

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年6月13日 (13.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/46348 A1

- (51) 国際特許分類: C11D 7/12, (74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒101-0064 東京都千代田区猿樂町2丁目1番1号 桐山ビル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).  
7/22, 7/54, D06F 39/02, B08B 3/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10642
- (22) 国際公開日: 2001年12月5日 (05.12.2001)
- (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: (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 特願2000-370238 2000年12月5日 (05.12.2000) JP  
特願2001-106419 2001年4月4日 (04.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ミズ株式会社 (MIZ CO., LTD.) [JP/JP]; 〒251-0871 神奈川県藤沢市善行一丁目16番5号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒井一好 (ARAI, Kazuyoshi) [JP/JP]; 瀬尾知樹 (SEO, Tomoki) [JP/JP]; 〒251-0871 神奈川県藤沢市善行一丁目16番5号 ミズ株式会社内 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF LAUNDERING CLOTHES AND DETERGENT COMPOSITION THEREFOR

(54) 発明の名称: 衣料の洗濯方法及びそのための洗浄剤組成物

(57) Abstract: A detergent composition in which the main detergency is attributable to an alkaline inorganic salt and which further contains at least a resoiling inhibitor; and a method of laundering which comprises laundering clothes with the detergent composition. The detergent composition has detergency equal to or higher than that of synthetic detergents containing a surfactant as the main detergent ingredient and has excellent resoiling-preventive performance.

(57) 要約:

主たる洗浄作用がアルカリ性無機塩により得られる洗浄剤組成物であって、さらに少なくとも再汚染防止剤を含有する洗浄剤組成物を用いて洗濯する。界面活性剤を洗浄主剤とした合成洗剤と同等もしくはそれ以上の洗浄力を有し、さらに再汚染防止性能にも優れた、主たる洗浄作用が無機塩により得られる洗浄剤を用いた衣料の洗濯方法及びそのための洗浄剤組成物を提供する。

WO 02/46348 A1

## 明 細 書

衣料の洗濯方法及びそのための洗浄剤組成物

技術分野

本発明は、アルカリ性無機塩を洗浄作用主剤として洗濯する衣料の洗濯方法及びそのための洗浄剤組成物に関する。

背景技術

衣料の洗濯において合成洗剤は、優れた洗浄力や使い勝手の良さから圧倒的な支持を受けてきている。しかし、合成洗剤は消費者に利益だけを与えるものではない。たとえば、合成洗剤は、それに配合されるアルキルベンゼンスルホン酸ソーダやリン酸塩ビルダーに起因した環境負荷問題を経て度重なる改良の過程を経てきたものの、近年においては環境ホルモンになる可能性があるものの一つとして生物への影響等の問題も提起され始めている。また、合成洗剤に含まれる界面活性剤は、いくらすすぎを行っても衣料に相当量残留することは誤りのない事実であり、かかる界面活性剤が皮膚を通じて人体に何らかの影響を及ぼす蓋然性は否定できない。さらに、界面活性剤の除去を狙って行われる複数回数にわたるすすぎ時に捨てられる多量の水もまた貴重な資源として無駄にはできない。

古くから使われ、安全性において良好とされる石鹼も、その使い勝手の悪さから合成洗剤の安全性を疑問視する人たちにとってさえ代替とはなり得ていない。また、石鹼は合成洗剤と比較して生分解性がよいとはいえ使用量が多い点を鑑みれば、必ずしも環境負荷低減にはつながりそうにない。

界面活性剤による優れた洗浄性能は広く認知されているものの、生物や環境への影響を考えたとき、実質的に界面活性剤無添加、あるいは界面活性剤の使用量が大幅に削減された洗浄剤であって、洗濯性能や使い勝手が合成洗剤と同等である新規な洗浄剤の出現が待たれるところである。

実質的に界面活性剤無添加で、アルカリ性無機塩を主剤とする衣料の洗浄剤も、古くは洗濯曹達（炭酸ソーダ水和物）が一剤で使用され、また、最近では、特開平9-87678号公報に開示されているように、洗浄力の強化を狙って重炭酸ソーダ（重曹）に加えてさらに酵素を配合したものが提案されている。

