アルキルイミノジ酢酸塩が好ましい。

[0034] 前記一般式(II)において、R<sup>2</sup>は炭素数8～22のアルキル基、炭素数8～22のアシル基のいずれかである。なお、アルキル基においてもアシル基においても、炭素数が12～18であるとより好ましい。アルキル基又はアシル基の炭素数が8以上であれば、アルキル基が菌に対して吸着し、金属イオンが菌に接触しやすい傾向にある。一方、アルキル基又はアシル基における炭素数が22以下であると、水への溶解性の問題がなく、除菌能及び抗菌能も保たれる。特に、R<sup>2</sup>が炭素数が12～18のアルキル基、炭素数12～18のアシル基のいずれかであれば、疎水性(すなわち、菌に対する吸着性)と、親水性(すなわち、水への溶解性)とのバランスが良好となるため、より効果的に除菌能及び抗菌能を発現できる。

Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)であり、このときrは1または0(単結合)である。rが1以下であれば、金属イオンが菌へ接触しやすい傾向にあると考えられる。

また、rが0(単結合)であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、メチル基のいずれかより選択される。

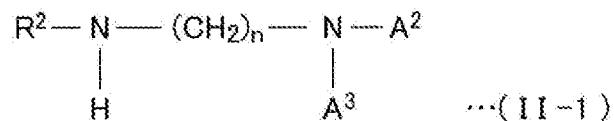
一方、rが1であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>のどちらか一方は水素原子であり、他方は水素原子、CH<sub>2</sub>COOX<sup>3</sup>のいずれかである。このとき、X<sup>3</sup>は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、カチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種である。尚、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウムの具体例としては前記一般式(I)と同様のものが挙げられる。

nは1～3のいずれかであり、nがこの範囲であれば、錯体が安定に存在すると考えられる。

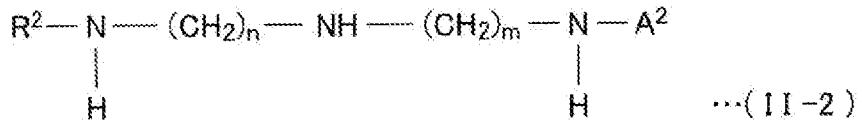
mは1～3のいずれかであり、mがこの範囲であれば、錯体がより安定に存在すると考えられる。

[0035] 前記一般式(II)は、下記のような一般式(II-1)及び一般式(II-2)で示すことができる。尚、各式における記号は前記一般式(II)と同様のものを示す。

[0036] [化9]



[0037] [化10]



[0038] 一般式(II-1)で示される具体例としては、ココアルキルプロピレンジアミン、牛脂アルキルプロピレンジアミン、ラウリルエチレンジアミン、ミリストールエチレンジアミン、パルミチルエチレンジアミン、ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ミリストン酸ジメチルアミノプロピルアミド、パルミチン酸ジメチルアミノプロピルアミド等が挙げられる。

一般式(II-2)で示される具体例としては、ラウリルジエチレントリアミン、ミリストルジエチレントリアミン、パルミチルジエチレントリアミン、ラウリルジプロピレントリアミン、ミリストルジプロピレントリアミン、パルミチルジプロピレントリアミン、アルキルジアミノエチルグリシン等が挙げられる。

これらの中では、錯体の安定性から考えて、アルキルジアミノエチルグリシンが好ましい。

[0039] なお、一般式(I)で示される長鎖アルキルアミン化合物と、一般式(II)で示される長鎖アルキルアミン化合物とでは、一般式(II)で示される長鎖アルキルアミン化合物の方がより除菌効果及び／または抗菌効果が大きい傾向にある。これは以下の理由によると考えられる。

一般式(I)で示される長鎖アルキルアミン化合物は、末端基のカルボキシル基により、金属イオンの電荷が減少または打ち消されることとなる。一方、一般式(II)で示される長鎖アルキルアミン化合物は、アミノ基が金属イオンと相互作用するため、金属イオンの電荷はそのまま維持され、したがって、負に帯電している菌、特に大腸菌に対してより高い作用を示すと考えられる。

これによって、(B1～3)成分とそれぞれ錯体を形成している対応する(A1～3)成分由来の金属イオンは、大腸菌、黄色ブドウ球菌の区別無く菌と接触することが可能となり、金属イオンが少量であっても、双方の菌に対してより優れた除菌効果または抗菌効果を示すことができる。

[0040] 本発明の除菌・抗菌剤組成物における、(B1)成分は、特に限定はしないが、除菌

・抗菌剤組成物中0. 000001質量%(0. 01ppm)以上となるように配合することが好ましく、0. 000002質量%以上であると更に好ましく、0. 000003質量%以上であると特に好ましい。

除菌・抗菌剤組成物中、(B1)成分が0. 000001質量%以上あれば、(A1)成分と錯体を形成しやすくなり、除菌性及び抗菌性が保たれる。

[0041] また、除菌・抗菌剤組成物における(B1)成分の配合量は、(B1)成分のモル数[B1]と、(A1)成分における金属イオンのモル数[M1]とのモル比[B1]/[M1]で示されると好ましい。このとき、配合される(A1)成分中の金属イオンのモル数[M1]を基準として、[B1]/[M1]が1. 0~50であると好ましく、1. 5~45であると更に好ましく、2. 0~40であると特に好ましい。

(B1)成分のモル数[B1]が過剰にある方が、金属の安定性の点から好ましく、上記範囲内であれば除菌性能及び抗菌性能は保たれる。

[0042] また、液体洗浄剤組成物における、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン(以下、これらを「(B2-2)成分」という場合がある。)の配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0. 01~10質量%が好ましく、より好ましくは0. 05~7質量%であり、特に好ましくは0. 09~5質量%である。

(B2-2)成分の配合量が0. 01質量%以上あれば、洗濯後の衣料に除菌性及び抗菌性を付与できる。一方、(B2-2)成分を10質量%より多く配合しても、それに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

[0043] また、液体洗浄剤組成物における、(A2)成分と(B2)成分の質量比は、(B2)成分/(A2)成分=1. 75/1~10/1であることが好ましく、2/1~10/1であることがより好ましい。質量比が1. 75/1未満であると、液体洗浄剤組成物中で(B2)成分と錯体を形成せずに、単独で存在する(A2)成分の割合が多くなる。その結果、後述する(C)成分の親水基の水和状態に悪影響を及ぼすため(すなわち、親水基近傍の水和水が脱水和するため、製剤としての安定性が確保にくくなり)、液体洗浄剤組成物の保存安定性が低下する傾向にある。一方、質量比が10/1を超えてそれに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。

- [0044] 繊維製品用処理剤組成物中における、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン(以下、これらを「(B3-2)成分」という場合がある。)の配合量は、処理剤組成物の総質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.2～17質量%であり、特に好ましくは0.4～14質量%である。(B3-2)成分の配合量が0.1質量%以上であれば、洗濯後の衣料に除菌性または抗菌性、ならびに防臭性を付与できる。(B3-2)成分の配合量が0.1質量%未満であると、特に黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果が低下する傾向にある。一方、(B3-2)成分を20質量%より多く配合しても、それに見合う除菌性及び抗菌性の向上効果は得られにくく、経済的にも不利となる。
- [0045] また、処理剤組成物中における、(B3)成分の配合量は、(B3)成分のモル数[B3]と、(A3)成分における金属イオンのモル数[M3]とのモル比[B3]／[M3]で示されると好ましい。このとき、配合される(A3)成分中の金属イオンのモル数[M3]を基準として、[B3]／[M3]が0.1～50であると好ましく、0.15～45であるとより好ましく、0.2～40であると特に好ましい。(A3)成分中の金属イオンのモル数[M3]を基準とした(B3)成分の配合量が上記範囲内であれば、除菌性能または抗菌性能が著しく向上すると共に、(A3)成分と詳しくは後述するが、(D)成分とで安定した錯体が処理剤組成物中で形成できる。また、安定性の良好な組成物が得られる。
- [0046] 本発明の除菌・抗菌剤組成物においては、上述した(A1)成分と(B1)成分とを混合して除菌・抗菌剤組成物を調製してもよいし、(A1)成分と(B1)成分とで形成した錯体を配合して除菌・抗菌剤組成物を調製してもよい。
- また、詳しくは後述するが、本発明の除菌・抗菌剤組成物、液体洗浄剤組成物や処理剤組成物を液状組成物として用いる場合には、(A1)と(B1)成分、(A2)と(B2)成分または(A3)と(B3)成分が錯体を形成していると考えられる。
- [0047] 繊維製品用処理剤組成物においては、上述した(A3)成分と(B3)成分は、それを個々に混合して処理剤組成物を調製してもよいし、(A3)成分と(B3)成分とで形成される錯体の形状で配合して処理剤組成物を調製してもよい。
- [0048] 上述したように、(A1～3)成分のそれぞれに対応する(B1～3)成分とを併用することで、黄色ブドウ球菌および大腸菌の双方への除菌効果または抗菌効果が得られ

る。(A3)成分と(B3)成分の組み合わせとしては特に制限されないが、処理剤組成物の変色等の保存安定性を考慮すると、(A3)成分として硫酸亜鉛または塩化亜鉛と、(B3)成分としてアルキルジアミノエチルグリシンとの組み合わせが好適である。

[0049] このように(A1～3)成分のそれぞれに対応する(B1～3)成分とで形成した錯体を配合したり、除菌・抗菌剤組成物中、液体洗浄剤組成物中、繊維製品用処理剤組成物中で(A1～3)成分のそれぞれに対応する(B1～3)成分とが錯体を形成したりすれば、(B1～3)成分によってそれぞれに対応する(A1～3)成分由来の金属イオンの衣類や菌に対する吸着性を向上させることができる。従って、過酸化物を使用しなくとも、少量の金属でより優れた除菌効果及び／または抗菌効果を示すことができる。

[0050] [(C)成分]

[液体洗浄剤組成物]

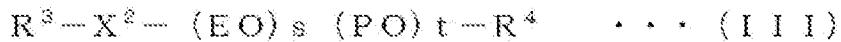
(C)成分は界面活性剤であり、液体洗浄剤組成物に洗浄力を付与するために用いる。

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤(C-I)および／または陰イオン性界面活性剤(C-II)を用いることが好ましい。

[0051] (C-I:非イオン性界面活性剤)

非イオン性界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、下記一般式(III)で表されるポリオキシアルキレン型非イオン性界面活性剤が好適に用いられる。

[化11]



[0052] 式(III)中、R<sup>3</sup>は炭素数8～22、好ましくは10～18の疎水基であり、直鎖であっても分岐鎖であっても良い。疎水基としては、1級または2級の高級アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド等を原料とするものが挙げられる。

—X<sup>2</sup>—は、—O—、—COO—、—CONH—等の官能基である。

EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドである。

s及びtは平均付加モル数を表し、sは3～20、好ましくは5～18の整数であり、tは0～6、好ましくは0～3の整数である。

$R^4$ は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基、好ましくは水素原子、又は1～3のアルキル基又はアルケニル基である。

[0053] EOの平均付加モル数sが20を超えると、HLB値が高くなりすぎて皮脂洗浄に不利となるために洗浄機能が低下する傾向にある。一方、EOの平均付加モル数sが3未満であると臭気の劣化防止の効果が低下する傾向にある。

POの平均付加モル数tが6を超えると、液体洗浄剤組成物の高温下での保存安定性が低下する傾向にある。

[0054] EOまたはPOの付加モル数分布は特に限定されず、非イオン性界面活性剤を製造する際の反応方法によって変動しやすい。例えば、EOまたはPOの付加モル数分布は、一般的な水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ触媒を用いて、酸化エチレンや酸化プロピレンを疎水性原料に付加させた際には、比較的広い分布となる傾向にある。また、特公平6-15038号公報に記載の $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Tl^{3+}$ 、 $C_6O^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 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リ化触媒を用いて、酸化エチレンや酸化プロピレンを疎水性原料に付加させた際には、比較的狭い分布となる傾向にある。

[0055] また、式(III)において、 $-X^2-$ が $-O-$ のとき、非イオン性界面活性剤はアルコールエトキシレートである。この場合において、 $R^3$ の直鎖または分岐鎖状のアルキル基またはアルケニル基の炭素数は10～22、好ましくは10～20、より好ましくは10～18である。 $R^3$ は不飽和結合を有していてもよい。またこの場合において $R^4$ は、好ましくは水素原子である。

また、式(III)において $-X^2-$ が $-COO-$ のとき、非イオン性界面活性剤は脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤である。この場合において、 $R^3$ の直鎖または分岐鎖状のアルキル基またはアルケニル基の炭素数は9～21、好ましくは11～21である。 $R^3$ は不飽和結合を有していてもよい。またこの場合において $R^4$ は、好ましくは炭素数1～3のアルキル基である。

[0056] 式(III)で表される非イオン性界面活性剤の具体例としては、三菱化学社製:商品名Diadol(C13、Cは炭素数を示し以下同様)、Shell社製:商品名Neodol(C12/C13)、Sasol社製:商品名Safol23(C12/C13)等のアルコールに対して、12モ

ル相当、または15モル相当の酸化エチレンを付加したもの、P&G社製:商品名CO-1214やCO-1270等の天然アルコールに12モル相当、または15モル相当の酸化エチレンを付加したもの、ブテンを3量化して得られるC12アルケンをオキソ法に供して得られるC13アルコールに7モル相当の酸化エチレンを付加したもの(BASF社製:商品名Lutensol TO7)、ペンタノールをガーベット反応に供して得られるC10アルコールに7モル相当の酸化エチレンを付加したもの(BASF社製:商品名Lutensol XL70)、ペンタノールをガーベット反応に供して得られるC10アルコールに6モル相当の酸化エチレンを付加したもの(BASF社製:商品名Lutensol XA60)、炭素数12~14の第2級アルコールに9モル相当、または15モル相当の酸化エチレンを付加したもの(日本触媒社製:商品名ソフタノール90やソフタノール150)などが挙げられる。さらには、ヤシ脂肪酸メチル(ラウリン酸/ミリスチン酸=8/2)に対して、アルコキシリ化触媒を用いて、15モル相当の酸化エチレンを付加したものも挙げられる。

[0057] 非イオン性界面活性剤は、單一種類の非イオン性界面活性剤を単独で用いてもよく、複数種類の非イオン性界面活性剤を組み合わせて使用してもよい。

[0058] 非イオン性界面活性剤の配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して10~60質量%が好ましく、より好ましくは10~50質量%である。非イオン性界面活性剤の配合量が10質量%以上であれば、液体洗浄剤組成物に高い洗浄力を付与できる。非イオン性界面活性剤の配合量が60質量%以下であれば、液体洗浄剤組成物に高い保存安定性を付与できる。

[0059] (C-II:陰イオン性界面活性剤)

陰イオン性界面活性剤としては、公知の陰イオン性界面活性剤を用いることができ、市場において容易に入手することができる。

陰イオン性界面活性剤のとしては、例えば直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩;  $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩; 直鎖または分岐鎖のアルキル硫酸エステル塩; アルキルエーテル硫酸エステル塩またはアルケニルエーテル硫酸エステル塩; アルキル基を有するアルカンスルホン酸塩;  $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩などが挙げられる。

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。

[0060] また、これらの陰イオン性界面活性剤としては、具体的に以下のものが好ましい。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩としては、直鎖アルキル基の炭素数が8～16のものが好ましく、炭素数10～14のものが特に好ましい。

$\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩としては、炭素数10～20のものが好ましい。

アルキル硫酸エステル塩としては、炭素数10～20のものが好ましい。

アルキルエーテル硫酸エステル塩又はアルケニルエーテル硫酸エステル塩としては、炭素数10～20の直鎖または分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、平均1～10モルのエチレンオキサイドを付加したもの(すなわち、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩又はポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸エステル塩)が好ましい。

アルカンスルホン酸塩としては、炭素数10～20、好ましくは14～17のアルキル基を有し、2級アルカンスルホン酸塩が特に好ましい。

$\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩としては、炭素数10～20のものが好ましい。

これらの中でも、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩、アルカンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、及び $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩が特に好ましい。

[0061] 陰イオン性界面活性剤は、單一種類の陰イオン性界面活性剤を単独で用いてもよく、複数種類の陰イオン性界面活性剤を組み合わせて使用してもよい。

[0062] 陰イオン性界面活性剤の配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0～20質量%であることが好ましい。

また、陰イオン性界面活性剤を配合する場合、(B2)成分と陰イオン性界面活性剤の質量比(C-II)/(B2)成分の値は1.05以上が好ましく、特に1.10以上が好ましい。質量比の値が1.05以上であれば、陰イオン性界面活性剤の陰イオン電荷が消失することなく親水性が保たれるため液体洗浄剤組成物の保存安定性がより向上する。また、質量比の値の上限値は6000以下が好ましく、1000以下がより好ましい。

。

[0063] [(D)成分]

[繊維製品用処理剤組成物]

(D)成分は、カチオン性界面活性剤、またはカチオン性高分子化合物である。

(D)成分は、処理剤組成物に柔軟性および抗菌性と、洗濯後の繊維製品(以下、「衣類」という場合がある。)への(A3)成分の吸着残留性を向上させるために用いる。

[0064] (カチオン性界面活性剤)

カチオン性界面活性剤としては、炭素数10～24の長鎖炭化水素基を分子内に1つ以上有する3級アミン、またはその中和物もしくは4級化物が好ましい。炭素数10～24の長鎖炭化水素基は、アミド基、エステル基および／またはエーテル基(以下、これらを「連結基」という。)で分断されていてもよい。

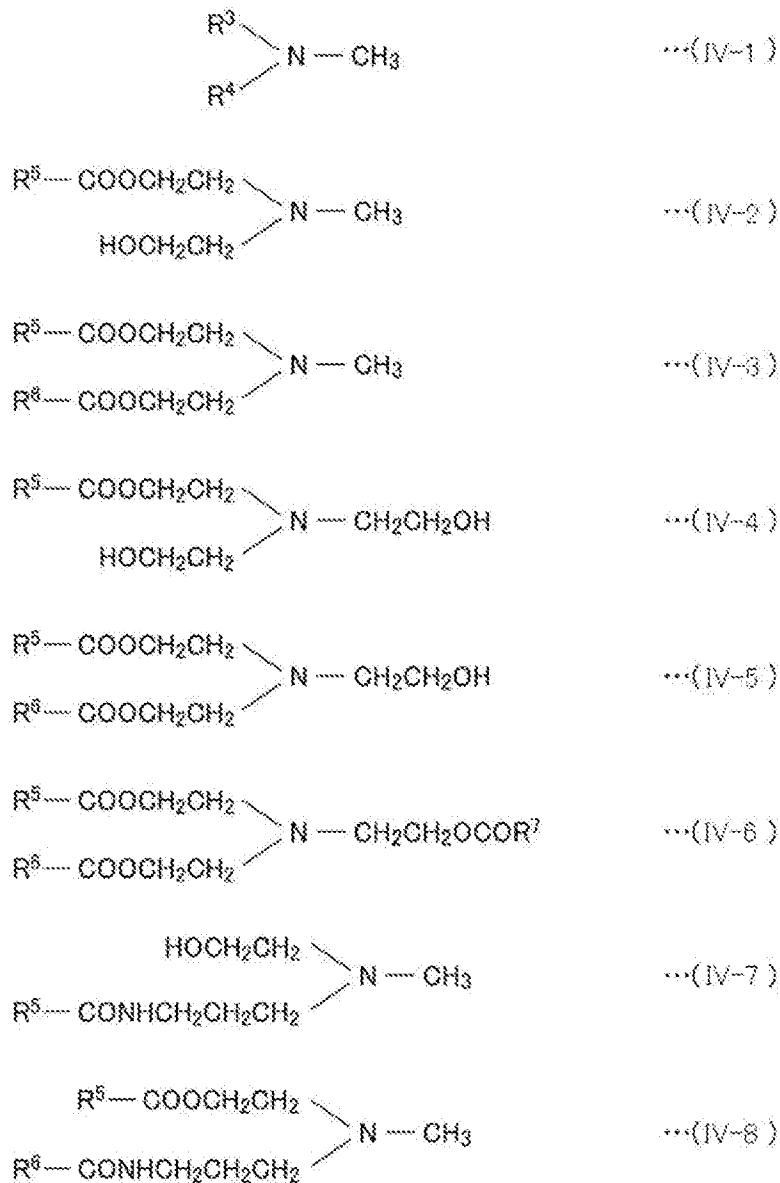
[0065] このようなカチオン性界面活性剤としては、下記一般式(IV-1)～(IV-8)で表されるアミン化合物、有機酸または無機酸によるこれらアミン化合物の中和物、およびこれらアミン化合物の4級化物が挙げられる。以下、下記一般式(IV-1)で表されるアミン化合物を化合物(IV-1)と記す。他のアミン化合物も同様に記す。

これらカチオン性界面活性剤は、1種または2種以上の混合物として用いることができる。2種以上の混合物として用いる場合、混合物100質量%中の長鎖炭化水素基を2つまたは3つ有するカチオン性界面活性剤の質量比率が50質量%以上であると、本発明の処理剤組成物を用いて仕上げ処理した繊維製品に良好な柔軟性を付与できるので好ましい。

また、使用後に自然環境中へ廃棄された後の生分解性を付与する観点では、長鎖炭化水素基の途中にエステル基を含有する(すなわち、長鎖炭化水素基がエステル基で分断された)カチオン性界面活性剤が好ましく、例えば化合物(IV-2)～(IV-6)、化合物(IV-8)が好適である。

なお、化合物(IV-2)、化合物(IV-3)、化合物(IV-7)、化合物(IV-8)は、化合物(IV-1)の長鎖炭化水素基の少なくとも1つが連結基で分断されたアミン化合物である。

[0066] [化12]



[0067] 式(IV-1)中、 $R^3$ 、 $R^4$ は同一であっても異なっていてもよく、炭素数10～24の長鎖炭化水素基であり、炭素数が12～20であると好ましい。また、 $R^3$ 、 $R^4$ は飽和であってもよく不飽和であってもよく、さらに直鎖であってもよく分岐していてよい。

$R^3$ 、 $R^4$ としては、直鎖のアルキル基またはアルケニル基が好ましい。

[0068] 式(IV-2)～(IV-8)中、 $R^5$ ～ $R^7$ は同一であっても異なっていてもよく、炭素数10～20の脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基であり、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、直鎖脂肪酸、分岐脂肪酸のいずれかから誘導される。不飽和脂肪酸の場合は、シス体とトランス体が存在するが、その質量比率はシス体／トランス体=25／75～100

／0が好ましく、40／60～80／20がより好ましい。

[0069] 炭素数10～20の脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリノ酸、オレイン酸、エライジン酸、部分水添パーム油脂肪酸(ヨウ素価10～60)、部分水添牛脂脂肪酸(ヨウ素価10～60)などが挙げられる。これらの中でも、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、エライジン酸を所定量組み合わせたもの、具体的には飽和脂肪酸／不飽和脂肪酸の質量比が95／5～50／50、シス体／トランス体の質量比が40／60～80／20、ヨウ素価が10～50、炭素数18の脂肪酸の比率が80質量%以上、炭素数20の脂肪酸の比率が2質量%以下、炭素数22の脂肪酸の比率が1質量%以下となるように調整した脂肪酸組成物を用いるのが好ましい。

[0070] 上述したアミン化合物は、酸で中和された中和物(アミン塩)、または4級化剤で4級化された4級化物として用いるのが好ましい。

中和に用いる酸としては、有機酸および無機酸が挙げられ、中でも塩酸、硫酸、メチル硫酸が好ましい。中和工程は、3級アミン化合物を予め中和したものを水に分散してもよいし、酸の水溶液中に3級アミン化合物を液状または固体状で投入してもよい。また、3級アミン化合物と酸とを同時に投入してもよい。

4級化に用いる4級化剤としては、塩化メチルやジメチル硫酸等が挙げられる。4級化工程は、公知の方法を適用できる。

[0071] 化合物(IV-2)、化合物(IV-3)は、例えば上述した脂肪酸組成物または脂肪酸メチルエステル組成物と、メチルジエタノールアミンとの縮合反応により合成できる。その際、分散安定性を良好にする観点から、化合物(IV-2)と化合物(IV-3)の存在比率が、質量比{化合物(IV-3)／化合物(IV-2)}で99／1～50／50となるように合成することが好ましい。

また、化合物(IV-2)や化合物(IV-3)の4級化物を得るには、低分子量であり使用量を少なくできる点で塩化メチルを使用するのが好ましい。

その際、分散安定性を良好にする観点から、化合物(IV-2)と化合物(IV-3)の4級化物の存在比率が、質量比{化合物(IV-3)の4級化物／化合物(IV-2)の4級化物}で99／1～50／50となるように合成することが好ましい。

なお、化合物(IV-2)や化合物(IV-3)を4級化する場合、一般的に4級化されないエステルアミンが残留する。これらの質量比率は、エステル基の加水分解安定性の観点から、質量比(4級化物／4級化されていないエステルアミン)で99／1～70／30であることが好ましい。

[0072] 化合物(IV-4)～化合物(IV-6)は、例えば上述した脂肪酸組成物または脂肪酸メチルエステル組成物と、トリエタノールアミンとの縮合反応により合成できる。その際、分散安定性を良好にする観点から、化合物(IV-4)～化合物(IV-6)の存在比率が、質量比{[化合物(IV-5)+化合物(IV-6)]／化合物(IV-4)}で99／1～50／50となるように合成することが好ましい。

また、化合物(IV-4)～化合物(IV-6)の4級化物を得るには、反応性の観点から4級化剤としてジメチル硫酸を使用するのが好ましい。

その際、分散安定性を良好にする観点から、化合物(IV-4)～化合物(IV-6)の4級化物の存在比率が、質量比{[化合物(IV-5)の4級化物+化合物(IV-6)の4級化物]／化合物(IV-4)の4級化物}で99／1～50／50となるように合成することが好ましい。

なお、化合物(IV-4)～化合物(IV-6)を4級化する場合、一般的に4級化されないエステルアミンが残留する。これらの質量比率は、エステル基の加水分解安定性の観点から、質量比(4級化物／4級化されていないエステルアミン)で99／1～70／30であることが好ましい。

[0073] 化合物(IV-7)、化合物(IV-8)は、上述した脂肪酸組成物と、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-1,3-プロピレンジアミンとの縮合反応により合成できる。その際、化合物(IV-7)と化合物(IV-8)の存在比率が、質量比{化合物(IV-8)／化合物(IV-7)}で99／1～50／50となるように合成することが好ましい。なお、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-1,3-プロピレンジアミンは、N-メチルエタノールアミンとアクリロニトリルの付加物より「J. Org. Chem., VOL. 26 (1960) 3409頁」に記載の公知の方法で合成できる。

また、化合物(IV-7)や化合物(IV-8)の4級化物を得るには、塩化メチルを使用するのが好ましい。その際、化合物(IV-7)と化合物(IV-8)の4級化物の存在比

率が、質量比{化合物(IV-8)の4級化物／化合物(IV-7)の4級化物}で99／1～50／50となるように合成することが好ましい。

なお、化合物(IV-7)や化合物(IV-8)を4級化する場合、一般的に4級化されないエステルアミンが残留する。これらの質量比率は、エステル基の加水分解安定性の観点から、質量比(4級化物／4級化されていないエステルアミン)で99／1～70／30であることが好ましい。

[0074] カチオン性界面活性剤としては、上述したアミン化合物の中でも、化合物(IV-4)の4級化物、化合物(IV-5)の4級化物、化合物(IV-6)の4級化物が特に好ましい。化合物(IV-4)～化合物(IV-6)を合成する際は、柔軟性を付与する観点から、これらの合計質量に対する個々の含有比率が、化合物(IV-4)は5～98質量%、化合物(IV-5)は1～60質量%、化合物(IV-6)は0.1～40質量%となるように合成することが好ましく、より好ましくは、化合物(IV-4)は10～55質量%、化合物(IV-5)は30～60質量%、化合物(IV-6)は5～35質量%である。

また、化合物(IV-4)～化合物(IV-6)の4級化物を合成する際は、柔軟性を付与する観点から、これらの合計質量に対する個々の含有比率が、化合物(IV-4)の4級化物は5～98質量%、化合物(IV-5)の4級化物は1～60質量%、化合物(IV-6)の4級化物は0.1～40質量%となるように合成することが好ましく、より好ましくは、化合物(IV-4)の4級化物は10～55質量%、化合物(IV-5)の4級化物は30～60質量%、化合物(IV-6)の4級化物は5～35質量%である。

[0075] カチオン性界面活性剤としては、市販のものを使用してもよい。例えばライオン・アク・ゾ社製の「ライオンソフターEQ」、「アーカード2HT-75」、「アーカード210-85E」、「アーカードT-800」;AKZO NOBEL社製の「ARMOSOFT TEQ-E」などが挙げられる。

[0076] 処理剤組成物中のカチオン性界面活性剤の配合量は、1～40質量%が好ましく、3～25質量%が好ましく、8～20質量%が特に好ましい。カチオン性界面活性剤の配合量が1質量%以上であれば、十分な柔軟性付与性能を得ることができると共に、抗菌性や後述する(A3)成分の衣類に対する吸着残留性を向上できる。一方、カチオン性界面活性剤の配合量が40質量%以下であれば、安定性の良好な組成物が

得られる。

[0077] (カチオン性高分子化合物)

カチオン性高分子化合物としては、水に溶解したときにカチオン性を有するものを用いることができ、例えばアミノ基、アミン基、4級アンモニウム基からなる群より1種以上選択されるカチオン性基を有する水溶性高分子化合物が好ましい。カチオン性高分子化合物は、1種または2種以上の混合物として用いることができる。

なお、本発明において、カチオン性基とは、正に帶電した原子を有するモノマーをいう。また、水溶性とは、25°Cの水100gに対し、対象とする化合物1gを加えたときに、その液が濁らずに透明であるものをいう。

[0078] カチオン性高分子化合物は、カチオン化度が0.1%以上であることが好ましく、0.1~35%がより好ましく、2.5~15%が特に好ましい。カチオン化度が0.1%以上であれば、後述する(A3)成分の衣類への吸着残留性をより向上できる。

ここで、カチオン性化度とは、高分子化合物がカチオン性モノマーの重合体、カチオン性モノマーとノニオン性モノマーの共重合体、およびノニオン性重合体の一部をカチオン性基で変性または置換したもの(例えばカチオン化セルロースなど)の場合には、下記式(i)により算出される値のことである。また、高分子化合物がカチオン性モノマーとアニオン性モノマーの共重合体、およびカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとノニオン性モノマーの共重合体の場合には、下記式(ii)により算出される値のことである。

$$\text{カチオン化度}(\%) = S \times T \times 100 \quad \cdots (\text{i})$$

$$\text{カチオン化度}(\%) = S \times (T - U) \times 100 \quad \cdots (\text{ii})$$

S:高分子化合物のカチオン性基中のカチオン化された原子(窒素等)の原子量。

T:高分子化合物1g中に含まれるカチオン性基のモル数。

U:高分子化合物1g中に含まれるアニオン性基のモル数(アニオン性基とは、高分子鎖中のモノマー単位に含まれるカルボキシル基、スルホン酸基などのことである。具体的には、アクリル酸中のカルボン酸などである。ただし、カチオン性基の対イオンは含まない。)。

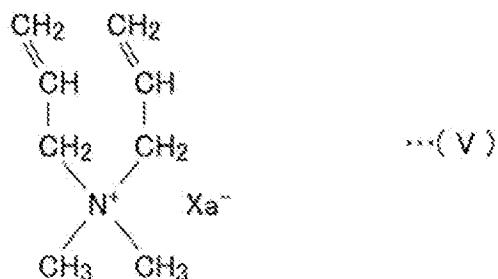
[0079] また、カチオン性高分子化合物は、ポリエチレングリコールを標準物質としてゲルバ

一メーションクロマトグラフィー法で測定される質量平均分子量が、1,000～5,000,000であることが好ましく、3,000～1,000,000がより好ましく、5,000～500,000が特に好ましい。質量平均分子量が上記範囲内であれば、処理剤組成物の粘度の上昇を抑制できるので、取り扱い性が良好となる。

[0080] カチオン性高分子化合物としては、市販のものを使用してもよい。例えばNALCO社製の「MERQUAT100」、ADEKA社製の「アデカカチオエースPD-50」、大同化成工業社製の「ダイドールEC-004」、「ダイドールHEC」、「ダイドールEC」等の塩化ジメチルジアリルアンモニウムの重合体; NALCO社製の「MERQUAT550JL5」等の塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体; NALCO社製の「MERQUAT280」等の塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリル酸共重合体; ライオン社製の「レオガードKGP」等のカチオン化セルロース; B・A・S・F社製の「LUVIQUAT-FC905」等の塩化イミダゾリニウム・ビニルピロリドン共重体; B・A・S・F社製の「LUGALVAN-G15000」等のポリエチレンイミン; クラレ社製の「ポバールCM318」等のカチオン化ポリビニルアルコール; キトサン等のアミノ基を有する天然系の高分子誘導体; ジエチルアミノメタクリレート・エチレンオキシド等が付加された親水基を有するビニルモノマーとの共重合体などが挙げられるが、水に溶解したときにカチオン性を有する高分子化合物であればよく、本例に限定されるものではない。

[0081] これらのカチオン性高分子化合物の中でも、カチオン性高分子化合物単独で衣類に吸着したときに、衣類に付与する剛性を小さくでき、柔軟性などの風合いの妨げを抑制する観点から、塩化ジメチルジアリルアンモニウムの重合体が好ましい。塩化ジメチルジアリルアンモニウムの重合体は、下記一般式(V)で表されるメチルジアリルアンモニウム塩を重合することで得られる。

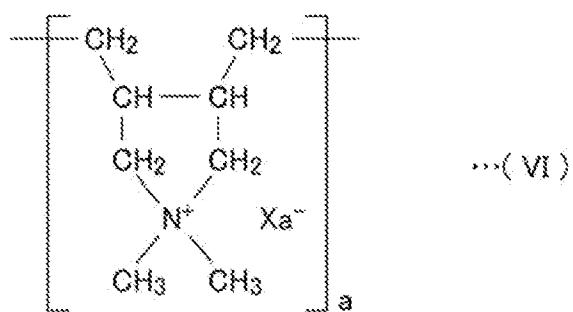
[0082] [化13]



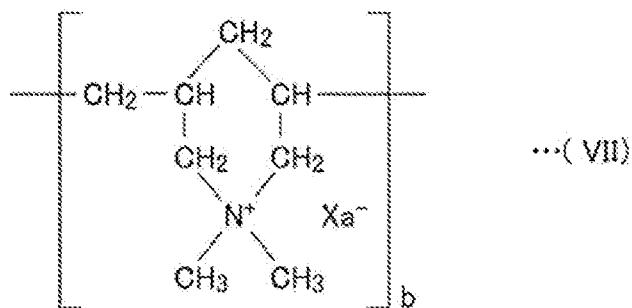
[0083] 式(V)中、 $Xa^-$ は塩化物イオン、臭化物イオンなどの任意のマイナスイオンを示す。

塩化ジメチルジアリルアンモニウムの重合体の構成単位は、通常、下記一般式(VI)または(VII)で表される。塩化ジメチルジアリルアンモニウムの重合体には、下記一般式(VI)で表される構成単位、または下記一般式(VII)で表される構成単位が単独で含まれていてもよいし、これらの構成単位が共に含まれていてもよい。

[0084] [化14]



[0085] [化15]



[0086] 式(VI)、(VII)中、 $Xa^-$ は塩化物イオン、臭化物イオンなどの任意のマイナスイオノンを示す。また、a、bはそれぞれ平均重合度であり、6～30000の範囲であることが好ましく、より好ましくは20～6000であり、さらに好ましくは30～3000である。

[0087] 処理剤組成物中のカチオン性高分子化合物の配合量は、1～40質量%が好ましく、3～25質量%が好ましく、8～20質量%が特に好ましい。カチオン性高分子化合物の配合量が1質量%以上であれば、十分な柔軟性付与性能を得ることができると共に、抗菌性や後述する(A3)成分の衣類に対する吸着残留性を向上できる。一方、カチオン性高分子化合物の配合量が40質量%以下であれば、安定性の良好な組

成物が得られる。

[0088] [その他の成分]

[除菌・抗菌剤組成物]

本発明の除菌・抗菌剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の任意成分を配合することができる。

任意成分の例としては、以下に示すものが挙げられる。

[0089] ((E)成分)

本発明においては、(E)成分として過酸化水素、または水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物を併用してもよい。(E)成分を併用すれば、グラム陽性菌とグラム陰性菌の双方に対する除菌効果及び抗菌効果をより向上できる。

水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物の具体例としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム・3水和物等が挙げられる。

[0090] (E)成分は、特に限定はしないが、除菌・抗菌剤組成物中0.0001～20質量%配合することが好ましく、0.0005～5質量%であると更に好ましい。

除菌・抗菌剤組成物中、(E)成分が0.0001質量%以上であれば、十分な除菌効果及び抗菌効果が得られる。一方、(E)成分が20質量%以下であれば、被洗物の損傷を抑制できる。

なお、(E)成分は、(A1)成分と(B1)成分とで形成する錯体により分解する場合がある。従って、(E)成分を除菌・抗菌剤組成物に配合する場合は、除菌・抗菌剤組成物を使用する直前に配合するのが望ましい。

[0091] (漂白活性剤)

本発明において、殺菌力を高めるために、漂白活性化剤を併用することもできる。

漂白活性化剤としては、オクタノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、デカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタノイルオキシ安息香酸、ノナノイルオキシ安息香酸、デカノイルオキシ安息香酸、ウンデカノイルオキシ安息香酸、ドデカノイルオキシ安息香酸、オクタノイルオキシベンゼン、ノナノイルオキシベンゼン、デカノイルオキシベンゼン

、ウンデカノイルオキシベンゼン、ドデカノイルオキシベンゼン等が挙げられる。

[0092] (界面活性剤)

界面活性剤としては、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、両性界面活性剤等が挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0093] アニオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

- (1)炭素数8～18のアルキル基を有する直鎖又は分岐鎖のアルキルベンゼンスルホン酸塩((LAS)又は(ABS))。
- (2)炭素数10～20のアルカンスルホン酸塩。
- (3)炭素数10～20の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩(AOS)。
- (4)炭素数10～20のアルキル硫酸塩又はアルケニル硫酸塩(AS)。
- (5)炭素数2～4のアルキレンオキサイドのいずれか、又はエチレンオキサイド(EO)とプロピレンオキサイド(PO)(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(又はアルケニル)基を有するアルキル(又はアルケニル)エーテル硫酸塩(AES)。
- (6)炭素数2～4のアルキレンオキサイドのいずれか、又はエチレンオキサイド(EO)とプロピレンオキサイド(PO)(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均3～30モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(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。
- (7)炭素数2～4のアルキレンオキサイドのいずれか、又はエチレンオキサイド(EO)とプロピレンオキサイド(PO)(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(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。
- (8)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。
- (9)炭素数8～20の飽和又は不飽和 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩( $\alpha$ -SF)又はそのメチル、エチルもしくはプロピルエステル(MES)。
- (10)長鎖モノアルキル、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)炭素数10～20の高級脂肪酸塩(石鹼)。

これらのアニオン界面活性剤は、ナトリウム、カリウムといったアルカリ金属塩や、アミン塩、アンモニウム塩等として用いることができる。また、これらのアニオン界面活性剤は混合物として使用してもよい。

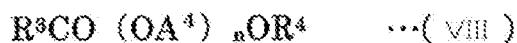
[0094] ノニオン界面活性剤としては、従来より洗剤に使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のノニオン界面活性剤を使用することができる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1)炭素数6～22、好ましくは8～18の脂肪族アルコールに炭素数2～4のアルキレンオキサイドを平均3～30モル、好ましくは4～20モル、さらに好ましくは5～17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。ここで使用される脂肪族アルコールとしては、第1級アルコールや、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)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サイドが付加した、例えば下記一般式(VIII)で表される脂肪酸アルキルエステルアルコキシレート。

[0095] [化16]



[0096] 式(VIII)中、 $\text{R}^3\text{CO}$ は、炭素数6～22、好ましくは8～18の脂肪酸残基を示す。 $\text{O A}^4$ は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の炭素数2～4、好ましくは2～3のアルキレンオキサイドの付加単位を示す。nはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、一般に3～30、好ましくは5～20の数である。 $\text{R}^4$ は炭素数1～3の置換基を有してもよい低級アルキル基である。

[0097] (4)ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル。

(5)ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル。

(6)ポリオキシエチレン脂肪酸エステル。

(7)ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油。

(8)グリセリン脂肪酸エステル。

(9)脂肪酸アルカノールアミド。

(10)ポリオキシエチレンアルキルアミン。

(11)アルキルグリコシド。

(12)アルキルアミンオキサイド。

[0098] カチオン界面活性剤としては、従来、洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種のカチオン界面活性剤を使用することができる。カチオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1)ジ長鎖アルキルジ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩。

(2)モノ長鎖アルキルトリ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩。

(3)トリ長鎖アルキルモノ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩。

(上記長鎖アルキルは炭素数12～26、好ましくは14～18のアルキル基を示す。短鎖アルキルは、炭素数1～4好ましくは1～2のアルキル基、ベンジル基、炭素数2～4、好ましくは2～3のヒドロキシアルキル基、又はポリオキシアルキレン基を示す。)

[0099] 両性界面活性剤としては、従来、洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種の両性界面活性剤を使用することができる。