しかしながら、これら従来知られているアルカリ性無機塩を主剤とする洗淨剤は、洗濯石鹼や合成洗剤と比較して、洗濯性能、使い勝手のよさにおいて見劣りし、とくに合成洗剤には遠く及ばないものであった。

本発明は、人体への安全性や環境負荷低減の観点から疑問がある界面活性剤を実質的に使用することのない、または界面活性剤の使用量を大幅に削減した洗淨剤組成物であって、従来の界面活性剤を主剤とした洗濯石鹼または合成洗剤と同等もしくはそれ以上の洗濯性能、使い勝手が得られる洗淨剤組成物及びそれを用いた洗濯方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

上記目的に鑑み本発明者らは、主たる洗淨作用がアルカリ性無機塩により得られる洗淨剤、つまりアルカリ性無機塩を洗濯作用主剤とすることに着目して鋭意検討した結果、従来のアルカリ性無機塩を主剤とする洗淨剤では、アルカリ性無機塩の組成が不適切であったこと、さらには、より大きな要因として再汚染防止性能がほとんどなかったことが、実用的な洗濯性能の具現化を妨げていると考えるに至った。

すなわち、衣料の洗濯における洗濯効果（洗濯性能と言う場合がある。）は、衣料から汚れを引き離す洗淨力と、洗淨液中に分散した汚れが衣料に再び付着して衣料を汚さないようにする再汚染防止性能との両方が相俟って得られる。再汚染防止性能が不足すると、汚れがひどい洗濯物を洗う時には、再汚染のために洗濯の目的が十分に果たせず、また、軽い汚れの洗濯物を洗う時には、繰り返し洗淨を通じて汚れが蓄積されることで衣料の灰色化を招来し、やはり洗濯効果が不十分と言わざるを得ない。

本発明者らは、アルカリ性無機塩洗淨剤におけるこうした課題に着目して、主としてアルカリ性無機塩洗淨主剤の組成及び再汚染防止剤について検討し、さらに多少の添加剤をも考慮することで、実質的に界面活性剤を使用することのない洗淨剤組成物であって、従来の界面活性剤を主剤とした洗濯石鹼または合成洗剤と同等もしくはそれ以上の洗濯性能及び使い勝手を有する、アルカリ性無機塩を主剤とした洗淨剤組成物及びそれを用いた洗濯方法が提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

### (1) アルカリ性無機塩洗剤

本発明によれば、アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する衣料用洗剤組成物が提供される。

#### 1-1) アルカリ性無機塩の組成：

本発明におけるアルカリ性無機塩は、pH緩衝作用を主として担うpH緩衝作用塩と、アルカリ作用を主として担うアルカリ作用塩とを主成分として含有する。本発明の洗剤組成物を洗濯のために水へ溶解したときの標準的な濃度の洗浄液が呈するpHは9～11の弱アルカリ性の範囲内にあり、繊維を傷めることなく、かつ、使用者への安全性も十分に確保された洗濯が可能である。

一般に衣料の洗濯においては、pH9～11の弱アルカリ性の範囲内で高い洗浄力が求められる。しかしながら、アルカリ剤のpHは濃度に依存するため、こうした弱アルカリ性の範囲内にpHを収束させるにはその使用濃度は低いレベルでなければならず、その結果十分な洗浄力を得ることができなかった。pH、濃度と洗浄力については表1のようなデータを得た。