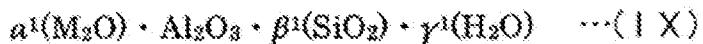
なお、本発明において用いる界面活性剤は上記界面活性剤に限定されるものではなく、また、上記界面活性剤を1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0100] (無機塩類)

無機塩類としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、結晶性層状珪酸ナトリウム、非結晶性層状珪酸ナトリウム等のアルカリ性塩、硫酸ナトリウム等の中性塩、オルソリン酸塩、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、フィチン酸塩等のリン酸塩、下記一般式(IX)で表される結晶性アルミニウム珪酸塩、下記一

般式(X)、(XI)で表される無定形アルミニウム酸塩、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム等の無機アンモニウム塩等が挙げられる。

[0101] [化17]



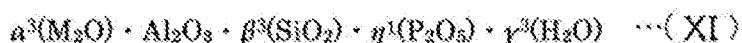
[0102] 式(IX)中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、 $\alpha^1$ 、 $\beta^1$ 及び $\gamma^1$ は各成分のモル数を示し、一般的には、 $\alpha^1$ は0.7~1.5、 $\beta^1$ は0.8~6の数、 $\gamma^1$ は任意の正数を示す。

[0103] [化18]



[0104] 式(X)中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、 $\alpha^2$ 、 $\beta^2$ 及び $\gamma^2$ は各成分のモル数を示し、一般的には、 $\alpha^2$ は0.7~1.2、 $\beta^2$ は1.6~2.8、 $\gamma^2$ は0又は任意の正数を示す。

[0105] [化19]



[0106] 式(XI)中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、 $\alpha^3$ 、 $\beta^3$ 、 $\eta^1$ 及び $\gamma^3$ は各成分のモル数を示し、一般的には、 $\alpha^3$ は0.2~1.1、 $\beta^3$ は0.2~4.0、 $\eta^1$ は0.001~0.8、 $\gamma^3$ は0又は任意の正数を示す。

[0107] (有機酸塩類)

有機酸塩類としては、例えばニトリロトリ酢酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、アスパラギン酸ジ酢酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩等のアミノカルボン酸塩；セリンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン塩等のヒドロキシアミノカルボン酸塩；ヒドロキシ酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩等のヒドロキカルボン酸塩；ピロメリット酸塩、ベンゾポリカルボン酸塩、シクロヘンタンテトラカルボン酸塩等のシクロカルボン酸塩；カルボキシメチルタルトロネート、カルボキシメチルオキシサクシネート、オキシジサクシネート、酒石酸モノ又はジサクシネート等の

エーテルカルボン酸塩、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウム、キュメンスルホン酸ナトリウム等の炭素数1～5の短鎖アルキルを有するベンゼンスルホン酸塩、安息香酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0108] (高分子化合物)

高分子化合物としては、アクリル酸系高分子化合物、ポリアセタールカルボン酸塩、イタコン酸、フマル酸、テトラメチレン-1, 2-ジカルボン酸、コハク酸、アスパラギン酸等の重合体又は共重合体、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、シリコーン油等が挙げられる。

[0109] (水溶性有機物)

水溶性有機物としては、D-グルコース、尿素、蔗糖等が挙げられる。

[0110] (膨潤性水不溶性物質)

膨潤性水不溶性物質としては、スマクタイト等の粘土鉱物類が挙げられる。

[0111] [液体洗浄剤組成物]

本発明の液体洗浄剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、液体洗浄剤に通常用いられる成分を配合することができる。

その他の成分としては、以下に示すものが挙げられる。

[0112] (界面活性剤)

本発明の液体洗浄剤組成物には、上述した(C-I)以外の非イオン性界面活性剤、(C-II)以外の陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤を用途に応じて配合できる。

[0113] (C-I)以外の非イオン性界面活性剤としては、例えばアルキルフェノール、高級脂肪酸又は高級アミン等のアルキレンオキサイド付加体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、脂肪酸アルカノールアミン、脂肪酸アルカノールアミド、多価アルコール脂肪酸エステル又はそのアルキレンオキサイド付加体、多価アルコール脂肪酸エーテル、アルキル(又はアルケニル)アミノオキサイド、硬化ヒマシ油のアルキレンオキサイド付加体、糖脂肪酸エステル、N-アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミド、アルキルグリコシド等が挙げられる。

[0114] (C-II)以外の陰イオン性界面活性剤としては、例えば高級脂肪酸塩、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(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陰イオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0115] 陽イオン性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、アルキルビリジニウム塩の陽イオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0116] 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。

[0117] (水混和性有機溶媒)

水混和性有機溶媒としては、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、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、平均分子量約200のポリエチレングリコール、平均分子量約400のポリエチレングリコール、平均分子量約1000のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど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ジメチルエーテルなどのアルキルエーテル類等が挙げられる。

水混和性有機溶剤の配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0.1～15質量%が好ましい。

[0118] (任意成分)

本発明の液体洗浄剤組成物は、以下に例示する成分を任意成分として含有してもよい。

減粘剤及び可溶化剤として、パラトルエンスルホン酸、安息香酸塩(防腐剤としての効果もある)、並びに尿素等を、例えば0.01～30質量%含むことができる。

金属イオン疎捕捉剤として、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、ジグリコール酸、酒石酸、クエン酸等を、例えば0.1～20質量%含むことができる。

酸化防止剤として、ブチルヒドロキシトルエン、ジスチレン化クレゾール、亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウム等を、例えば0.01～2質量%含むことができる。

防腐剤として、例えばローム・アンド・ハウス社製:商品名ケーソンCG等を、例えば0.001～1質量%含むことができる。

[0119] さらに、本発明の液体洗浄剤組成物は、洗浄性能向上や保存安定性向上等を目的として、酵素(プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等)、風合い向上剤、アルカノールアミン等のアルカリビルダー、pH調整剤、ハイドロトロープ剤、蛍光剤、移染防止剤、再汚染防止剤、パール剤、ソイルリリース剤等を含有してもよい。

[0120] また、本発明の液体洗浄剤組成物は、商品の付加価値向上等を目的として、着香剤、着色剤や乳濁化剤、天然物などのエキス等を含有してもよい。

着香剤としては、代表的な例として、特開2002-146399号公報の表11～18に記載の香料組成物A、B、C、Dなどが使用できる。

着香剤の配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0.1～1質量%が好ましい。

[0121] 着色剤としては、アシッドレッド138、Polar Red RLS、アシッドイエロー203、アシッドブルー9、青色1号、青色205号、緑色3号、ターコイズP-GR(いずれも商品名)等の汎用の色素や顔料が挙げられる。

着色剤の配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0.00005～0.005質量%程度が好ましい。

[0122] 乳濁剤としては、ポリスチレンエマルション、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられ、通常、固形分30～50質量%のエマルションが好適に用いられる。

具体例としては、ポリスチレンエマルション(サイデン化学社製:商品名サイビノールRPX-196 PE-3、固形分40質量%)等が挙げられる。

乳濁剤の配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0.01～0.5質量%が好ましい。

[0123] 天然物などのエキスとしては、イヌエンジュ、ウワウルシ、エキナセア、コガネバナ、

キハダ、オウレン、オールスパイス、オレガノ、エンジュ、カミツレ、スイカズラ、クララ、ケイガイ、ケイ、ゲッケイジュ、ホオノキ、ゴボウ、コンフリー、ジャショウ、ワレモコウ、シャクヤク、ショウガ、セイタカアワダチソウ、セイヨウニワトコ、セージ、ヤドリギ、ホソバオクラ、タイム、ハナスグ、チョウジ、ウンシュウミカン、ティーツリー、バーベリー、ドクダミ、ナンテン、ニュウコウ、ヨロイグサ、シロガヤ、ボウフウ、オランダヒユ、ホップ、ホンシタン、マウンテングレープ、ムラサキタガヤサン、セイヨウヤマハッカ、ヒオウギ、ヤマジソ、ユーカリ、ラベンダー、ローズ、ローズマリー、バラン、スギ、ギレアドバルサムノキ、ハクセン、ホウキギ、ミチヤナギ、ジンギョウ、フウ、ツリガネニンジン、ヤマビシ、ヤブガラシ、カンゾウ、セイヨウオトギリソウなどの植物エキスが挙げられる。天然物などのエキスの配合量は、液体洗浄剤組成物の総質量に対して、0～0.5質量%程度が好ましい。

#### [0124] [繊維製品用処理剤組成物]

本発明の処理剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、柔軟剤等の処理剤に通常用いられる成分を配合することができる。

その他の成分としては、以下に示すものが挙げられる。

#### [0125] (シリコーン化合物)

本発明の処理剤組成物は、滑り性を向上させる目的で、シリコーン化合物を含有してもよい。シリコーン化合物としては、衣類に吸着したときに滑らかさを付与する事が可能であれば特に限定されず、例えばジメチルシリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、メチルフェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、メチルハイドロジェンシリコーン、フッ素変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、ポリグリセロール変性シリコーン、カルビノール変性シリコーン、アミノ変性シリコーンなどが挙げられる。これらシリコーン化合物は、1種または2種以上の混合物として用いることができる。

シリコーン化合物の分子構造は、直鎖状でもよく、分岐や架橋していてもよい。また、変性シリコーン化合物は1種類の有機官能基により変性されていてもよいし、2種以上の有機官能基により変性されていてもよい。

シリコーン化合物の25°Cにおける動粘度は、10～100,000,000mm<sup>2</sup>/sである

のが好ましく、 $1,000\sim100,000\text{mm}^2/\text{s}$ であるのがより好ましい。動粘度がこのような範囲にあると、配合のしやすさ及び本発明の処理剤組成物で処理した衣類の滑り性が向上する。

[0126] シリコーン化合物はオイルとして使用でき、また任意の乳化剤によって分散された乳化物としても使用できる。さらに、衣類へ吸着する効果が高く、柔軟性、滑らかさを高める点から非イオン性であることが好ましく、より好ましい例としては、ジメチルシリコーン、カルビノール変性シリコーン、ポリグリセロール変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーンが挙げられる。

これらの中でも特に好ましいシリコーン化合物として、柔軟性付与の観点から、ポリエーテル変性シリコーンやジメチルシリコーンを挙げることができる。これらのシリコーン化合物は、ポリエーテル基を有しない低分子量のジメチルシリコーンに比べ、キシリミ感が少なく良好な柔軟性を有する。

好ましいポリエーテル変性シリコーンとしては、アルキル(炭素数1～3)シロキサンとポリオキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2～5が好ましい)の共重合体が挙げられる。このうち、ジメチルシロキサンとポリオキシアルキレン(ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのランダム又はブロッタク共重合体など)の共重合体が好ましい。

[0127] ポリエーテル変性シリコーンオイルの具体的な例としては、東レ・ダウコーニング社製の「SH3772M」、「SH3775M」、「SH3748」、「SH3749」、「SF8410」、「SF8416」、「SH8700」、「SH200C-5000CS」、「BY16-849」、「BY22-008」、「SF8421」、「SILWET L-7001」、「SILWET L-7002」、「SILWET L-7602」、「SILWET L-7604」、「SILWET FZ-2104」、「SILWET FZ-2120」、「SILWET FZ-2161」、「SILWET FZ-2162」、「SILWET FZ-2164」、「SILWET FZ-2171」、「ABN SILWET FZ-F1-009-01」、「ABN SILWET FZ-F1-009-02」、「ABN SILWET FZ-F1-009-03」、「ABN SILWET FZ-F1-009-05」、「ABN SILWET FZ-F1-009-09」、「ABN SILWET FZ-F1-009-11」、「ABN SILWET FZ-F1-009-13」、「ABN SILWET FZ-F1-009-54」、「ABN SILWET FZ-2222」;信

越化学工業社製の「KF352A」、「KF6008」、「KF615A」、「KF6016」、「KF6017」；GE東芝シリコーン社製の「TSF4450」、「TSF4452」等が挙げられる。これらポリエーテル変性シリコーンオイルは、1種または2種以上の混合物として用いることができる。

[0128] 処理剤組成物中のシリコーン化合物の配合量は、特に制限されるものではないが、0.05～20質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

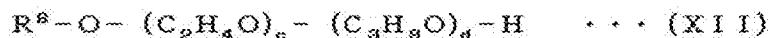
[0129] (水)

本発明の処理剤組成物は、好ましくは水性組成物であり、使用できる水としては、水道水、イオン交換水、純水、蒸留水など、いずれも用いることができるが、水中に微量に存在するカルシウム、マグネシウムなどの硬度成分や鉄などの重金属を除去した水が好ましく、コストも考慮してイオン交換水が最も好ましい。

[0130] (水溶性溶剤)

水溶性溶剤としては、エタノール、イソプロパノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、及び下記一般式(XII)で表わされる化合物から選ばれる水溶性溶剤を含有することができる。

[化20]



[0131] 式(XII)中、R<sup>8</sup>は炭素数1～8のアルキル基またはアルケニル基である。なお、アルキル基においてもアルケニル基においても、炭素数が2～6であると好ましい。

c、dは平均付加モル数であり、cは2～20であり、2～10が好ましい。一方dは0～5であり、0～3が好ましい。

[0132] これらの中でも、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルカルビトール、ジエチレングリコールモノプロピレングリコールモノブチルエーテル等が、水溶性溶剤として好適である。処理剤組成物中の水溶性溶剤の配合量は、0.1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましい。

## [0133] (香料)

本発明においては、処理剤組成物の芳香のために香料を添加することができる。香料としては特に限定されないが、使用でき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 Anonis, Allured Pub. Co. (1993)等に記載されている。

## [0134] (酸化防止剤)

本発明においては、処理剤組成物の香気安定性や色調安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、一般に知られている天然系酸化防止剤や合成系酸化防止剤を使用できる。具体的には、アスコルビン酸、アスコルビン酸パルミテート、没食子酸プロピルの混合物、BHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)、BHA(ブチル化ヒドロキシアニソール)、没食子酸プロピル、及びクエン酸の混合物、ハイドロキノン、三級ブチルハイドロキノン、天然のトコフェロール系化合物、没食子酸の長鎖エステル(炭素数8~22)、例えば没食子酸ドデシル、チバスペシャルティケミカル社から入手可能なイルガノックス系化合物、クエン酸および/またはクエン酸イソプロピル、4, 5-ジヒドロキシ-m-ベンゼンスルホン酸/ナトリウム塩、ジメトキシフェノール、カテコール、メキシフェノール、カロチノイド、フラン類、アミノ酸類等が挙げられる。

これらの中でも、処理剤組成物の保存安定性の観点から、BHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)、メキシフェノール、トコフェロール系化合物等が好ましい。

処理剤組成物中の酸化防止剤の配合量は、0.01~1質量%が好ましい。

## [0135] (防腐剤)

防腐剤は、主に長期保存中の防腐性を保つために使用する。防腐剤としては、例

えばイソチアゾロン系の有機硫黄化合物、ベンズイソチアゾロン系の有機硫黄化合物、安息香酸類、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオールなどが挙げられる。

イソチアゾロン系の有機硫黄化合物の例としては、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-n-ブチル-3-イソチアゾロン、2-ベンジル-3-イソチアゾロン、2-フェニル-3-イソチアゾロン、2-メチル-4, 5-ジクロロイソチアゾロン、5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、およびそれらの混合物があげられる。これらの中でも、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンと2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの水溶性混合物が好ましく、より好ましくは約77質量%の5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンと約23質量%の2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの水溶性混合物である。

[0136] ベンズイソチアゾリン系の有機硫黄化合物の例としては、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4, 5-トリメチレン-4-イソチアゾリン-3-オンなどが挙げられる。また、類縁化合物としてジチオ-2, 2-ビス(ベンズメチルアミド)なども使用でき、これらを任意の混合比で使用することができる。これらの中でも、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンが特に好ましい。

安息香酸類の例としては、安息香酸又はその塩、パラヒドロキシ安息香酸又はその塩、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができる。

処理剤組成物中の防腐剤の配合量は、0. 0001～1質量%が好ましい。

[0137] (染料)

染料の添加は任意であり、添加するとしても特に限定されない。染料を添加する場合は、添加の容易さから水溶性染料が好ましく、中でも酸性染料、直接染料から選ばれる水溶性染料の1種又は2種以上であることが好ましい。

添加できる染料の具体例は、例えば染料便覧(有機合成化学協会編、昭和45年7月20日発行、丸善(株))、染料ノート第22版((株)色染社)、法定色素ハンドブック(

日本化粧品工業連合会編、1988年11月28日発行、(株)薬事日報社)等に記載されている。

処理剤組成物中の染料の配合量は、0.01～50ppmが好ましく、0.1～30ppmがより好ましい。このような配合量とすることにより、処理剤組成物に着色された色が非常に薄くなるのを防止でき、着色効果を充分なものとすることができます一方で、処理剤組成物に着色された色が濃くなりすぎると防止できる。

#### [0138] (消泡剤、その他添加剤)

本発明の処理剤組成物には、本発明の効果を妨げない範囲で、通常の家庭用柔軟剤等の処理剤に使用されている消泡剤やその他の添加剤などを使用することができる。消泡剤、およびその他添加剤としては、例えば食塩、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、クエン酸ナトリウム等の水溶性塩、流動パラフィン、高級アルコールなどの油剤、尿素、炭化水素、非イオン性セルロース誘導体、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、及び後述するpH調整剤等が挙げられる。

#### [0139] [除菌・抗菌剤組成物の物性]

##### (除菌・抗菌剤組成物のpH)

本発明の除菌・抗菌剤組成物の使用時におけるpHは、作用効果の点からpH4以上であると好ましく、pH6以上であると更に好ましく、作用効果および取り扱い性の点からpH7～pH12であると特に好ましい。

本発明の除菌・抗菌剤組成物においては、酸性側領域で、除菌効果及び抗菌効果の低下が見られる。また強アルカリの領域は作業時の取り扱い性の点から好ましくない。

除菌・抗菌剤組成物のpHは、pH調整剤を用いて調整できる。pH調整剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、塩酸、硫酸、硝酸、クエン酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム等を適宜配合することができる。

#### [0140] (除菌・抗菌剤組成物の剤型)

本発明の除菌・抗菌剤組成物の剤型については特に限定はされず、上述したように(A1)成分と(B1)成分とを混合して、粉末状や造粒組成物を製造して用いても良

く、また、水等の溶剤に溶解あるいは分散させて液状組成物として用いても良い。

また、(A1)成分と(B1)成分とで形成した錯体を配合して、粉末状や造粒組成物を製造して用いても良く、また、水等の溶剤に溶解あるいは分散させて液状組成物として用いても良い。

なお、液状組成物は、そのまま、あるいは溶剤で希釈して、塗布又は噴霧して用いることも可能である。

[0141] 以上の本発明の除菌・抗菌剤組成物は、過酸化物を使用しなくても除菌効果及び抗菌効果を得られ、除菌・抗菌効果を必要とするあらゆる用途に使うことが可能であり、使用用途は特に限定されない。

例としては、布や衣類等を対象とする洗濯用洗剤および除菌・抗菌効果付与剤や、居室、トイレ、浴室、キッチン、洗面所等で使用する住居用洗浄剤などが挙げられる。

[0142] 本発明の除菌・抗菌剤組成物における、(B1)成分のアルキル基又はアシル基は、炭素数が8～22と長いことから、グラム陰性菌に対して吸着する傾向がある。これによつて、(B1)成分と錯体を形成している、(A1)成分由来の金属イオンは、グラム陰性菌、グラム陽性菌の区別無く菌と接触することが可能となり、金属が少量であつても、双方の菌に高い除菌効果及び抗菌効果を示すことができたと考えられる。

[0143] [液体洗浄剤組成物の物性]

(液体洗浄剤組成物のpH)

本発明の液体洗浄剤組成物は、25°CにおけるpHが4～9であるのが好ましく、pH 4～8であるのがより好ましい。pHがこのような範囲にあると液体洗浄剤組成物の保存安定性を良好に維持できる。

液体洗浄剤組成物のpHは、pH調整剤を用いて調整できる。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安定性の面から好ましい。

[0144] [液体洗浄剤組成物の調製]

本発明の液体洗浄剤組成物は、水等の溶媒に、上述した(A2)成分、(B2)成分、(C)成分と、必要に応じてその他の成分を溶解または分散させ、さらに必要に応じて

pH調整剤によりpHを所望の値になるように調整することで得られる。各成分の配合順については特に制限されない。

[0145] 以上説明した、本発明の液体洗浄剤組成物は、特定の(A2)成分、(B2)成分、及び(C)成分を含有するので、保存安定性を維持しつつ、纖維製品に対する(A2)成分(無機金属化合物)の吸着残留性を向上できる。従って、本発明の液体洗浄剤組成物は、優れた除菌効果または抗菌効果を発現できる。除菌効果または抗菌効果は、微生物等の菌に作用するので、洗濯後に衣類に皮脂などの汚れが残ったとしても、微生物による分解を抑制できる。よって、本発明の液体洗浄剤組成物は、ニオイの発生を軽減でき、優れた消臭効果をも期待できる。

[0146] [纖維製品用処理剤組成物の物性]

(纖維製品用処理剤組成物のpH)

本発明の処理剤組成物のpHは特に限定されないが、保存経日に伴う(D)成分の分子中に含まれるエステル基の加水分解を抑制する目的で、25°CにおけるpHを1～6の範囲に調整することが好ましく、2～4の範囲に調整することがより好ましい。

pH調整には、塩酸、硫酸、リン酸、アルキル硫酸、安息香酸、パラトルエンスルホン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸、フィチン酸、エチレンジアミン四酢酸、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等の短鎖アミン化合物、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属硅酸塩などのpH調整剤を用いることができる。

[0147] (纖維製品用処理剤組成物の粘度)

本発明の処理剤組成物は、B型粘度計(TOKIMEC社製)を用い、25°Cで測定される粘度が1000mPa・sであることが好ましい。保存経日による粘度上昇を考慮すると、各成分の配合直後の粘度が500mPa・s未満であることがより好ましく、300mPa・s未満であることが特に好ましい。処理剤組成物の粘度が上記範囲内であれば、洗濯機への投入の際のハンドリング性等の使用性が良好であるので好ましい。

処理剤組成物の粘度を調整する際には、無機または有機の水溶性塩類を用いることができる。具体的には、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、p-ト

ルエンスルホン酸ナトリウム等を用いることができるが、中でも塩化カルシウム、塩化マグネシウムが好ましい。これらの水溶性塩類は処理剤組成物中に0～1質量%程度配合でき、処理剤組成物を製造する際のどの工程で配合しても構わない。

[0148] (繊維製品用処理剤組成物の剤型)

本発明の処理剤組成物の剤型については特に限定はされず、(D)成分と、(A3)成分と、(B3)成分と、必要に応じてその他の成分とを混合して、粉末状や造粒組成物を製造して用いても良く、また、水等の溶剤に溶解あるいは分散させて液状組成物として用いても良い。

また、(A3)成分と(B3)成分で形成した錯体と、(D)成分と、必要に応じてその他の成分とを配合して、粉末状や造粒組成物を製造して用いても良く、また、水等の溶剤に溶解あるいは分散させて液状組成物として用いても良い。

なお、液状組成物は、そのまま、あるいは溶剤で希釈して、塗布又は噴霧して用いることも可能である。

[0149] 以上説明した、本発明の処理剤組成物は、特定の(A3)成分と(B3)成分を含有するので、繊維製品に対する(A3)成分(無機金属化合物)の吸着残留性を向上できる。特に、(A3)成分と(B3)成分とで形成する錯体を配合する場合や、処理剤組成物を液状組成物として用いる場合は、水中で(A3)成分と(B3)成分が錯体を形成しやすいので、(A3)成分の吸着残留性をより向上できる。さらに、特定の(D)成分を含有することで、処理剤組成物に柔軟性を付与すると共に、(A3)成分の吸着残留性をも向上できる。

従って、本発明の処理剤組成物は、優れた除菌効果または抗菌効果を発現できる。除菌効果または抗菌効果は、微生物等の菌に作用するので、洗濯後に衣類に皮脂などの汚れが残ったとしても、微生物による分解を抑制できる。よって、本発明の処理剤組成物は、臭いの発生を軽減でき、優れた防臭効果を発現できる。

### 実施例

[0150] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0151] [除菌・抗菌剤組成物]

## [使用原料]

使用原料として、以下に示す試薬および化合物を用いた。

(A1) 成分として、以下に示す試薬を用いた。

(A1-1) : 硫酸銀; 和光純薬社製、特級

(A1-2) : 硫酸銅・5水和物; 関東化学社製、特級

(A1-3) : 硫酸亜鉛・7水和物; 純正化学社製、特級

塩化銅2水和物: 関東化学社製。

グルコン酸銅: 東京化成社製。

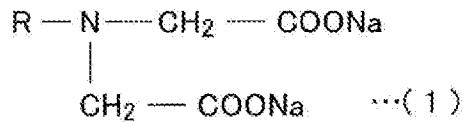
塩化亜鉛: 関東化学社製。

グルコン酸亜鉛: 東京化成社製。

[0152] (B1) 成分として、以下に示す試薬及び化合物を用いた。

(B1-1) : アルキルアミンであるオクチルアミン(和光純薬工業社製、特級) 2. 5g (19. 5mmol)、モノクロロ酢酸(和光純薬工業社製、特級) 5. 0g (52. 9mmol)を、水5mL、エタノール(関東化学社製、特級) 32mLの混合溶液に加え、6時間還流攪拌した。この還流攪拌中に、水酸化ナトリウム(関東化学社製、特級)より調製した水酸化ナトリウム水溶液(5. 0mol/L) 7. 8mLを加えpH調整を行った。その後、溶液を4°Cに冷却し、沈殿物を生成した。生成した沈殿物を、エタノールにて洗浄した後、ろ過し、減圧乾燥させて固体を回収し、オクチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:8)を得た。

[0153] [化21]



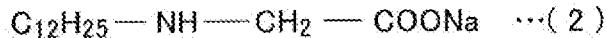
[0154] (B1-2) : アルキルアミンとしてラウリルアミン(和光純薬工業社製、一級) 3. 6g (19. 5mmol)を用いた他は、(B1-1)と同様の配合で操作を行い、以下に示すラウリルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:12)を得た。

[0155] (B1-3) : アルキルアミンとしてミリスチルアミン(東京化成工業社製、特級) 4. 2g (19. 5mmol)を用いた他は、(B1-1)と同様の配合で操作を行い、以下に示すミリ

スチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:14)を得た。

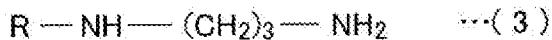
- [0156] (B1-4): アルキルアミンとしてパルミチルアミン(東京化成工業社製)4. 7g(19. 5mmol)を用いた他は、(B1-1)と同様の配合で操作を行い、以下に示すパルミチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:16)を得た。
- [0157] (B1-5): アルキルアミンとしてステアリルアミン(東京化成工業社製)5. 3g(19. 5mmol)を用いた他は、(B1-1)と同様の配合で操作を行い、以下に示すステアリルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:18)を得た。
- [0158] (B1-6): アルキルアミンとしてエイコシルアミン(合成品; ラングミュラー(Langmuir)、1994年、10号、1226頁に基づき、アラキジン酸を塩化チオニルと反応させカルボン酸クロライドとし、そこにアンモニアを加えエイコサンアミドを得たのち、これを水素化アルミニウムリチウムで還元してエイコシルアミンを合成)5. 8g(19. 5mmol)を用いた他は、(B1-1)と同様の配合で操作を行い、以下に示すエイコシルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:20)を得た。
- [0159] (B1-7): アルキルアミンであるラウリルアミン(和光純薬工業社製、一級)55. 5g(0. 3mol)をエタノール100mLに溶解させ、そこに水50mLに溶解したモノクロロ酢酸ナトリウム40. 4g(0. 33mol)を加えて混合液とした。この混合液を60°Cに加温後、pHが9以下にならないよう調整しながら、水酸化ナトリウム水溶液(12. 5mol/L)を滴下した。滴下後、5時間反応させて、析出した食塩をろ過して、洗浄により取り除き、得られたろ液を減圧留去させ、式(2)で示されるラウリルアミノ酢酸ナトリウム(アルキル基の炭素数:12)を得た。

[0160] [化22]



- [0161] (B1-8): 式(3)で示される、ココアルキルプロピレンジアミン(ライオンアクゾ社製、デュオミン) (式(3)におけるアルキル基(R)は炭素数12及び14のものが中心)を用いた。

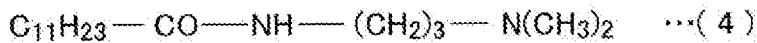
[0162] [化23]



[0163] (B1-9) : 四つ口フラスコにラウリン酸(東京化成工業社製、特級)224g(1. 1mol)を仕込み、80°Cで窒素置換を2回行った。その後、170°Cに昇温し、複製する水を留去させながら、ジメチルアミノプロピルアミン(関東化学工業社製、鹿特級)173g(1. 7mol)を2時間で滴下した。更に、170°C～180°Cに保持し、7時間熟成した。

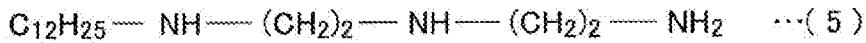
熟成後、減圧して未反応アミンと水を留去し、式(4)で示される、ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド(アシル基の炭素数:12)を得た。

[0164] [化24]



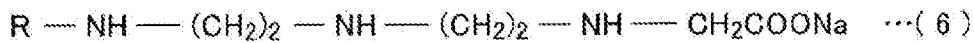
[0165] (B1-10) : ジエチレントリアミン(東京化成工業社製)10. 3g(100mmol)と1-ヨードドデカン(和光純薬工業社製)3. 0g(10mmol)とを40°Cで5時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム水溶液(5. 0mol/L)2. 4mLを加え、さらにしばらく攪拌した。これを放冷した後、分液ロートを用いてジエチルエーテル/水で5回抽出操作を行い、有機層を減圧留去した。得られた有機層をカラム(ナカライトスク社製、シリカゲル60、球状、中性)、溶離液:クロロホルム(関東化学社製、特級)/メタノール(関東化学社製、特級)=1/1、以上の条件のカラムクロマトグラフィーにて精製後、減圧乾燥して固体を回収して、式(5)で示される、ラウリルジエチレントリアミン(アルキル基の炭素数:12)を得た。

[0166] [化25]



[0167] (B1-11) : 式(6)で示される、アルキルジアミノエチルグリシン(和光純薬製、試薬、除菌・抗菌抗かび研究用)(式(6)におけるアルキル基(R)は炭素数12及び14のものが中心)を用いた。

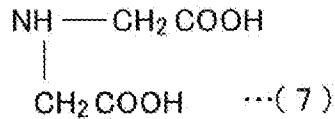
[0168] [化26]



[0169] (B1-12(比較品)) : 式(7)で示される、イミノジ酢酸(東京化成工業社製、特級)

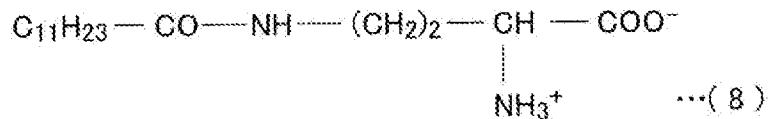
を用いた。

[0170] [化27]



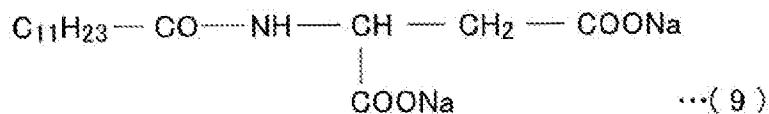
[0171] (B1-13(比較品)) : 式(8)で示される、ラウロイルリジン(味の素社製、アミホープ)  
(アシル基の炭素数:12)を用いた。

[0172] [化28]



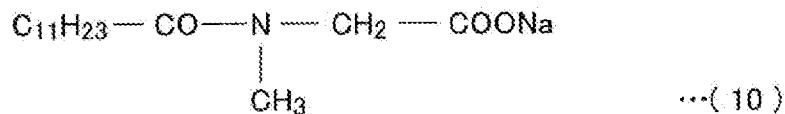
[0173] (B1-14(比較品)) : 式(9)で示される、ラウロイルアスパラギン酸(旭化成ケミカルズ社製、アミノフォーマー)(アシル基の炭素数:12)を用いた。

[0174] [化29]



[0175] (B1-15(比較品)) : 式(10)で示される、ラウロイルサルコシン(川研ファインケミカル社製、ソイポン)(アシル基の炭素数:12)を用いた。

[0176] [化30]



[0177] pH調整剤として、以下に示す試薬を用いた。

・炭酸ナトリウム: 関東化学社製、特級。

[0178] [試験1:除菌剤組成物(1)の調製]

<実施例1~37、比較例1~18>

表1~3に示す種類の(A1)成分および(B1)成分を、表1~3に示す濃度になるよ

うに水に加え、さらに炭酸ナトリウムを濃度が0.106質量% (10mmol/L)となるように添加した。ついで、水溶液をpH10に調整することにより除菌剤組成物(1)を得た。

[0179] 除菌効果の評価試験:

除菌力の評価は、黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)、大腸菌(*Escherichia coli*)をそれぞれ用いて細菌懸濁法により行った。

[0180] (黄色ブドウ球菌)

上記の除菌剤組成物(1)9.9mLに、菌数が107個/mLとなるように調製した黄色ブドウ球菌母液(NBRC12732、機関名:独立行政法人製品評価技術基盤機構・生物遺伝資源部門)をそれぞれ0.1mLずつ添加し、均一に搅拌し、試験液を得た。

試験液を10分静置した後に、試験液1.0mLを採取し、9.0mLのSCDLP培地(和光純薬工業製、Soybean-Casein Digest Broth with Lectin & Polysorbate 80)に加え、10倍希釈液とした。得られた希釈液をさらに10倍に希釈する操作を4回繰り返し、10倍から100000倍の希釈液を得た。

これらの各希釈液から $100\mu\text{L}$ を採取し、標準寒天培地(アテクト社製)上に乗せ、コンラージ棒により均一に塗付したものを37°Cの恒温槽で1~2日培養した後、コロニー数がカウントできるものを選択し、コロニー数をカウントし生菌数を求め、初菌数( $10^7$ 個/mL)の対数値と試験後の生存菌数の対数値との差を除菌数とし、以下の評価基準により評価を行った。結果を表1~3に示す。

初発菌数と比較して

×:除菌数1.0桁未満

△:除菌数1.0桁以上~1.5桁未満

○:除菌数1.5桁以上だが、全滅には至らない

◎:残存菌数0(全滅)

[0181] (大腸菌)

黄色ブドウ球菌液の代わりに、大腸菌母液(NBRC3972、機関名:独立行政法人製品評価技術基盤機構・生物遺伝資源部門)を用いた他は、上記の黄色ブドウ球菌の除菌数の求め方と同様にして大腸菌の除菌数を求め、同様の評価基準により評価

を行った。結果を表1～3に示す。

[0182] [表1]

	(A1)成分		(B1)成分		評価	
	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例 1	硫酸銀	0.00008	B1-1	0.00014	○	◎
実施例 2	硫酸銀	0.00008	B1-2	0.00017	○	◎
実施例 3	硫酸銀	0.00008	B1-3	0.00019	○	◎
実施例 4	硫酸銀	0.00008	B1-4	0.00020	○	◎
実施例 5	硫酸銀	0.00008	B1-5	0.00021	○	◎
実施例 6	硫酸銀	0.00008	B1-6	0.00023	○	◎
実施例 7	硫酸銀	0.00008	B1-7	0.00013	○	◎
実施例 8	硫酸銀	0.00008	B1-8	0.00014	○	◎
実施例 9	硫酸銀	0.00008	B1-9	0.00014	○	◎
実施例 10	硫酸銀	0.00008	B1-10	0.00014	○	◎
実施例 11	硫酸銀	0.00008	B1-11	0.00018	○	◎
比較例 1	硫酸銀	0.00008	—	—	△	◎
比較例 2	—	—	B1-2	0.00017	×	×
比較例 3	硫酸銀	0.00008	B1-12	0.00007	×	○
比較例 4	硫酸銀	0.00008	B1-13	0.00015	×	○
比較例 5	硫酸銀	0.00008	B1-14	0.00018	△	○
比較例 6	硫酸銀	0.00008	B1-15	0.00014	△	○

[0183] [表2]

	(A1)成分		(B1)成分		評価	
	種類	銅イオン濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例 12	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-1	0.0010	○	◎
実施例 13	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-2	0.0010	○	◎
実施例 14	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-3	0.0011	○	◎
実施例 15	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-4	0.0012	○	◎
実施例 16	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-5	0.0013	○	◎
実施例 17	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-6	0.0014	○	◎
実施例 18	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-7	0.0008	○	◎
実施例 19	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-8	0.0008	○	◎
実施例 20	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-9	0.0009	○	◎
実施例 21	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-10	0.0008	○	◎
実施例 22	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-11	0.0011	○	◎
実施例 23	塩化銅2水和物	0.0002	B1-11	0.0011	○	◎
実施例 24	グルコン酸銅	0.0002	B1-11	0.0011	○	◎
比較例 7	硫酸銅5水和物	0.0002	—	—	×	○
比較例 8	—	—	B1-2	0.0010	×	×
比較例 9	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-12	0.0005	×	△
比較例 10	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-13	0.0009	×	△
比較例 11	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-14	0.0011	×	○
比較例 12	硫酸銅5水和物	0.0002	B1-15	0.0009	×	○

[0184] [表3]

	(A1)成分		(B1)成分		評価	
	種類	亜鉛イオン濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例 25	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-1	0.0032	○	◎
実施例 26	硫酸虫鉛7水和物	0.00066	B1-2	0.0035	◎	◎
実施例 27	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-3	0.0037	◎	◎
実施例 28	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-4	0.0040	◎	◎
実施例 29	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-5	0.0043	◎	◎
実施例 30	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-6	0.0046	○	◎
実施例 31	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-7	0.0027	○	◎
実施例 32	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-8	0.0026	◎	◎
実施例 33	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-9	0.0028	○	◎
実施例 34	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-10	0.0027	◎	◎
実施例 35	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-11	0.0035	◎	◎
実施例 36	塩化亜鉛	0.00066	B1-11	0.0035	◎	◎
実施例 37	グルコン酸亜鉛	0.00066	B1-11	0.0035	◎	◎
比較例 13	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	—	—	×	×
比較例 14	—	—	B1-2	0.0035	×	×
比較例 15	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-12	0.0018	×	×
比較例 16	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-13	0.0030	×	×
比較例 17	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-14	0.0036	×	×
比較例 18	硫酸亜鉛7水和物	0.00066	B1-15	0.0029	×	×

[0185] 表1～3で示されるように、実施例1～37で得られた除菌剤組成物(1)は、グラム陰性菌である大腸菌だけでなく、グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌に対しても、良好な除菌効果を示している。

中でも特に、(B1)成分として、上記式(1)においてアルキル基(R)の炭素数が12～18である化合物B1-2～化合物B1-5を用いた実施例2～5、13～16、26～29では、除菌効果が高くなっている。これは、除菌剤組成物(1)の疎水性と水への溶解性とのバランスが良いためであると考えられる。更に、(B1)成分として、式(I)で示される長鎖アルキルアミンを用いた場合(実施例7、18、31)と、式(II)で示される長鎖アルキルアミンを用いた場合(実施例8～11、19～22、32～35)とを比較すると、式(II)で示される長鎖アルキルアミンを用いた場合のほうがより高い除菌効果が得られる傾向にある。これは、金属に配位する窒素原子が複数あるため錯体が安定であること、および全体として電荷が中性以上であることから、菌に対して吸着しやすく、より高い除菌効果が得られると考えられる。

[0186] (B1)成分を配合していない比較例1、7は、大腸菌への除菌効果は得られたが、黄色ブドウ球菌への除菌効果は低いものであった。また、比較例13は、黄色ブドウ

球菌、大腸菌共に除菌効果が得られなかつた。

(A1)成分を配合していない比較例2、8、14は、除菌効果を得られず、黄色ブドウ球菌、大腸菌共に除菌効果が得られなかつた。

比較例3、9、15では、化合物(B1)として、末端にアルキル基を有さないイミナジ酢酸を用いたため、黄色ブドウ球菌への除菌効果が得られなかつた。特に、比較例15は、大腸菌への除菌効果も得られなかつた。

比較例4、10、16では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルリジンを用いたため、黄色ブドウ球菌への除菌効果は得られなかつた。特に、比較例16は、大腸菌への除菌効果も得られなかつた。

比較例5、11、17では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルアスパラギン酸を用いたため、黄色ブドウ球菌への除菌効果が低かつた。特に、比較例17は、大腸菌への除菌効果も得られなかつた。

比較例6、12、18では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルサルコシンを用いたため、黄色ブドウ球菌への除菌効果が低かつた。特に、比較例18は、大腸菌への除菌効果も得られなかつた。

また、比較例4～6、10～12、16～18と実施例9、20、33との長鎖アシル基塩基性アミノ酸を比較すると、比較例の場合はアミド構造を持ち、アミンに比べると金属への配位力は弱まると考えられる。それに加え、電荷などから考えても、金属の菌への吸着効果が弱まっていると考えられる。一方、実施例の場合は、同じくアミド構造を有するが、それと比較的近い距離にアミン構造があるため、キレート効果により、錯体が安定なのではないかと推測される。