表 1

洗浄液種別	混合物の割合 g	洗浄率 %	pH	g/L
水酸化ナトリウム水溶液				
pH 9	単独	13.8	9.0	0.006
pH 10	単独	15.7	9.8	0.026
pH 11	単独	19.5	10.7	2.250
炭酸ナトリウム水溶液				
pH 9	単独	13.8	8.8	0.015
pH 10	単独	15.8	9.9	0.100
pH 11	単独	22.0	11.0	1.100
重曹水溶液				
30 g	単独	15.9	8.3	1.0
60 g	単独	14.6	8.4	2.0
90 g	単独	15.9	8.3	3.0
炭酸ナトリウム+重曹				
pH 9 30 g	T 3 + J 27	13.8	9.0	1.0
60 g	T 6 + J 54	17.1	9.1	2.0
90 g	T 9 + J 81	19.2	9.1	3.0
pH 10 30 g	T 15 + J 15	17.5	10.0	1.0
60 g	T 30 + J 30	19.2	10.1	2.0
90 g	T 45 + J 45	22.0	10.1	3.0
pH 11 30 g	—	—	—	—
60 g	T 58 + J 2	22.5	11.0	2.0
90 g	T 87 + J 3	26.1	11.1	3.0
メタ珪酸Na+重曹	MF 19 + J 11	18.8	10.5	1.0
炭酸ナトリウム+重曹	T 25 + J 5	19.8	10.5	1.0
本発明の洗浄剤	30	25.7	10.5	1.0

混合物の組成：T—炭酸ナトリウム

J—炭酸水素ナトリウム

MF—メタケイ酸ナトリウム5水和物

混合物の割合：例えば、T 3 + J 27とは、

炭酸ナトリウム3g + 炭酸水素ナトリウム27gを表す。

表1によると、アルカリ塩単独の場合、pH 10以下の領域では十分な濃度とならないため、pH 8.3程度の炭酸水素ナトリウム水溶液と同程度の洗浄力となっている。一方、アルカリ塩単独系ではなく重曹を混合した系の場合、pHが9以上の領域では比較的低いpHでも濃度を高くすることにより、pHが高い場合と同程度の洗浄力を得ることができることがわかる。

したがって、重曹のようなpH緩衝作用塩を共存させると緩衝系を形成し、アルカリ作用塩の濃度増加に伴うアルカリ化の促進を抑制しつつ、アルカリ剤の濃度を十分に高めることができる。

炭酸塩や重炭酸塩の水溶液では-2価の炭酸イオンと-1価の重炭酸イオンの存在比率は水溶液のpHに依存し、pH 10.3のときその存在比率はほぼ1:1である。高pH領域では炭酸イオンが多くなり、低pH領域では重炭酸イオンがさらに炭酸ガスに変わってゆく。また重炭酸イオンの存在比率が高いほど緩衝作用が強くなり、濃度を変えてもpHはほとんど変化しない。したがって、炭酸塩（炭酸イオン）と重炭酸塩（重炭酸イオン）を混合することにより任意の弱アルカリ性域のpHを得ることができ、アルカリ剤濃度を高め、かつアルカリ剤濃度によるpH変化の少ない洗浄液とすることができる（表2参照）。

表2

洗浄液濃度 (g/L)	100	10	1	0.1
試験液A - pH	12.0	11.6	11.2	10.6
試験液B - pH	10.4	10.5	10.6	10.4

\*試験液A = 炭酸ナトリウム水溶液

\*試験液B = 本発明の洗浄剤水溶液（構成比重量% = 炭酸塩75%/重炭酸塩25%）

\*各薬剤は無水粉末を使用

さらに、洗浄液中に例えば酸性を呈する汚れが混入したとしても、pH緩衝作用塩が洗浄液の酸性化の促進を抑制するように作用する結果、洗浄液を洗濯に適した弱アルカリ性範囲に収束維持することができるといった効果を期することもできる。

本発明におけるpH緩衝作用塩とは、たとえば、重炭酸アルカリ金属塩、ほう酸アルカリ金属塩、りん酸アルカリ金属塩などを挙げることができ、しゅう酸アルカリ金属塩、フタル酸アルカリ金属塩のような有機酸塩も補助的に使用できる。また、本発明におけるアルカリ作用塩とは、たとえば、炭酸アルカリ金属塩、ケイ酸アルカリ金属塩などを挙げることができる。