#### [0187] [試験2:除菌剤組成物(2)の調製]

<実施例38～50、比較例19～24>

表4に示す種類の(A1)成分および(B1)成分を、表4に示す濃度になるように水に加え、さらに炭酸ナトリウムを濃度が0.130質量%(12.3mmol/L)となるように、過酸化水素を濃度が0.0065質量%(1.91mmol/L)となるようにそれぞれ添加した。ついで、水溶液をpH10に調整することにより除菌剤組成物(2)を得た。

得られた除菌剤組成物(2)について、除菌剤組成物(1)と同様にして除菌効果の

評価試験を行った。結果を表4に示す。

[0188] [表4]

	(A1)成分		(B1)成分		評価	
	種類	銅イオン濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例 38	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-1	0.00063	◎	◎
実施例 39	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-2	0.00069	◎	◎
実施例 40	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-3	0.00075	◎	◎
実施例 41	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-4	0.00080	◎	◎
実施例 42	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-5	0.00086	◎	◎
実施例 43	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-6	0.00092	◎	◎
実施例 44	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-7	0.00053	◎	◎
実施例 45	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-8	0.00051	◎	◎
実施例 46	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-9	0.00057	◎	◎
実施例 47	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-10	0.00054	◎	◎
実施例 48	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-11	0.00070	◎	◎
実施例 49	塩化銅2水和物	0.00013	B1-2	0.00069	◎	◎
実施例 50	グルコン酸銅	0.00013	B1-2	0.00069	◎	◎
比較例 19	硫酸銅5水和物	0.00013	—	—	×	◎
比較例 20	—	—	B1-2	0.00070	×	×
比較例 21	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-12	0.00035	×	◎
比較例 22	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-13	0.00060	×	◎
比較例 23	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-14	0.00072	×	◎
比較例 24	硫酸銅5水和物	0.00013	B1-15	0.00059	×	◎

[0189] 表4で示されるように、実施例38～50で得られた除菌剤組成物(2)は、グラム陰性菌である大腸菌だけでなく、グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌に対しても、良好な除菌効果を示している。

(B1)成分を配合していない比較例19は、大腸菌への除菌効果は得られたが、黄色ブドウ球菌への除菌効果は得られなかった。

(A1)成分を配合していない比較例20は、除菌効果を得られず、黄色ブドウ球菌、大腸菌共に除菌効果が得られなかった。

比較例21では、化合物(B1)として、末端にアルキル基を有さないイミノジ酢酸を用いたため、大腸菌への除菌効果は得られたが、黄色ブドウ球菌への除菌効果が得られなかった。

比較例22では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルリシンを用いたため、大腸菌への除菌効果は得られたが、黄色ブドウ球菌への除菌効果は得られなかった。

比較例23では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルアスパラギン酸を用いたため、大腸菌への除菌効果は得られたが、黄色ブドウ球菌への除菌

効果が低かった。

比較例24では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルサルコシンを用いたため、大腸菌への除菌効果は得られたが、黄色ブドウ球菌への除菌効果が低かった。

[0190] [試験3: 抗菌剤組成物の調製]

<実施例51~93、比較例25~42>

表5~7に示す種類の(A1)成分および(B1)成分を、表5~7に示す濃度になるように水に加え、さらにノニオン界面活性剤(ライオンケミカル社製:LMAO-90)を濃度が0.0208質量%となるように添加した。ついで、水溶液をpH7に調整することにより抗菌剤組成物を得た。

別途、(A1)成分および(B1)成分を配合しなかった以外は、実施例51~93、比較例25~42と同様にして評価比較用抗菌剤組成物を調製した。

[0191] 抗菌効果の評価試験:

抗菌力の評価には、除菌力の評価で用いたものと同様の黄色ブドウ球菌と大腸菌をそれぞれ用いた。

また、試験で使用する器具・水などは予めオートクレーブにより滅菌処理を行い使用した。

上記の抗菌剤組成物で洗浄、すすぎ、脱水、乾燥を通常の洗濯工程で処理した綿布を試験布として使用した。また、洗濯工程の処理を施していない綿布を未処理布として使用した。

[0192] (黄色ブドウ球菌)

JIS L1902に基づいて培養を行った黄色ブドウ球菌を用い、ニュートリエント培地が20倍に希釀され、菌数が $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 個/mLとなるように黄色ブドウ球菌母液を調製した。

試験布(5cm角)に対し、4箇所に黄色ブドウ球菌母液を0.1mLずつ接種し、37°Cの恒温槽にて18時間培養して、試験布上で増殖または静菌した。その後、JIS L1902に記載の洗い出し用生理食塩水を使用して試験布から菌を抽出し、抽出液を生理食塩水によって10倍に希釀した。得られた希釀液をさらに10倍に希釀する操

作を4回繰り返し、10倍から100000倍の希釀液を得た。なお、「洗い出し用生理食塩水」とは、精製水1000mLに対し、塩化ナトリウム8.5gを採取し、これらをフラスコに入れて十分に溶解させ、さらに非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノオレート(関東化学社製、「ポリソルベート80、Tween80」)2gを加えて溶解させた後、高圧蒸気殺菌(オートクレーブ処理)したものである。

これらの各希釀液から $100\mu\text{L}$ を採取し、標準寒天培地(アテクト社製)上に乗せ、コンラージ棒により均一に塗布したものを $37^\circ\text{C}$ の恒温槽で1～2日培養した後、コロニー数をカウントし、生菌数を求めた。

未処理布についても試験布と同様の操作を行って生菌数を測定し、これらの測定値より抗菌活性値(A)を下記式(i)より算出した。

$$\text{抗菌活性値} = \log(\text{未処理布の生菌数}/\text{試験布の生菌数}) \quad \cdots (\text{i})$$

[0193] ついで、抗菌剤組成物の代わりに、評価比較用抗菌剤組成物を用いた以外は、上述した操作と同様にして、試験布および未処理布について生菌数を測定し、抗菌活性値(B)を算出した。

算出した抗菌活性値(A)と抗菌活性値(B)より、抗菌活性値の差{抗菌活性値(A)－抗菌活性値(B)}を求め、以下の評価基準により評価を行った。結果を表5～7に示す。

×: 抗菌活性値の差が0.5桁未満。

△: 抗菌活性値の差が0.5桁以上～1.0桁未満。

○: 抗菌活性値の差が1.0桁以上～2.2桁未満。

◎: 抗菌活性値の差が2.2桁以上。

[0194] (大腸菌)

黄色ブドウ球菌の代わりに、JIS L1902に基づいて培養を行った大腸菌を用い、ニュートリエント培地が20倍に希釀され、菌数が $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 個/mLとなるように大腸菌母液を調製した。

黄色ブドウ球菌母液の代わりに大腸菌母液を用いた他は、上記の黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果の評価と同様にして抗菌活性値の差を求め、同様の評価基準により評価を行った。結果を表5～7に示す。

[0195] [表5]

	(A1) 成分		(B1) 成分		評価	
	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例 51	硫酸銀	0.000054	B1-1	0.00016	○	◎
実施例 52	硫酸銀	0.000054	B1-2	0.00017	◎	◎
実施例 53	硫酸銀	0.000054	B1-3	0.00019	◎	◎
実施例 54	硫酸銀	0.000054	B1-4	0.00020	◎	◎
実施例 55	硫酸銀	0.000054	B1-5	0.00021	◎	◎
実施例 56	硫酸銀	0.000054	B1-6	0.00023	○	◎
実施例 57	硫酸銀	0.000054	B1-7	0.00013	○	◎
実施例 58	硫酸銀	0.000054	B1-8	0.00013	◎	◎
実施例 59	硫酸銀	0.000054	B1-9	0.00014	◎	◎
実施例 60	硫酸銀	0.000054	B1-10	0.00014	◎	◎
実施例 61	硫酸銀	0.000054	B1-11	0.00018	◎	◎
実施例 62	硫酸銀	0.000054	B1-11	0.00012	◎	◎
実施例 63	硫酸銀	0.000054	B1-11	0.000036	○	◎
比較例 25	硫酸銀	0.000054	—	—	△	◎
比較例 26	—	—	B1-2	0.00017	×	×
比較例 27	硫酸銀	0.000054	B1-12	0.00009	△	○
比較例 28	硫酸銀	0.000054	B1-13	0.00015	△	○
比較例 29	硫酸銀	0.000054	B1-14	0.00018	△	○
比較例 30	硫酸銀	0.000054	B1-15	0.00015	△	○

[0196] [表6]

	(A1) 成分		(B1) 成分		評価	
	種類	銅イオン濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例 64	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-1	0.00075	○	◎
実施例 65	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-2	0.00082	◎	◎
実施例 66	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-3	0.00088	◎	◎
実施例 67	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-4	0.00095	◎	◎
実施例 68	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-5	0.00101	○	◎
実施例 69	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-6	0.00108	○	◎
実施例 70	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-7	0.00063	◎	◎
実施例 71	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-8	0.00061	◎	◎
実施例 72	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-9	0.00067	○	◎
実施例 73	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-10	0.00064	◎	◎
実施例 74	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-11	0.00083	◎	◎
実施例 75	塩化銅2水和物	0.00015	B1-11	0.00083	◎	◎
実施例 76	グルコン酸銅	0.00015	B1-11	0.00083	◎	◎
実施例 77	硫酸銅5水和物	0.000076	B1-11	0.00042	◎	◎
実施例 78	硫酸銅5水和物	0.000025	B1-11	0.00014	○	◎
比較例 31	硫酸銅5水和物	0.00015	—	—	△	○
比較例 32	—	—	B1-2	0.00082	×	×
比較例 33	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-12	0.00042	△	○
比較例 34	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-13	0.00071	△	○
比較例 35	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-14	0.00085	△	○
比較例 36	硫酸銅5水和物	0.00015	B1-15	0.00069	△	○

[0197] [表7]

	(A1)成分		(B1)成分		評価	
	種類	亜鉛イオン濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)	黄色ブドウ球菌	大腸菌
実施例 79	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-1	0.00112	○	◎
実施例 80	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-2	0.00122	◎	◎
実施例 81	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-3	0.00131	◎	◎
実施例 82	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-4	0.00141	◎	◎
実施例 83	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-5	0.00151	◎	◎
実施例 84	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-6	0.00161	○	◎
実施例 85	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-7	0.00093	○	◎
実施例 86	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-8	0.00090	◎	◎
実施例 87	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-9	0.00100	○	◎
実施例 88	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-10	0.00096	◎	◎
実施例 89	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-11	0.00124	◎	◎
実施例 90	塩化亜鉛	0.00023	B1-11	0.00124	◎	◎
実施例 91	グルコン酸亜鉛	0.00023	B1-11	0.00124	◎	◎
実施例 92	硫酸亜鉛7水和物	0.00014	B1-11	0.00075	◎	◎
実施例 93	硫酸亜鉛7水和物	0.000046	B1-11	0.00025	○	◎
比較例 37	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	—	—	△	○
比較例 38	—	—	B1-2	0.00122	×	×
比較例 39	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-12	0.00062	△	○
比較例 40	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-13	0.00106	△	○
比較例 41	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-14	0.00126	△	○
比較例 42	硫酸亜鉛7水和物	0.00023	B1-15	0.00103	△	○

[0198] 表5～7で示されるように、実施例51～93で得られた抗菌剤組成物は、グラム陰性菌である大腸菌だけでなく、グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌に対しても、良好な抗菌効果を示している。

特に、(B1)成分として、上記式(1)においてアルキル基(R)の炭素数が12～18である化合物B1-2～化合物B1-5を用いた実施例(実施例52～55、65～68、80～83)や、(B1)成分として、式(II)で示される長鎖アルキルアミンを用いた実施例(実施例58～62、71～77、86～92)では、抗菌効果が高くなっている。

また、実施例61～64、74、77、78、89、92、93の結果より、抗菌剤組成物中の(A1)成分および(B1)成分の濃度が、黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果に寄与することが分かった。

[0199] (B1)成分を配合していない比較例25、31、37は、大腸菌への抗菌効果は得られたが、黄色ブドウ球菌への抗菌効果は低いものであった。

(A1)成分を配合していない比較例26、32、38は、抗菌効果を得られず、黄色ブドウ球菌、大腸菌共に抗菌効果が得られなかった。

比較例27、33、39では、化合物(B1)として、末端にアルキル基を有さないイミノジ

酢酸を用いたため、黄色ブドウ球菌への抗菌効果が低かった。

比較例28、34、40では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルリジンを用いたため、黄色ブドウ球菌への抗菌効果が低かった。

比較例29、35、41では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルアスパラギン酸を用いたため、黄色ブドウ球菌への抗菌効果が低かった。

比較例30、36、42では、化合物(B1)として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルサルコシンを用いたため、黄色ブドウ球菌への抗菌効果が低かった。

#### [0200] [液体洗浄剤組成物]

##### [使用原料]

使用原料として、以下に示す試薬および化合物を用いた。

(A2)成分として、以下に示す試薬を用いた。

(A2-1) : 硫酸銀; 和光純薬社製; 特級

(A2-2) : 硫酸銅・5水和物; 関東化学社製; 特級

(A2-3) : 硫酸亜鉛・7水和物; 純正化学社製、特級

#### [0201] (B2)成分として、以下に示す試薬及び化合物を用いた。

(B2-1) : ポリエチレンイミン(日本触媒社製、「エポミン P-1000」、分子量70,000)。

(B2-2) : 式(6)で示される、アルキルジアミノエチルグリシン(和光純薬社製、抗菌抗かび研究用、30質量%溶液)(式(6)におけるアルキル基(R)は炭素数12及び14のものが中心)。

#### [0202] (B2-3) : アルキルアミンであるオクチルアミン(和光純薬工業社製、特級)2.5g(19.5mmol)、モノクロロ酢酸(和光純薬工業社製、特級)5.0g(52.9mmol)を、水5mL、エタノール(関東化学社製、特級)32mLの混合溶液に加え、6時間還流攪拌した。この還流攪拌中に、水酸化ナトリウム(関東化学社製、特級)より調製した水酸化ナトリウム水溶液(5.0mol/L)7.8mLを加えpH調整を行った。その後、溶液を4°Cに冷却し、沈殿物を生成した。生成した沈殿物を、エタノールにて洗浄した後、ろ過し、減圧乾燥させて固体を回収し、オクチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:8)を得た。

- [0203] (B2-4) : アルキルアミンとしてラウリルアミン(和光純薬工業社製、一級)3. 6g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B2-3)と同様の配合で操作を行い、以下に示すラウリルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:12)を得た。
- [0204] (B2-5) : アルキルアミンとしてミリスチルアミン(東京化成工業社製、特級)4. 2g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B2-3)と同様の配合で操作を行い、以下に示すミリスチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:14)を得た。
- [0205] (B2-6) : アルキルアミンとしてパルミチルアミン(東京化成工業社製)4. 7g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B2-3)と同様の配合で操作を行い、以下に示すパルミチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:16)を得た。
- [0206] (B2-7) : アルキルアミンとしてステアリルアミン(東京化成工業社製)5. 3g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B2-3)と同様の配合で操作を行い、以下に示すステアリルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:18)を得た。
- [0207] (B2-8) : アルキルアミンとしてエイコシルアミン(合成品; ラングミュア(Langmuir)、1994年、10号、1226頁に基づき、アラキジン酸を塩化チオニルと反応させカルボン酸クロライドとし、そこにアンモニアを加えエイコサンアミドを得たのち、これを水素化アルミニウムリチウムで還元してエイコシルアミンを合成)5. 8g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B2-3)と同様の配合で操作を行い、以下に示すエイコシルイミノジ酢酸ナトリウム(式(1)においてアルキル基(R)の炭素数:20)を得た。
- [0208] (B2-9) : アルキルアミンであるラウリルアミン(和光純薬工業社製、一級)55. 5g(0. 3mol)をエタノール100mLに溶解させ、そこに水50mLに溶解したモノクロロ酢酸ナトリウム40. 4g(0. 33mol)を加えて混合液とした。この混合液を60°Cに加温後、pHが9以下にならないよう調整しながら、水酸化ナトリウム水溶液(12. 5mol/L)を滴下した。滴下後、5時間反応させて、析出した食塩をろ過して、洗净により取り除き、得られたろ液を減圧留去させ、式(2)で示されるラウリルアミノ酢酸ナトリウム(アル

キル基の炭素数:12)を得た。

- [0209] (B2-10):式(3)で示される、ココアルキルプロピレンジアミン(ライオンアクゾ社製、デュオミン)(式(3)におけるアルキル基(R)は炭素数12及び14のものが中心)を用いた。
- [0210] (B2-11):四つ口フラスコにラウリン酸(東京化成工業社製、特級)224g(1. 1mol)を仕込み、80°Cで窒素置換を2回行った。その後、170°Cに昇温し、複製する水を留去させながら、ジメチルアミノプロピルアミン(関東化学工業社製、鹿特級)173g(1. 7mol)を2時間で滴下した。更に、170°C～180°Cに保持し、7時間熟成した。熟成後、減圧して未反応アミンと水を留去し、式(4)で示される、ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド(アシル基の炭素数:12)を得た。
- [0211] (B2-12):ジエチレントリアミン(東京化成工業社製)10. 3g(100mmol)と1-ヨードドデカン(和光純薬工業社製)3. 0g(10mmol)とを40°Cで5時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム水溶液(5. 0mol/L)2. 4mLを加え、さらにしばらく攪拌した。これを放冷した後、分液ロートを用いてジエチルエーテル/水で5回抽出操作を行い、有機層を減圧留去した。得られた有機層をカラム(ナカライトスク社製、シリカゲル60、球状、中性)、溶離液:クロロホルム(関東化学社製、特級)/メタノール(関東化学社製、特級)=1/1、以上の条件のカラムクロマトグラフィーにて精製後、減圧乾燥して固体を回収して、式(5)で示される、ラウリルジエチレントリアミン(アルキル基の炭素数:12)を得た。
- [0212] (B2-13(比較品)):式(7)で示される、イミノジ酢酸(東京化成工業社製、特級)を用いた。
- [0213] (B2-14(比較品)):式(8)で示される、ラウロイルリシン(味の素社製、アミホープ)(アシル基の炭素数:12)を用いた。
- [0214] (B2-15(比較品)):式(9)で示される、ラウロイルアスパラギン酸(旭化成ケミカルズ社製、アミノフォーマー)(アシル基の炭素数:12)を用いた。
- [0215] (B2-16(比較品)):式(10)で示される、ラウロイルサルコシン(川研ファインケミカル社製、ソイポン)(アシル基の炭素数:12)を用いた。
- [0216] (C)成分として、以下に示す試薬を用いた。

## &lt;C-I:非イオン性界面活性剤&gt;

(C-1) : P&G社製の天然アルコールCO-1214に対して15モル相当の酸化エチレンを付加したもの。

(C-2) : P&G社製の天然アルコールCO-1270に対して15モル相当の酸化エチレンを付加したもの。

(C-3) : P&G社製の天然アルコールCO-1214に対して12モル相当の酸化エチレンを付加したもの。

(C-4) : P&G社製の天然アルコールCO-1270に対して12モル相当の酸化エチレンを付加したもの。

(C-5) : Sasol社製のSafol23アルコールに対して15モル相当の酸化エチレンを付加したもの。

(C-6) : Sasol社製のSafol23アルコールに対して12モル相当の酸化エチレンを付加したもの。

(C-7) : 日本触媒社製、「ソフタノール150」。

(C-8) : 日本触媒社製、「ソフタノール90」。

(C-9) : ヤシ脂肪酸メチル(ラウリン酸／ミリスチン酸=8／2)に対して、アルコキシリ化触媒を用いて、15モル相当の酸化エチレンを付加したもの、合成品。

(C-10) : BASF社製、「Lutensol TO7」。

(C-11) : BASF社製、「Lutensol XL70」。

(C-12) : BASF社製、「Lutensol XA60」。

## &lt;C-II:陰イオン性界面活性剤&gt;

(C-13) : 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)(ライオン社製、アルキル基炭素鎖長10～14)。

(C-14) : セカンダリーアルカンスルホン酸ナトリウム(SAS)(クラリアント・ジャパン社製、「HOSTAPUR SAS30A」)。

(C-15) : C12-13アルキルエトキシ硫酸エステルナトリウム(AES)[平均EO鎖長2モル、原料アルコール:サフォール23(Sasol社製、C12/C13=55%／45%、直鎖率50%)]。

(C-16) : C14-18アルファーオレフィンスルホン酸ナトリウム(AOS)(ライオン社製、「リポランLB-840」)。

[0217] その他の成分として、以下に示す試薬を用いた。

- ・安息香酸ナトリウム: 東亜合成社製、「安息香酸ナトリウム」。
- ・クエン酸3ナトリウム: マイルス社(米国)製、「クエン酸ソーダ」。
- ・95%エタノール: 日本アルコール販売社製、「特定アルコール95度合成」。
- ・パラトルエンスルホン酸: 協和発酵工業社製、「PTS酸」。
- ・ポリエチレングリコール: ライオン社製、「PEG # 1000」。
- ・イソチアゾロン液: ローム・アンド・ハウス社製、「ケーソンCG(5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン/2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン/マグネシウム塩/水混合液)」。
- ・香料: 特開2002-146399号公報の表11~18に記載の香料組成物A。
- ・色素: 癸巳化成社製、「緑色3号」。
- ・水酸化ナトリウム: 鶴見曹達社製。
- ・硫酸: 東邦亜鉛社製。

[0218] [実施例1~52、比較例1~4]

<液体洗浄剤組成物の調製>

500mLのビーカーに、95%エタノールを6.0質量%、ポリエチレングリコールを4.0質量%と、パラトルエンスルホン酸を2.0質量%と、表8~14に示す種類と配合量(質量%)の(C)成分を投入し、マグネットスター( MITAMURA KOGYO INC.)で十分に攪拌した。

ついで、40°Cに加温したバランス量の水を加え、さらに安息香酸ナトリウムを0.5質量%と、クエン酸を0.2質量%と、イソチアゾロン液を0.01質量%と、香料を0.2質量%と、色素を0.0001質量%加えて攪拌し、これらの成分を溶解させた後、表8~14に示す種類と配合量(質量%)の(B2)成分を加えてさらに攪拌した。

ついで、濃度が10質量%になるように表8~14に示す種類の(A2)成分を水に溶解させた水溶液を、液体洗浄剤組成物中の(A2)成分の配合量(固形分量:質量%)が表8~14に示す値になるように加えた後、溶液のpHが7になるようにpH調整剤と

して水酸化ナトリウムおよび硫酸を用いて調整し、液体洗浄剤組成物を得た。

なお、バランス量の水とは、最終生成物である液体洗浄剤組成物の総量が100質量%になるように配合量を調整した水のことである。

[0219] <評価比較用液体洗浄剤組成物の調製>

(A2)成分と(B2)成分を配合しなかった以外は、液体洗浄剤組成物の実施例1と同様にして評価比較用液体洗浄剤組成物を調製した。

[0220] <評価>

(保存安定性の評価)

透明のガラス瓶(広口規格びんPS-NO. 11)に、得られた液体洗浄剤組成物100mLを加え、蓋を閉めて密封した。この状態で-5°Cの恒温槽中に置いて1ヵ月保存した後、液の外観を目視で観察し、下記基準により評価した。結果を表8~14に示す。

○:瓶底部に沈殿物質が認められない。

△:瓶底部に沈殿物が認められたが、40°Cに加温することで沈殿が消失(溶解)した。

×:瓶底部に沈殿物質が認められ、40°Cで加温しても沈殿は消失しなかった。

[0221] (抗菌効果の評価)

全自动電気洗濯機(Haier社製、「JW-Z23A」)に、綿メリヤス布(日清紡社製、「CK43202」、谷頭商店より購入)約100g、および綿肌シャツ(B. V. D. 社製)を、全被洗布質量の合計が約800gとなるように調整して投入した[浴比(洗濯水／被洗布総質量):15倍]。

次に、液体洗浄剤組成物10mLを加え、標準コースで洗浄、すすぎ、脱水を順次行う洗浄操作を行った。洗浄時間、すすぎ、脱水、水量(低水位に設定、水量約12L)に関しては、一切調整せず、洗濯機の標準コース設定を使用した。

洗濯終了後、取り出した綿メリヤス布を25°C、湿度65%RHの恒温恒湿室に放置して乾燥させた。乾燥後5×5cmに切りわけ、これを試験布として抗菌効果の評価に用いた。

また、洗浄操作の処理を施していない綿メリヤス布を未処理布として使用した。

[0222] (抗菌効果の評価方法; 黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果の評価)

本評価に用いる器具、水などは、予めオートクレーブにより滅菌処理を行い使用した。

また、本評価では、菌として黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)を用いた。

JIS L1902に基づいて培養を行った黄色ブドウ球菌を用い、ニュートリエント培地が20倍に希釀され、菌数が $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 個/mLとなるように黄色ブドウ球菌母液を調製した。

試験布(5×5cm)に対し、4箇所に黄色ブドウ球菌母液を0.1mLずつ接種し、37°Cの恒温槽にて18時間培養して、試験布上で増殖または静菌した。その後、抽出液(JIS L1902に記載の洗い出し用生理食塩水)にて試験布から菌を抽出し、抽出液を生理食塩水によって10倍に希釀した。得られた希釀液をさらに10倍に希釀する操作を4回繰り返し、100000倍の希釀液を得た。なお、「洗い出し用生理食塩水」とは、精製水1000mLに対し、塩化ナトリウム8.5gを採取し、これらをフラスコに入れて十分に溶解させ、さらに非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノオレート(関東化学社製、「ポリソルベート80、Tween80」)2gを加えて溶解させた後、高圧蒸気殺菌(オートクレーブ処理)したものである。

得られた希釀液から100 μLを採取し、標準寒天培地(アテクト社製)上に乗せ、コショラージ棒により均一に塗布したものを37°Cの恒温槽で1~2日培養した後、コロニー数をカウントし、生菌数を求めた。

未処理布についても試験布と同様の操作を行って生菌数を測定し、これらの測定値より抗菌活性値(A)を下記式(i)より算出した。

$$\text{抗菌活性値} = \log(\text{未処理布の生菌数} / \text{試験布の生菌数}) \quad \cdots (i)$$

[0223] ついで、液体洗浄剤組成物の代わりに、評価比較用液体洗浄剤組成物を用いた以外は、上述した操作と同様にして、試験布および未処理布について生菌数を測定し、抗菌活性値(B)を算出した。

算出した抗菌活性値(A)と抗菌活性値(B)より、抗菌活性値の差{抗菌活性値(A) - 抗菌活性値(B)}を求め、下記基準により評価を行った。結果を表8~14に示す。

◎:抗菌活性値の差が2. 2桁以上。

○:抗菌活性値の差が1. 0桁以上～2. 2桁未満。

△:抗菌活性値の差が0. 5桁以上～1. 0桁未満。

×:抗菌活性値の差が0. 5桁未満。

[0224] (抗菌効果の評価方法;大腸菌に対する抗菌効果の評価)

黄色ブドウ球菌の代わりに、JIS L1902に基づいて培養を行った大腸菌(*Escherichia coli*)を用い、ニュートリエント培地が20倍に希釈され、菌数が $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 個/mLとなるように大腸菌母液を調製した。

黄色ブドウ球菌母液の代わりに大腸菌母液を用いた他は、上記の黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果の評価と同様にして抗菌活性値の差を求め、同様の評価基準により評価を行った。結果を表8～14に示す。

[0225] [表8]

		化合物	実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
(A2)成分	水溶性銀塩	A2-1											
	水溶性銅塩	A2-2											
	水溶性亜鉛塩	A2-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
(B2)成分	長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン	B2-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
		B2-2											
		B2-3											
		B2-4											
		B2-5											
		B2-6											
		B2-7											
		B2-8											
		B2-9											
		B2-10											
		B2-11											
		B2-12											
		B2-13											
		B2-14											
		B2-15											
		B2-16											
(C)成分	非イオン性界面活性剤(C-I) 陰イオン性界面活性剤(C-II)	C-1	25									22	
		C-2		25									
		C-3			25								
		C-4				25							
		C-5					25						
		C-6						25					
		C-7							25				
		C-8								25			
		C-9									25		
		C-10										3	
		C-11											
		C-12											
		C-13											
		C-14											
		C-15											
		C-16											
質量比(B2)/(A2)			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
質量比(C-II)/(B2)			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
保存安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
抗菌効果	黄色ブドウ球菌		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	大腸菌		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0226] [表9]

		化合物	実施例									
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	
(A2)成分	水溶性銀塩	A2-1										
	水溶性銅塩	A2-2										
	水溶性亜鉛塩	A2-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
(B2)成分	ポリエチレンイミン	B2-1	2	2	2	2	2	2	2	2		
		B2-2									2	
		B2-3										
		B2-4										
		B2-5										
		B2-6										
		B2-7										
		B2-8										
		B2-9										
		B2-10										
		B2-11										
		B2-12										
		B2-13										
		B2-14										
		B2-15										
		B2-16										
(C)成分	非イオン性界面活性剤 (C-I)	C-1				22		20	28.5	28.5	25	
		C-2	20				22					
		C-3		22	22							
		C-4										
		C-5										
		C-6										
		C-7										
		C-8										
		C-9										
		C-10			3							
	陰イオン性界面活性剤 (C-II)	C-11	5									
		C-12		3								
		C-13				2.5	2.5					
		C-14						5				
		C-15							3			
		C-16								3		
質量比(B2)/(A2)			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
質量比(C-I)/(B2)			—	—	—	1.25	1.25	2.50	1.50	1.50	—	
保存安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	
抗菌効果		黄色ブドウ球菌	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		大腸菌	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0227] [表10]

		化合物	実施例									
			20	21	22	23	24	25	26	27	28	
(A2)成分	水溶性銀塩	A2-1										
	水溶性銅塩	A2-2										
	水溶性亜鉛塩	A2-3	1	1	1	1	1.5	1	1	1	1	
(B2)成分	ポリエチレンイミン 長鎖アルキルアミン化合物および ひ／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から 生じた陰イオン	B2-1										
		B2-2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	
		B2-3										
		B2-4										
		B2-5										
		B2-6										
		B2-7										
		B2-8										
		B2-9										
		B2-10										
		B2-11										
		B2-12										
		B2-13										
		B2-14										
		B2-15										
		B2-16										
(C)成分	非イオン性界面活性剤 (C-I) 陰イオン性界面活性剤 (C-II)	C-1						28.5				
		C-2	25						22			
		C-3		25						22		
		C-4			25						20	
		C-5				25						
		C-6										
		C-7										
		C-8										
		C-9					44					
		C-10										
		C-11										
		C-12										
		C-13							2.5	3	3	
		C-14									5	
		C-15										
		C-16										
質量比(B2)/(A2)			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
質量比(C-II)/(B2)			—	—	—	—	—	1.25	1.50	1.50	2.50	
保存安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	
抗菌効果	黄色ブドウ球菌		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	大腸菌		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0228] [表11]

		化合物	実施例								
			29	30	31	32	33	34	35	36	
(A2)成分	水溶性銀塩	A2-1					0.1	0.1			
	水溶性銅塩	A2-2			0.6	0.6					
	水溶性亜鉛塩	A2-3	1.5	1.5					1	1	
(B2)成分	ポリエチレンイミン	B2-1			1.2		0.2				
	長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン	B2-2	3	3		1.2		0.2			
		B2-3							2		
		B2-4								2	
		B2-5									
		B2-6									
		B2-7									
		B2-8									
		B2-9									
		B2-10									
		B2-11									
		B2-12									
		B2-13									
		B2-14									
		B2-15									
		B2-16									
(C)成分	非イオン性界面活性剤(C-I)	C-1			22	22	22	22	22	22	
		C-2									
		C-3									
		C-4									
		C-5									
		C-6									
		C-7									
		C-8									
		C-9	42	42							
		C-10									
		C-11									
		C-12									
		C-13	5		3	3	3	3	3	3	
		C-14		5							
		C-15									
		C-16									
質量比(B2)/(A2)			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
質量比(C-II)/(B2)			1.67	1.67	2.50	2.50	15.0	15.0	1.50	1.50	
保存安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	
抗菌効果		黄色ブドウ球菌	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		大腸菌	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0229] [表12]

		化合物	実施例								
			37	38	39	40	41	42	43	44	
(A2)成分	水溶性銀塩	A2-1									
	水溶性銅塩	A2-2									
	水溶性亜鉛塩	A2-3	1	1	1	1	1	1	1	1	
(B2)成分	ポリエチレンイミン	B2-1									
		B2-2									
		B2-3									
		B2-4									
		B2-5	2								
		B2-6		2							
	長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン	B2-7			2						
		B2-8				2					
		B2-9					2				
		B2-10						2			
		B2-11							2		
		B2-12								2	
		B2-13									
		B2-14									
		B2-15									
		B2-16									
(C)成分	非イオン性界面活性剤(O-I)	C-1	22	22	22	22	22	22	22	22	
		C-2									
		C-3									
		C-4									
		C-5									
		C-6									
		C-7									
		C-8									
		C-9									
		C-10									
		C-11									
		C-12									
	陰イオン性界面活性剤(O-II)	C-13	3	3	3	3	3	3	3	3	
		C-14									
		C-15									
		C-16									
質量比(B2)/(A2)			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
質量比(C-II)/(B2)			1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	
保存安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	
抗菌効果	黄色ブドウ球菌		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	大腸菌		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0230] [表13]

		化合物	実施例								
			45	46	47	48	49	50	51	52	
(A2)成分	水溶性銀塩	A2-1									
	水溶性銅塩	A2-2									
	水溶性亜鉛塩	A2-3	0.7	0.7	0.3	0.3	1	1	1	0.5	
(B2)成分	ポリエチレンイミン	B2-1	1.4		0.6						
	長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン	B2-2		1.4		1	1	1.5	1.5	1	
		B2-3									
		B2-4									
		B2-5									
		B2-6									
		B2-7									
		B2-8									
		B2-9									
		B2-10									
		B2-11									
		B2-12									
		B2-13									
		B2-14									
		B2-15									
		B2-16									
(C)成分	非イオン性界面活性剤(C-I)	C-1	22	22	22	22	25	25	22	24	
		C-2									
		C-3									
		C-4									
		C-5									
		C-6									
		C-7									
		C-8									
		C-9									
		C-10									
		C-11									
		C-12									
	陰イオン性界面活性剤(C-II)	C-13	3	3	3	3			3	1	
		C-14									
		C-15									
		C-16									
質量比(B2)/(A2)			2.0	2.0	2.0	3.3	1.0	1.5	1.5	2.0	
質量比(C-II)/(B2)			2.14	2.14	5.00	3.00	—	—	2.00	1.00	
保存安定性			○	○	○	○	△	△	△	△	
抗菌効果	黄色ブドウ球菌	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
	大腸菌	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0231] [表14]

		化合物	比較例				
			1	2	3	4	
(A2)成分	水溶性銀塩	A2-1					
	水溶性銅塩	A2-2					
	水溶性亜鉛塩	A2-3	1	1	1	1	
(B2)成分	ポリエチレンイミン	B2-1					
	長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン	B2-2					
		B2-3					
		B2-4					
		B2-5					
		B2-6					
		B2-7					
		B2-8					
		B2-9					
		B2-10					
		B2-11					
		B2-12					
		B2-13	2				
		B2-14		2			
(C)成分	非イオン性界面活性剤(C-I)	B2-15			2		
		B2-16				2	
		C-1	22	22	22	22	
		C-2					
		C-3					
		C-4					
		C-5					
		C-6					
		C-7					
		C-8					
		C-9					
陰イオン性界面活性剤(C-II)		C-10					
		C-11					
		C-12					
		C-13	3	3	3	3	
		C-14					
		C-15					
		C-16					
		質量比(B2)/(A2)	2.0	2.0	2.0	2.0	
質量比(C-I)/(B2)		1.50	1.50	1.50	1.50		
保存安定性		○	○	○	○		
抗菌効果	黄色ブドウ球菌	△	△	△	△		
	大腸菌	○	○	○	○		

[0232] 表8～14から明らかなように、各実施例で得られた液体洗浄剤組成物は、保存安定性が良好であった。特に、(A2)成分と(B2)成分の質量比{(B2)/(A2)}が1.75～10の範囲内であり、(B2)成分と(C-II)成分の質量比{(C-II)/(B2)}が1.05以上である液体洗浄剤組成物の実施例1～48は、保存安定性が顕著に優れていた。

また、各実施例で得られた液体洗浄剤組成物は、優れた抗菌効果を有していた。

さらに、各実施例で得られた液体洗浄剤組成物は、優れた除菌効果を有することも示唆される。

[0233] 一方、比較例1で得られた液体洗浄剤組成物は、(B2)成分として末端にアルキル基を有さないイミノジ酢酸を用いたため、特に黄色ブドウ球菌への抗菌効果が得られなかつた。また、大腸菌への抗菌効果も各実施例に比べて低かつた。

比較例2で得られた液体洗浄剤組成物は、(B2)成分として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルリジンを用いたため、特に黄色ブドウ球菌への抗菌効果が得られなかつた。また、大腸菌への抗菌効果も各実施例に比べて低かつた。

比較例3で得られた液体洗浄剤組成物は、(B2)成分として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルアスパラギン酸を用いたため、特に黄色ブドウ球菌への抗菌効果が得られなかつた。また、大腸菌への抗菌効果も各実施例に比べて低かつた。

比較例4で得られた液体洗浄剤組成物は、(B2)成分として式(I)及び(II)に合致しないラウロイルサルコシンを用いたため、特に黄色ブドウ球菌への抗菌効果が得られなかつた。また、大腸菌への抗菌効果も各実施例に比べて低かつた。

[0234] [繊維製品用処理剤組成物]

[使用原料]

使用原料として、以下に示す試薬および化合物を用いた。

(A3)成分として、以下に示す試薬を用いた。

(A3-1) : 硫酸銀; 和光純薬社製

(A3-2) : 硫酸銅・5水和物; 関東化学社製

(A3-3) : 硫酸亜鉛・7水和物; 和光純薬社製

(A3-4) : グルコン酸銅; 東京化成社製

(A3-5) : 塩化銅2水和物; 関東化学社製

(A3-6) : 塩化亜鉛; 関東化学社製

(A3-7) : グルコン酸亜鉛; 和光純薬社製

[0235] (B3)成分として、以下に示す試薬及び化合物を用いた。

(B3-1) : 式(3)で示される、ココアルキルプロピレンジアミン(ライオンアクゾ社製、デュオミン) (式(3)におけるアルキル基(R)は炭素数12及び14のものが中心)を用

いた。

[0236] (B3-2)の合成:

四つ口フラスコにラウリン酸(東京化成工業社製、特級)224g(1. 1mol)を仕込み、80°Cで窒素置換を2回行った。その後、170°Cに昇温し、複製する水を留去させながら、ジメチルアミノプロピルアミン(関東化学工業社製、鹿特級)173g(1. 7mol)を2時間で滴下した。更に、170°C～180°Cに保持し、7時間熟成した。

熟成後、減圧して未反応アミンと水を留去し、式(4)で示される、ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド(アシル基の炭素数:12)を得た。

[0237] (B3-3)の合成:

ジエチレントリアミン(東京化成工業社製)10. 3g(100mmol)と1-ヨードドデカン(和光純薬工業社製)3. 0g(10mmol)とを40°Cで5時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム水溶液(5. 0mol/L)2. 4mLを加え、さらにしばらく攪拌した。これを放冷した後、分液ロートを用いてジエチルエーテル/水で5回抽出操作を行い、有機層を減圧留去した。得られた有機層をカラム(ナカライトスク社製、シリカゲル60、球状、中性)、溶離液:クロロホルム(関東化学社製、特級)/メタノール(関東化学社製、特級)=1/1、以上の条件のカラムクロマトグラフィーにて精製後、減圧乾燥して固体を回収して、式(5)で示される、ラウリルジエチレントリアミン(アルキル基の炭素数:12)を得た。

[0238] (B3-4):

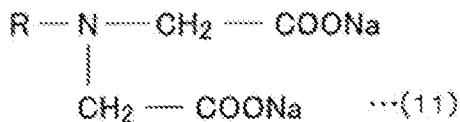
式(6)で示される、アルキルジアミノエチルグリシン(和光純薬社製、除菌・抗菌抗かび研究用、30質量%溶液)(式(6)におけるアルキル基(R)は炭素数12及び14のものが中心)。

[0239] (B3-5)の合成:

アルキルアミンであるラウリルアミン(和光純薬工業社製、一級)3. 6g(19. 5mmol)、モノクロロ酢酸(和光純薬工業社製、特級)5. 0g(52. 9mmol)を、水5mL、エタノール(関東化学社製、特級)32mLの混合溶液に加え、6時間還流攪拌した。この還流攪拌中に、水酸化ナトリウム(関東化学社製、特級)より調製した水酸化ナトリウム水溶液(5. 0mol/L)7. 8mLを加えpH調整を行った。その後、溶液を4°Cに冷

却し、沈殿物を生成した。生成した沈殿物を、エタノールにて洗浄した後、ろ過し、減圧乾燥させて固体を回収し、ラウリルイミノジ酢酸ナトリウム(式(11)においてアルキル基(R)の炭素数:12)を得た。

[0240] [化31]



[0241] (B3-6)の合成:

アルキルアミンとしてミリストルアミン(東京化成工業社製、特級)4. 2g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B3-5)と同様の配合で操作を行い、ミリストルイミノジ酢酸ナトリウム(式(11)においてアルキル基(R)の炭素数:14)を得た。