本発明において、前記無機塩は、重炭酸アルカリ金属塩と、炭酸アルカリ金属塩及び／又はケイ酸アルカリ金属塩とを主成分として含有することが好ましい。上述したように、重炭酸アルカリ金属塩の主たる役割はpH緩衝作用であり、炭酸アルカリ金属塩及びケイ酸アルカリ金属塩の主たる役割は洗浄液が呈する液性のアルカリ化促進である。

なお、本発明のアルカリ性無機塩の組成は、基本的には、そのpH緩衝作用を利用するために重炭酸アルカリ金属塩を含むが、炭酸アルカリ金属塩の単独使用でpH11程度にしたものは、本発明に必要な洗浄力を有しかつ多少の緩衝作用を有する系となるので、本発明のアルカリ性無機塩組成の範疇に含まれる。

また、炭酸アルカリ金属塩は、後述するように良好な軟水化促進作用をも有し、一方、ケイ酸アルカリ金属塩は再汚染防止能力の向上や洗濯機の金属表面の防錆作用を有するとともに、排水系への硬度成分の固着防止作用をも有する。

ケイ酸アルカリ金属塩、とくにメタケイ酸ナトリウムは、洗浄液中においてコロイドを生じ、無機汚れ粒子の吸着乃至洗浄液中への分散作用を有しているために、繊維への汚れ粒子の吸着、つまり再汚染を防止する。また、ケイ酸アルカリ金属塩、とくにメタケイ酸ナトリウム（5水和物）は、本発明の洗浄剤組成物においては、洗浄力を損なうことなく任意の割合で炭酸ナトリウムと置き換えることが可能である。

なお、十分な再汚染防止性能を付与するためには、洗浄液中に0.001モ

ル／リットル以上となるようにケイ酸アルカリ金属塩の濃度を設定することが望ましい。

本発明において、前記無機塩の総量の洗浄剤組成物総量における配合比率は90重量%以上であることが好ましい。そして、再汚染防止能力が既存の洗濯石鹼や合成洗剤と同等程度の水準に達するよう後述の再汚染防止物質を存在させることを条件に、当該無機塩配合比率は、91重量%以上であることがさらに好ましく、以下同様に、同92重量%以上、同93重量%以上、同94重量%以上、同95重量%以上、同96重量%以上、同97重量%以上、同98重量%以上、同99重量%以上の順序で、洗浄剤組成物中における無機塩の配合量が多いほど望ましい。主剤による洗浄力向上の効果が得られるからである。

本発明において、前記重炭酸アルカリ金属塩の含有モル数と、前記炭酸アルカリ金属塩の含有モル数との構成比は、1：7乃至1：0.2であることがより好ましい。本発明では、洗浄液の液性が強アルカリに傾くこと起因した繊維の損傷、皮膚障害や排水処理の必要性などの諸弊害を未然に回避するために、pH緩衝作用塩たる重炭酸アルカリ金属塩を必須の成分として含有することで、洗濯時の洗浄液（例えば1g/L（0.1重量%）濃度）のpHを弱アルカリ性範囲である9～11に収束させているが、こうしたpH緩衝系を形成し得る、重炭酸アルカリ金属塩の含有モル数と、炭酸アルカリ金属塩の含有モル数との構成比が、1：7乃至1：0.2に相当する。

重炭酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩の組み合わせの場合は、同様に1：1.2乃至1：0.1の含有モル数構成比が好ましい。

さらに、前記主たる洗浄作用成分としてのアルカリ性緩衝系を形成する無機塩として、重炭酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、及びケイ酸アルカリ金属塩の三種を混合して用いる場合には、ケイ酸アルカリ金属塩、例えばメタケイ酸ナトリウムが発揮する再汚染防止性能などを考慮して、洗浄剤総重量の20～90重量%、好ましくは30～70重量%の構成比となるようにケイ酸アルカリ金属塩の配合量を設定するのが好ましい。