[0242] (B3-7)の合成:

アルキルアミンとしてパルミチルアミン(東京化成工業社製)4. 7g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B3-5)と同様の配合で操作を行い、パルミチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(11)においてアルキル基(R)の炭素数:16)を得た。

[0243] (B3-8)の合成:

アルキルアミンとしてステアリルアミン(東京化成工業社製)5. 3g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B3-5)と同様の配合で操作を行い、ステアリルイミノジ酢酸ナトリウム(式(11)においてアルキル基(R)の炭素数:18)を得た。

[0244] (B3-9)の合成:

アルキルアミンとしてオクチルアミン(和光純薬工業社製、特級)2. 5g(19. 5mmol)を用いた他は、化合物(B3-5)と同様の配合で操作を行い、オクチルイミノジ酢酸ナトリウム(式(11)においてアルキル基(R)の炭素数:8)を得た。

[0245] (B3-10)の合成:

アルキルアミンとしてエイコシルアミン(合成品; ラングミュアー(LDngmuir)、1994年、10号、1226頁に基づき、アラキシン酸を塩化チオニルと反応させカルボン酸クロライドとし、そこにアンモニアを加えエイコサンアミドを得たのち、これを水素化アルミニウムリチウムで還元してエイコシルアミンを合成)5. 8g(19. 5mmol)を用いた他は

、化合物(B3-5)と同様の配合で操作を行い、エイコシルエミノジ酢酸ナトリウム(式(11))においてアルキル基(R)の炭素数:20)を得た。

[0246] (B3-11)の合成:

アルキルアミンであるラウリルアミン(和光純薬工業社製、一級)55.5g(0.3mol)をエタノール100mLに溶解させ、そこに水50mLに溶解したモノクロロ酢酸ナトリウム40.4g(0.33mol)を加えて混合液とした。この混合液を60°Cに加温後、pHが9以下にならないよう調整しながら、水酸化ナトリウム水溶液(12.5mol/L)を滴下した。滴下後、5時間反応させて、析出した食塩をろ過して、洗净により取り除き、得られたろ液を減圧留去させ、式(2)で示されるラウリルアミノ酢酸ナトリウム(アルキル基の炭素数:12)を得た。

[0247] (B3-12(比較品)):

式(9)で示される、ラウロイルアスパラギン酸(旭化成ケミカルズ社製、アミノフォーマー)(アシル基の炭素数:12)を用いた。

[0248] (B3-13(比較品)):

式(10)で示される、ラウロイルサルコシン(川研ファインケミカル社製、ソイポン)(アシル基の炭素数:12)を用いた。

[0249] (B3-14(比較品)):

式(7)で示される、イミノジ酢酸(東京化成工業社製、特級)を用いた。

[0250] (B3-15(比較品)):

式(8)で示される、ラウロイルリジン(味の素社製、アミホープ)(アシル基の炭素数:12)を用いた。

[0251] (D)成分として、下記に示す化合物および試薬を用いた。なお、(D-1)～(D-3)は、上記式(IV-4)～(IV-6)で表されるアミン化合物の4級化物の混合物に相当し、(D-4)は、上記式(IV-1)で表されるアミン化合物の4級化物の混合物に相当する。

[0252] (D-1):エステル基で中断された長鎖炭化水素基含有第4級アンモニウムメチルサルフェート[モノエステル:ジエステル:トリエステル=12:54:34];合成品。

(D-2):モノ/ジ/トリ長鎖エステル型第4級アンモニウムメチルサルフェート[モノエ

ステル:ジエステル:トリエステル=25:55:20]、長鎖エステル基を構成する脂肪酸残基の炭素。長鎖質量比:C18/C18F1/C16=40/40/20];ライオンソフターEQ;ライオンアクゾ社製。

(D-3):モノジ/トリ長鎖エステル型第4級アンモニウムメチルサルフェート;AR MOSOFT TEQ-E;AKZO NOBEL社。

(D-4):塩化ジステアリジメチルアンモニウム;アーカード 2HT-75;ライオンアクゾ社。

(D-5):塩化ジメチルアンモニウムの重合体;ダイドール EC-004;大同化成工業社。

[0253] (D-1)の合成:メチルエステルの合成;

オレイン酸メチル75質量%、リノール酸メチル16質量%およびステアリン酸メチル9質量%よりなるパーム脂肪酸メチル(ライオン社製、パステルM182、分子量296)2.5kgと、市販の安定化ニッケル触媒0.9g(0.1質量%/脂肪酸メチル)を4Lのオートクレーブに仕込み、窒素ガス置換を3回行った。ついで、回転数を800rpmに合わせ、温度185°Cで約54Lの水素ガスを導入した。導入した水素が完全に消費された後、冷却し、濾過助剤を使用して触媒を除き、水素添加したパーム脂肪酸メチルを得た。

けん化価より求めた、水素添加したパーム脂肪酸メチルの分子量は297であった。また、ガスクロマトグラフィー(GC)より求めた、水素添加した脂肪酸メチルの組成は、ステアリン酸メチル11質量%、エライジン酸メチル(トランス体)23質量%、オレイン酸メチル(シス体)65質量%、リノール酸メチル0質量%であり、不飽和脂肪酸メチルエステルのトランス/シス比率は25/75(質量比)であった。なお、不飽和アルキル基は、GBにより以下に示す機種および温度条件で測定した。

機種:Hitachi FID ガスクロG-3000(カラムはGLサイエンス社製の「TB-70」(内径0.25mm、長さ30mm)を使用)。

温度条件:昇温温度10°C/分で、カラム温度を150°Cから230°Cまで昇温した。インジェクターおよびディテクターは240°C、カラム圧力は1.0kgf/cm<sup>2</sup>に設定した。

[0254] アルカノールアミンエステルとそのカチオンの合成;

先に得られた水素添加したパーム脂肪酸メチル489g(1. 65mol)、トリエタノールアミン98g(0. 66mol)、酸化マグネシウム0. 29g、14%水酸化ナトリウム水溶液2. 1gを攪拌器、冷却器、温度計および窒素導入管を備えた2Lの4つ口フラスコに入れ、窒素置換を行った後、窒素を0. 52L／分の流量で流し続けた。1. 5°C／分の速度で190°Cまで昇温して、6時間反応させた。未反応メチルエステルが1質量%以下であることを確認した後、反応を停止した。得られた生成物から触媒由来である脂肪酸塩をろ過除去し、中間体のアルカノールアミンエステルを得た。

得られたアルカノールアミンエステル300gを温度計、滴下ロート、冷却機を備えた4つ口フラスコに入れ窒素置換した。次いで85°Cに加熱し、アルカノールアミンエステルに対して0. 98倍モルのジメチル硫酸を1時間にわたり滴下した。滴下終了後、温度を90°Cに保ち、1時間攪拌した。反応終了後、エタノールを滴下しながら冷却し、固形分85質量%のエタノール溶液を調製し、最後にフェリオックスCY-115(ライオン社製)と、ジブチルヒドロキシトルエン(住友化学工業社製)をそれぞれ100ppmの濃度になるように添加し、化合物(D-1)を得た。

得られた化合物(D-1)には、モノエステルアンモニウム塩:ジエステルアンモニウム塩:トリエステルアンモニウム塩が、12:54:34(質量比)で含まれていた。

[0255] 任意成分(F-1)～(F-4)として、表15、16に示す試薬を用いた。なお、表15、16に示す配合量は、処理剤組成物100質量%中の量(質量%)である。

[0256] [表15]

任意成分	商品名	一般名称等	メーカー名	配合量 (質量%)
F-1	—	塩化カルシウム	トクヤマ社	0.4
	カヤノールミーリングレッドBW	C.I.Acid Red 138	日本化薬社	0.001
	TA600-75 (有効成分75%、残部は水)	ポリオキシエチレン イソトリデシルエーテル (EO60モル付加体)	ライオン ケミカル社	1.8
	SH3772M	ポリエーテル変性シリコーン	東レ・ ダウコーニング 社	4.0
	ケーンズCG/ICP	イソチアゾロン液	Rohm&Haas社	0.005
	95%合成未変性エタノール	エタノール	日本合成 アルコール社	5.0
	—	香料組成物A	—	1.0
F-2	—	塩化カルシウム	トクヤマ社	0.5
	Sumilight Supra Turquoise Blue G conc.	C.I.Direct Blue 86	住友化学工業社	0.001
	TA600-75 (有効成分75%、残部は水)	ポリオキシエチレン イソトリデシルエーテル (EO60モル付加体)	ライオン ケミカル社	1.8
	KF352A	ポリエーテル変性シリコーン	信越化学工業社	4.0
	ケーンズCG/ICP	イソチアゾロン液	Rohm&Haas社	0.005
	—	エチレンジリコール	三菱化学社	5.0
	—	香料組成物A	—	1.0

[0257] [表16]

任意成分	商品名	一般名称等	メーカー名	配合量 (質量%)
F-3	—	塩化カルシウム	トクヤマ社	0.5
	カヤノールミーリングレッドBW	C.I.Acid Red 138	日本化薬社	0.001
	ソフタノール500	ポリオキシエチレン 2級アルコールエーテル (EO50モル付加体)	日本触媒社	1.8
	SH3772M	ポリエーテル変性シリコーン	東レ・ ダウコーニング社	4.0
	Protectol BN	2-プロモ-2-ニトロ-1,3- プロパンジオール	BASF社	0.005
	—	エチレンジリコール	三菱化学社	5.0
	—	香料組成物A	—	1.0
F-4	—	塩化カルシウム	トクヤマ社	0.5
	カヤフェクトレッドB	C.I.Direct Red 225	日本化薬社	0.0005
	ソフタノール500	ポリオキシエチレン 2級アルコールエーテル (EO50モル付加体)	日本触媒社	1.8
	KF352A	ポリエーテル変性シリコーン	信越化学工業社	4.0
	ケーンズCG/ICP	イソチアゾロン液	Rohm&Haas社	0.01
	イソプロピルメチルフェノール	イソプロピルメチルフェノール	大阪化成社	0.1
	95%合成未変性エタノール	エタノール	日本合成 アルコール社	3.0
—	香料組成物B	—	—	1.0

[0258] ここで、表15、16に記載の香料組成物Aおよび香料組成物Bを構成する各香料成分を表17に示す。なお、表17に示す数値は、香料組成物Aまたは香料組成物B100質量%中の各香料成分の量(質量%)である。

[表17]

香料成分名	香料組成物 A	香料組成物 B
アンブロキサン	2.0	0.50
イソイースパー	1.0	5.00
ガンマウンデカラクトン	1.0	0.50
エチルバニリン(ジプロピレングリコールの1%溶液として)	1.0	0.50
オイゲノール	0.4	0.10
オレンジオイル	1.0	5.00
カシュメラン	0.5	1.00
ガラクソライド(ベンジルベンゾエートの50%溶液として)	10.0	5.00
クマリン	2.0	0.40
ゲラニオール	1.0	2.00
シトラール	1.0	2.00
シトロネロール	1.0	0.50
ジハイドロミルセノール	2.0	0.50
フルーティアクセント	2.0	1.00
アルデヒド ミックス(アルデヒドC-10、C-11、C-12混合物のジプロピレングリコールの10%溶液として)	5.0	1.00
ジメチルベンジルカルビニルアセテート	1.0	0.50
ゼラニウムオイル	1.0	0.50
ターピネオール	1.0	2.00
フェニルエチルアルコール	4.0	1.00
ダマセソン(ジプロピレングリコールの1%溶液として)	5.0	2.00
1-デカナール(ジプロピレングリコールの10%溶液として)	1.0	0.50
テトラハイドロナロール	1.0	0.50
トナライド	7.0	3.00
トリプラール(ジプロピレングリコールの1%溶液として)	0.5	1.00
フェニルエチルアルコール	4.0	2.00
ヘキシリシンナミックアルデヒド	2.0	3.00
ベータヨノン	1.0	3.00
ヘディオン	2.0	5.00
ベルトフィックス	2.0	1.00
ベンジルサリシレート	2.0	0.50
ベンジルベンゾエート	4.0	1.00
メチルイオノン	1.0	2.00
ライムオイル	1.0	2.00
リナリルアセテート	0.5	2.00
リナロール	1.0	8.00
リモネン	1.0	3.00
リラール	2.0	6.00
リリアール	3.0	1.00
レモンオイル	1.0	4.00
ローズベース	3.0	1.00
ジプロピレングリコール	17.1	19.50
合計	100	100

[0259] [実施例1～64、比較例1～21]

## &lt;処理剤組成物の調製&gt;

処理剤組成物は、内径100mm、高さ150mmのガラス容器と、攪拌機(島津製作所社製、アジターSJ型)を用い、次の手順により調製した。

まず、表18～25に示す種類と配合量(質量%)の(D)成分と、任意成分中のエタノール、ならびに香料組成物Aもしくは香料組成物Bを混合攪拌して、油相混合物を得た。

一方、表18～25に示す種類の任意成分中の塩化カルシウム、エチレングリコール及びイソチアゾロン液をバランス用精製水に溶解させて水相混合物を得た。ここで、バランス用精製水の質量は、990gから油相混合物と塩化カルシウムと及びイソチアゾロン液との合計質量を差し引いた残部に相当する。

次に、(D)成分の融点以上に加温した油相混合物をガラス容器に収納して攪拌しながら、(D)成分の融点以上に加温した水相混合物を2度に分割して添加し、攪拌した。ここで、水相混合物の分割比率は30:70(質量比)とし、攪拌は回転速度1,000rpmで、1回目の水相混合物添加後に3分間、2回目の水相混合物添加後に2分間行った。

さらに、表18～25に示す種類と配合量(質量%、ただし(A3)成分の場合は金属イオン濃度(質量%))の(A3)成分と(B3)成分からなる混合物を添加し、必要に応じて塩酸(試薬1mol/L、関東化学社製)、または水酸化ナトリウム(試薬1mol/L、関東化学社製)にてpH2.5に調整し、更に全体質量が1,000gになるようにイオン交換水を添加して、目的の処理剤組成物を得た。

なお、表18～25中の「[B3]/[M3]」は、[B3]が(B3)成分のモル数、[M3]が(A3)成分における金属イオンのモル数である。

## [0260] &lt;評価比較用処理剤組成物の調製&gt;

(A3)成分と(B3)成分を配合しなかった以外は、実施例1～64、比較例1～21と同様の手順により、評価比較用処理剤組成物を得た。なお、任意成分としては、(F-1)を用いた。

## [0261] &lt;評価&gt;

(抗菌効果の評価1:黄色ブドウ球菌)

実施例および比較例のいずれかの処理剤組成物の希釈液10[mL]／綿金巾3号(JIS染色堅ろう度試験用, JIS L0803に準拠)1.5[kg]が20[mL/kg]となるように、25°Cのイオン交換水で処理剤組成物を希釈した。得られた処理剤組成物の希釈液中に綿金巾3号を投入し、3分間攪拌した後、無菌室にて乾燥し、試験布とした。また、処理剤組成物で処理を行っていない綿金巾3号を未処理布として使用した。

試験布をオートクレーブにより温度121°C、圧力103kPDの条件で滅菌処理した後、試験布を約18mm四方の試験片に切り、30mLバイアル瓶に0.4g分(10~10数枚の試験片として)を縦に積み重ねて入れ、その積み重ねた布の2箇所に均等に菌液を接種した。なお、菌としては、黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)を用いた。また、菌液の調整、および菌の洗い出し方法は、纖維製品の抗菌性試験方法(JIS L1902-2002)の定量試験方法(統一試験方法)に従った。

菌液を接種した後、37°Cで18時間培養させ、試験上で増殖または静菌させた後、回収し、菌数を測定した。

未処理布についても試験布と同様の操作を行って菌数を測定し、これらの測定値より静菌活性値(A)を下記式(iii)から算出した。

$$\text{静菌活性値} = \log(\text{未処理布の菌数} / \text{試験布の菌数}) \quad \cdots (\text{iii})$$

[0262] ついで、処理剤組成物の代わりに、評価比較用処理剤組成物を用いた以外は、上述した操作と同様にして、試験布および未処理布について菌数を測定し、静菌活性値(A)を算出した。

算出した静菌活性値(A)と静菌活性値(B)より、静菌活性値の差{静菌活性値の差(A)-静菌活性値(B)}を求め、下記基準により黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果の評価を行った。結果を表18~25に示す。

◎:静菌活性値の差が1.5以上。

○:静菌活性値の差が1.0以上~1.5未満。

△:静菌活性値の差が0.5以上~1.0未満。

×:静菌活性値の差が0.5未満。

[0263] (抗菌効果の評価2:大腸菌)

黄色ブドウ球菌の代わりに、大腸菌(*Escherichia coli*)を用いた以外は、抗菌効

果の評価1と同様にして、大腸菌に対する抗菌効果の評価を行った。結果を表18～25に示す。なお、評価基準は抗菌効果の評価1と同様である。

[0264] (防臭効果の評価)

市販の男性用肌シャツ(綿100%)を市販衣料用洗剤(ライオン社製、トップ)により、家庭用二槽式洗濯機を用いて洗浄15分(洗剤は標準量使用、浴比30倍、45°C水道水)→脱水5分の工程を2サイクル繰り返した後、流水すすぎ15分→脱水5分の工程を5回繰り返し、自然乾燥したものを試験布(試験用肌シャツ)とした。

[0265] 先に得られた試験用肌シャツを半裁し、半裁した一方の試験用肌シャツ(A)は実施例および比較例のいずれかの処理剤組成物を用い、半裁したもう一方の試験用肌シャツ(B)は評価比較用処理剤組成物を用いて、以下に示す処理を行った。

家庭用全自動洗濯機(三菱電機社製、MAN-V8TP)に、半裁した試験用肌シャツ(A)1.5kgを投入し、市販衣料用洗剤(ライオン社製、トップ)20gと、処理剤組成物10mLを用い、洗浄および仕上げ処理を施した。具体的には、家庭用全自動洗濯機を標準コース、水量28Lに設定し、市販洗剤と処理剤組成物を、それぞれ洗濯機に搭載されている粉末洗剤投入口および柔軟剤投入口に収納し、洗濯機により自動的に洗濯浴中に添加することにより洗浄および仕上げ処理を施した。その後、試験用肌シャツ(A)を洗濯機から取り出し、20°C、45%RHの恒温恒湿条件下で20時間乾燥した。

試験用肌シャツ(B)についても、試験用肌シャツ(A)と同様の方法により処理を施した。

ついで、処理後の試験用肌シャツ(A)と試験用肌シャツ(B)とを縫い合わせ、防臭効果の評価用肌シャツとした。

[0266] このようにして得られた評価用肌シャツ5枚を、20～30代の男性5名に、8月に1日間それぞれ着用させた後、専門パネラー5名にて各評価用肌シャツの両面(試験用肌シャツ(A)側と試験用肌シャツ(B)側)の臭いについて官能一対比較を行い、下記評価基準により採点した。そして、採点の平均値を求めて、下記判定基準により防臭効果の評価を行った。結果を表18～25に示す。

評価基準；

+2点：試験用肌シャツ(A)側が、試験用肌シャツ(B)側に比べて臭いがはつきり良好。

+1点：試験用肌シャツ(A)側が、試験用肌シャツ(B)側に比べて臭いがやや良好。

0点：試験用肌シャツ(A)側と試験用肌シャツ(B)側の臭いはほぼ同じ。

-1点：試験用肌シャツ(B)側が、試験用肌シャツ(A)側に比べて臭いがやや良好。

-2点：試験用肌シャツ(B)側が、試験用肌シャツ(A)側に比べて臭いがはつきり良好。

判定基準；

◎：平均点が1.5点以上。

○：平均点が1.0点以上～1.5点未満。

△：平均点が0.5点以上～1.0点未満。

×：平均点が0.5点未満。

[0267] [表18]

[0268] [表19]

	一般名称	化合物	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	実施例
(A3)成分	硫酸銀	A3-1	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	
	硫酸鉛水和物	A3-2												
	硫酸亜鉛水和物	A3-3												
	グルコン酸鉄	A3-4												
	塩化鉻水和物	A3-5												
	塩化亜鉛	A3-6												
(B3)成分	グルコン酸亜鉛	A3-7												
	ココアルキルプロピレンジアミン	B3-1												2.4
	ラウリンジメチルアミノプロピルアミド	B3-2												2.7
	ラウリルジエチレントリアミン	B3-3												
	アルキルジアミノエチルトリシン	B3-4	0.54	0.18										
	ラウリルミノジ酢酸ナトリウム	B3-5			0.51									
	ミリストリミノジ酢酸ナトリウム	B3-6				0.57								
	パルミチルミノジ酢酸ナトリウム	B3-7					0.60							
	ステアリルミノジ酢酸ナトリウム	B3-8						0.63						
	オクチルミノジ酢酸ナトリウム	B3-9							0.42					
	エイコシルミノジ酢酸ナトリウム	B3-10								0.69				
	ラウリルミノジ酢酸ナトリウム	B3-11												
	ラウロイルアルブラキン酸	B3-12												
	ラウロイルサルコシン	B3-13												
	ミノジ酢酸	B3-14												
	ラウロイルリシン	B3-15												
(C)成分	エステル基で中断された長鎖炭化水素基含有第4級アンモニウムエステル:[モノエステル:ジエステル:トリエステル=12:5 4:34]	D-1	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
	モノノジトリ長鎖エステル型第4級アンモニウムメチルエーテル-[モノエステル:ジエステル:トリエステル=25:55:20],長鎖エステル基を構成する脂肪酸残基の炭素数,長鎖質量比:C18/C18F1/C16=40/40/20]	D-2												
	モノノジトリ長鎖エステル型第4級アンモニウムメチルエーテル-[モノエステル:ジエステル:トリエステル=25:55:20],長鎖エステル基を構成する脂肪酸残基の炭素数,長鎖質量比:C18/C18F1/C16=40/40/20]	D-3												
	塩化ジステアリジメチルアンモニウム	D-4												
	塩ビシメチルアンモニウムの重合体	D-5												
	任意成分	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	
	[B3]M3]		0.67	0.22	0.66	0.68	0.67	0.66	0.65	0.68	0.66	0.66	0.99	1.01
	抗菌効果		◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	
	防臭効果		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	

[0269] [表20]

	一般名称	化合物	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
(A3)成分	硫酸銀 硫酸銅5水和物 硫酸亞合7水和物 硫酸亞合6水和物 塙化鉻 塙化亞鉛 グルコン酸亜鉛	A3-1 A3-2 A3-3 A3-4 A3-5 A3-6 A3-7	0.60 0.60 0.60										
(B3)成分	ココアルキルプロピレンジアミン ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド ラウリルジエチレントリアミン フルキルジシアミノエチルグリシン ラウリルイミダゾ酢酸ナトリウム ミリストリミノジ酢酸ナトリウム パルミチルイミノジ酢酸ナトリウム ステアリルイミノジ酢酸ナトリウム オクチルイミダゾ酢酸ナトリウム エイコシルイミノジ酢酸ナトリウム ラウリルアスパラギン酸 ラウロイルアスパラギン酸 ラウロイルサルコシン イミダゾ酢酸 ラウロイルリシン	B3-1 B3-2 B3-3 B3-4 B3-5 B3-6 B3-7 B3-8 B3-9 B3-10 B3-11 B3-12 B3-13 B3-14 B3-15	2.4	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
(D)成分	エステル基で中断された長鎖炭化水素基含有第4級アンモニウム [モノエステル:ジエステル:トリエステル=12:5 4:34]	D-1	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
(E)成分	モノノジノトリ長鎖エステル型第4級アンモニウム メチルカルファート[モノエステル:ジエステル:トリエステル=25:55:20]、長鎖エステル基を構成する脂肪酸基の炭素。長鎖質量比:C18/C18F1/C16=40/40/20]	D-2											
(F)成分	モノノジノトリ長鎖エステル型 第4級アンモニウムメチルカルファート 塙化ジメチルアンモニウムの重合体	D-3 D-4 D-5											
[B3]/[M3]	黄色ブドウ球菌 大腸菌 防臭効果	F-1 G-94 ◎ ◎ ◎	F-2 0.96 ◎ ◎ ◎	F-3 0.96 ◎ ◎ ◎	F-4 0.96 ◎ ◎ ◎	F-1 0.96 ◎ ◎ ◎	F-1 0.96 ◎ ◎ ◎	F-1 0.96 ◎ ◎ ◎	F-1 0.96 ◎ ◎ ◎	F-1 0.96 ◎ ◎ ◎	F-1 0.96 ◎ ◎ ◎	14 14 14 14 14	

[0270] [表21]

	一般名称	化合物	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
(A3)成分	硫酸銀	A3-1											
	硫酸銅5水和物	A3-2			0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	
	硫酸鉛7水和物	A3-3											1.98
	グルコンジメチルアミド	A3-4	0.60										
	塩化銅2水和物	A3-5	0.60										
	塩化亜鉛	A3-6											
(B3)成分	塩化亜鉛	A3-7											
	グルコンジメチルアミド	B3-1										7.8	
	ココアルキルプロピレンジアミド	B3-2											8.4
	ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	B3-3											
	ラフリルジエチレンジアミン	B3-4	3.3	3.3									
	アルカリシリジアミニエチルグリシン	B3-5			3.0								
	ラウリルイミノジ酢酸ナトリウム	B3-6				3.3							
	パリミチルイミノジ酢酸ナトリウム	B3-7					3.6						
	ステアリルイミノジ酢酸ナトリウム	B3-8						3.9					
	オクチルイミノジ酢酸ナトリウム	B3-9							3.0				
	エイコシルイミノジ酢酸ナトリウム	B3-10								4.2			
	ラウリルアミノジ酢酸ナトリウム	B3-11									2.4		
	ラウロイルアスパラギン酸	B3-12											
	ラウロイルカルボン酸	B3-13											
	イミノジ酢酸	B3-14											
	ラウロイルリシン	B3-15											
(D)成分	エステル基で中断された長鎖炭化水素基含有第4級アンニウムメチルサルフルフェート [モノエステル:ジエステル:リエステル=1:2:5 4:3:4]	D-1	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	モノノジ/トリ長鎖エステル型第4級アンニウムメチルサルフルフェートモノエステリ:ジエステリ:トリエステル=25:55:20、長鎖エステル基を構成する脂肪酸残基の炭素、長鎖質量比:C18/C18F1/C16=40/40/20	D-2											
	モノノジ/トリ長鎖エステル型 第4級アンニウムメチルサルフルフェート	D-3											
	塩化ジステアリジメチルアンモニウム 塩化ジメチルアンモニウムの重合体	D-4											
任意成分	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
	(B3)/(M3)	0.96	0.96	0.92	0.94	0.96	0.96	1.10	0.87	0.86	1.01	0.98	
	抗菌効果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	防臭効果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0271] [表22]

	一般名称	化合物	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	実施例
(A3)成分	硫酸銀	A3-1												
	硫酸銅5水和物	A3-2												
	硫酸鉛5水和物	A3-3	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	
	硫酸錫5水和物	A3-4												
	塩化錫2水和物	A3-5												
	塩化鉛5水和物	A3-6												1.98
(B3)成分	グルコン酸亜鉛	A3-7												
	ココアルキルプロピレンジアミン	B3-1												
	ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミン	B3-2												
	ラウリルジエチレントリアミン	B3-3	8.1											
	アルキルジアミノエチルアミン	B3-4		105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	
	ラウリルミンジ酢酸ナトリウム	B3-5												
(D)成分	ミリストリルミンジ酢酸ナトリウム	B3-6												
	パルミチルミンジ酢酸ナトリウム	B3-7												
	ステアリルミンジ酢酸ナトリウム	B3-8												
	オクチルミンジ酢酸ナトリウム	B3-9												
	エイコシルミンジ酢酸ナトリウム	B3-10												
	ラウリルミンジ酢酸ナトリウム	B3-11												
(E)成分	ラウロイルアスパラギン酸	B3-12												
	ラウロイルサルコシン	B3-13												
	イミノジ酢酸	B3-14												
	ラウロイルレジン	B3-15												
	エステル基で中断された長鎖炭化水素含有第4級アンモニウムメチルサルフェート [モノエステル:ジエステル:トリエステル=12:5 4:34]	D-1	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
	モノノジノトリ長鎖エスチル型第4級アンモニウム メチルサルフェート[モノエステル:ジエステル:トリ エステル=25:55:20]、長鎖エスチル基を構成 する脂肪酸残基の炭素量。長鎖質量比:C18/C1 8F1/C16=40/40/20]	D-2												
(F)成分	モノノジノトリ長鎖エスチル型 第4級アンモニウムメチルサルフェート	D-3												
	塩化ジステアリジメチルアンモニウム	D-4												
	塩化ジメチルアンモニウムの重合体	D-5												
	任意成分	F-1		F-2	F-3	F-4	F-1							
	[B3]M3]		0.99	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
	抗菌効果		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	防臭効果		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0272] [表23]

	一般名称	化合物	56	57	58	59	60	61	62	63	64	実施例
(A3)成分	硫酸銀 硫酸銅水和物 硫酸鉛7水和物 硫酸錫7水和物 タルコン酸銅 塩化銅水和物 塩化亜鉛 タルコン酸亜鉛 ココアルキルプロピレンシアミン ラウリル酸メチルアミノプロピラミド ラウリルジエチレントリアミン アルキルジアミノエチルグリシン ラウリルミジン酢酸ナトリウム ミスチルミジン酢酸ナトリウム ハリミチルミジン酢酸ナトリウム ステアリルミジン酢酸ナトリウム オクチルミジン酢酸ナトリウム エイコシルミジン酢酸ナトリウム ラウリルアミノ酢酸ナトリウム ラウロイルアスパラギン酸 ラウロイルカルボシン イミノ酢酸 ラウロイルリジン	A3-1 A3-2 A3-3 A3-4 A3-5 A3-6 A3-7 B3-1 B3-2 B3-3 B3-4 B3-5 B3-6 B3-7 B3-8 B3-9 B3-10 B3-11 B3-12 B3-13 B3-14 B3-15										
(B3)成分												
(D)成分	エステル基で中断された長鎖炭化水素基含有第4級アンモニウムメチルサルフェート [モノエステル:ジエステル:トリエステル=12:5 4:34] モノノジノトリ長鎖エステル型第4級アンモニウムメチルサルフェート[モノエステル:ジエステル:D-2 トリエステル=25:55:20]、長鎖エステル基を構成する脂肪鍵基の炭素、長鎖質量比:C18/C1 8F1/C16=40/40/20]	D-1 D-2 D-3 D-4 D-5	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
任意成分		F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	
[B3]/[M3]		0.95 ◎	0.32 ◎	1.01 ◎	0.98 ◎	0.99 ◎	0.99 ◎	1.10 ◎	1.00 ◎	1.01 ◎	1.01 ◎	
抗菌効果	黄色ブドウ球菌 大腸菌											
防臭効果		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0273] [表24]

[0274] [表25]

	一般名称	化合物	比較例								
			12	13	14	15	16	17	18	19	20
(A3)成分	硫酸銅	A3-1									
	硫酸銅5水和物	A3-2	0.60		0.60						
	硫酸銅7水和物	A3-3				1.98	1.98	1.98	1.98		1.98
	塩化亜鉛銅	A3-4									
	塩化亜鉛	A3-5									
	グルコン酸亜鉛	A3-6									
(B3)成分	ココアルキルプロピレンジアンモニン	A3-7									
	ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	B3-1									
	ラウリルジエチレントリアミン	B3-2									
	ラウリルジエチルグリシン	B3-3									
	アルキルジアミノエチルグリシン	B3-4		3.3							
	ラウリルミジン酸ジナトリウム	B3-5	3.0								
	ミスチルミジン酸ジナトリウム	B3-6									
	バルミチルミジン酸ジナトリウム	B3-7									
	ステアリルミジン酸ジナトリウム	B3-8									
	オクチルミジン酸ジナトリウム	B3-9									
	エイコシルミジン酸ジナトリウム	B3-10									
	ラウリルミジン酸ジナトリウム	B3-11									
	ラウロイルアスパラギン酸	B3-12			10.8						
	ラウロイルサルコシン	B3-13				8.7					
(D)成分	ミジン酸ジナトリウム	B3-14					5.4				
	ラクロールリジン	B3-15	2.7								
	エステル基で中断された長鎖炭化水素基含有第4級アンモニウム	D-1									
	4級アンモニウムメチルサルフェート	D-2									
	[モノエステル:ジエステル:トリエステル=12:5 4:34]										
	モノノジノトリ長鎖エステル型第4級アンモニウム メチルサルフェート[モノエステル:ジエステル:トリ エステル=25:55:20]、長鎖エステル基を構成 する脂肪酸基の炭素、長鎖質量比:C18/C1 8F1/C16=40/40/20]	D-3									
	モノノジノトリ長鎖エステル型 第4級アンモニウムメチルサルフェート	D-4									
	塩化ジステアリジチルアンモニウムの重合体	D-5									
	[B3]/[M3]		F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	
	抗菌効果 黄色ブドウ球菌		0.95	-	0.96	-	0.99	0.98	1.34	0.99	-0.95
防臭効果	大腸菌	○	X	X	X	△	X	X	X	X	X
		×	×	×	△	△	△	△	△	△	×

[0275] 表18～25から明らかなように、各実施例で得られた処理剤組成物は、抗菌効果および防臭効果に優れていた。また、各実施例で得られた処理剤組成物は、優れた除菌効果を有することも示唆される。

[0276] 一方、各比較例で得られた処理剤組成物は、各実施例に比べて抗菌効果(特に黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果)および防臭効果が劣っていた。また、(D)成分または(A3)成分を配合していない比較例6、7、13、14、20、21は、大腸菌に対する抗菌効果も各実施例に比べて劣っていた。

## 産業上の利用可能性

[0277] 本発明の除菌剤組成物または抗菌剤組成物によれば、過酸化物を使用しなくても、少量の金属でグラム陽性菌とグラム陰性菌の双方に対して優れた除菌・抗菌効果を発揮できる除菌・抗菌剤組成物や、保存安定性を維持しつつ、優れた除菌効果または抗菌効果を発現できる液体洗浄剤組成物、また優れた除菌効果または抗菌効果、ならびに防臭効果を発現できる纖維製品用処理剤組成物を利用できる。

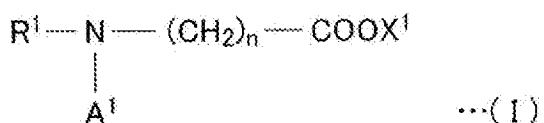
## 請求の範囲

[1] 下記(A1)成分と(B1)成分との混合物、または(A1)成分と(B1)成分とで形成する錯体を含有することを特徴とする除菌・抗菌剤組成物。

(A1)成分:水溶性銀塩、水溶性銅塩、または水溶性亜鉛塩。

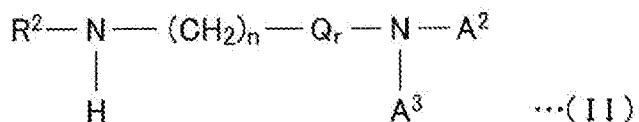
(B1)成分:下記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択される長鎖アルキルアミン化合物、および／または、該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン。

[化1]



[式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数8～22のアルキル基を示す。A<sup>1</sup>は、水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>のいずれかを示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

[化2]



[式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数8～22のアルキル基、炭素数8～22のアシル基のいずれかを示す。Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)であり、rは1または0を示す。rが0であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、メチル基のいずれかより選択される。rが1であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>のどちらか一方は水素原子であり、他方は水素原子、CH<sub>2</sub>COOX<sup>3</sup>のいずれかである。X<sup>3</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

[2] 前記R<sup>1</sup>が炭素数12～18のアルキル基である、請求項1に記載の除菌・抗菌剤組成物。

[3] 前記R<sup>2</sup>が炭素数12～18のアルキル基、炭素数12～18のアシル基のいずれかである、請求項1に記載の除菌・抗菌剤組成物。

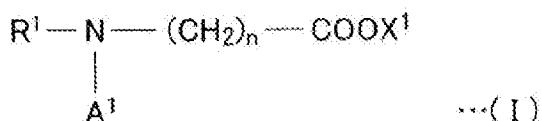
[4] 下記(A2)成分と、(B2)成分と、(C)成分とを含有することを特徴とする液体洗浄剤組成物。

(A2)成分：水溶性亜鉛塩、水溶性銅塩、または水溶性銀塩。

(B2)成分：ポリエチレンイミン、または、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン（ただし、前記長鎖アルキルアミン化合物は、下記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択されるものである。）。

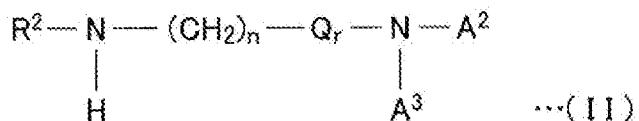
(C)成分：界面活性剤。

[化3]



[式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数8～22のアルキル基を示す。A<sup>1</sup>は、水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>のいずれかを示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

[化4]



[式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数8～22のアルキル基、炭素数8～22のアシル基のいずれかを示す。Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)であり、rは1または0を示す。rが0であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、メチル基のいずれかより選択される。rが1であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>のどちらか一方は水素原子であり、他方は水素原子、CH<sub>2</sub>COOX<sup>3</sup>のいずれかである。X<sup>3</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3の

いずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

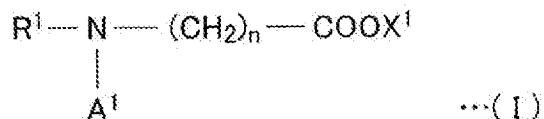
[5] 下記(A3)成分と(B3)成分との混合物または(A3)成分と(B3)成分とで形成する錯体と、下記(D)成分とを含有することを特徴とする繊維製品用処理剤組成物。

(A3)成分：水溶性銀塩、水溶性銅塩、または水溶性亜鉛塩。

(B3)成分：ポリエチレンイミン、または、長鎖アルキルアミン化合物および／もしくは該長鎖アルキルアミン化合物から生じた陰イオン（ただし、前記長鎖アルキルアミン化合物は、下記一般式(I)及び(II)からなる群より1種以上選択されるものである。）。

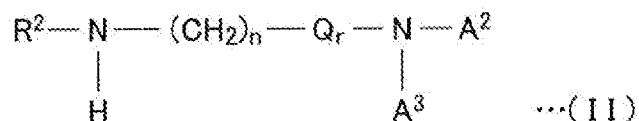
(D)成分：カチオン性界面活性剤、またはカチオン性高分子化合物。

[化5]



[式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数8～22のアルキル基を示す。A<sup>1</sup>は、水素原子、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOX<sup>2</sup>のいずれかを示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

[化6]



[式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数8～22のアルキル基、炭素数8～22のアシル基のいずれかを示す。Qは(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)であり、rは1または0を示す。rが0であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、メチル基のいずれかより選択される。rが1であるとき、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>のどちらか一方は水素原子であり、他方は水素原子、CH<sub>2</sub>COOX<sup>3</sup>のいずれかである。X<sup>3</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子及びカチオン性アンモニウム基からなる群より選択される1種を示す。nは1～3のいずれかを示し、mは1～3のいずれかを示す。]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054279

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*A01N59/16 (2006.01) i, A01N33/04 (2006.01) i, A01N37/20 (2006.01) i, A01N37/44 (2006.01) i, A01P3/00 (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)

*A01N59/16, A01N33/04, A01N37/20, A01N37/44, A01P3/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2009</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2009</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2009</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

*Cplus (STN), REGISTRY (STN)*

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	QU, Rongjun et al., Aqueous solutions of long-chain alkyl polyamines and bactericidal activity of their Cu(II) complexes, Riyong Huaxue Gongye, 1996, (2), 11-13, Chemical abstracts [online]; Accession no.1996:608265	1, 3 2, 4-5
X Y A	JP 9-77614 A (Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0018], [0024]; table 1; example 5 (Family: none)	1-2, 4 5 3
Y A	JP 11-315001 A (Kabushiki Kaisha Nikko), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	5 1-4

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

*31 March, 2009 (31.03.09)*

Date of mailing of the international search report

*14 April, 2009 (14.04.09)*

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/054279

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	The Journal of Chemical industry, 1966, Vol.69, No. 7, p.1306-9	1-5

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A01N59/16(2006.01)i, A01N33/04(2006.01)i, A01N37/20(2006.01)i, A01N37/44(2006.01)i, A01P3/00(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. A01N59/16, A01N33/04, A01N37/20, A01N37/44, A01P3/00

## 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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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）

Cplus(STN)、REGISTRY(STN)

## 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	QU, Rongjun et al., Aqueous solutions of long-chain alkyl polyamines and bactericidal activity of their Cu(II) complexes, Riyong Huaxue Gongye, 1996, (2), 11-13, Chemical abstracts [online];Accession no. 1996:608265	1, 3
A		2, 4-5
X	JP 9-77614 A (ミヨシ油脂株式会社) 1997.03.25, 請求の範囲、段落【0018】、【0024】、表1、実施例5 (ファミリーなし)	1-2, 4
Y		5
A		3

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

31.03.2009

## 国際調査報告の発送日

14.04.2009

## 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）

太田 千香子

4H 3761

電話番号 03-3581-1101 内線 3481

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	JP 11-315001 A (株式会社日鉱) 1999.11.16, 請求の範囲、段落 【0024】 (ファミリーなし)	5
A	工業化学雑誌, 1966, Vol. 69, No. 7, p. 1306-9	1-4
A		1-5