上記の無機塩の総量や、重炭酸アルカリ金属塩と、炭酸アルカリ金属塩及び／又はケイ酸アルカリ金属塩との配合比率は、当該洗浄剤組成物が対象とする



洗濯物の種類、販売対象とする地域の水の硬度や、洗濯温度、洗濯機の形式等の洗濯条件等に応じて、適宜の比率を選択することができる。たとえば、傷み易い衣料の洗濯にはできるだけアルカリ度の低い、すなわち重炭酸アルカリ金属塩の比率の高い配合とすべきであり、硬度の高い地域向けの洗浄剤組成物においては、軟水化作用を重視して炭酸アルカリ金属塩を高い比率で多量配合するのが好ましい。

上記無機塩の組み合わせにおいて重炭酸アルカリ金属塩と炭酸アルカリ金属塩としてナトリウム塩を使用する場合は、それらの物質の等モル混合物であるセスキ炭酸ナトリウムを上記構成比の範囲で置き換えることができる。

#### 1-2) 洗浄液のpHと無機塩濃度 :

洗浄液のpHは、主剤混合物中における重炭酸アルカリ金属塩、たとえば重炭酸ナトリウムの配合比率で調整できる。最も単純な構成である炭酸ナトリウムと重炭酸ナトリウムの混合物を水道水で溶解した洗浄液でpHと洗浄力の関係を調べてみた。その結果を表3に示す。

表3

洗浄剤組成 (g)	混合比率	pH	洗浄率%	備考
炭酸Na0+重曹0	0:0	7.4	16.6	pHは水道水の値
炭酸Na1+重曹24	1:24	8.5	17.5	
炭酸Na5+重曹20	1:4	9.3	18.1	
炭酸Na10+重曹15	2:3	9.8	21.7	
炭酸Na20+重曹5	4:1	10.5	24.7	

\*洗浄液のpHは重炭酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合比率を変えて調整した。

表3より、pH9.3程度までは水道水のみと比べ有意差は見られないが、pH9.5を超えるあたりから洗浄率の有意な上昇が見られる。より高pH側は弱アルカリ性の範囲で洗浄率はまだ上昇傾向にあるが、好適なpHの上限は添加される酵素などとの相性を見て決められる。

したがって、洗浄力の観点からは、本発明の洗浄剤組成物を標準使用濃度、たとえば1g/L(0.1重量%濃度)に水で溶解したときの洗浄液のpHは9.5以上が好ましい。

次に、表 4 および図 1 は本発明洗浄液中の無機塩濃度と洗浄力の関係を示す。

表 4

洗浄液濃度 (g/L)	pH	洗浄率%
0.5	10.3	21.6
1	10.4	31.5
1.2	10.5	35.8
1.5	10.4	36.5
1.8	10.6	36.6
2.5	10.6	43.4
2.7	10.6	45.3
3.6	10.7	43.7
6	10.8	44.9

\*主剤の配合比率は炭酸塩：重炭酸塩＝2：1

無機塩濃度が高いほど洗浄率が上昇する傾向にはあるが、あるところからはほとんど上昇が見られなくなる。また本洗浄剤の特徴として洗浄率の上昇変化がほぼ平坦になる「棚」が2つ存在している。一つ目の棚と二つ目の棚の洗浄率には比較的大きな差があり、濃度の高いほうが洗浄率は高くなっている。しかし、濃度的におよそ2倍以上になっており、1回あたりの使用量の増加度合いが大きい。

洗浄液中の無機塩の標準濃度設定については、性能面、環境対応面、コスト面等、いくつかの観点があるが、洗浄力について実用上問題の無い最小濃度で設定するのが妥当であると考えられる。すなわち、日本のような低硬度水、低温洗濯の条件下において、本発明の粉末洗浄剤の場合、およそ30～60g/30L洗濯用水の使用濃度、換言すれば1～2g/リットル（以下、「L」と省略する場合がある。）の使用濃度が相当である。

なお、本発明の弱アルカリ性無機塩洗浄液は、本願出願人が先に出願し公開され、引用によりその開示が明細書中に取り込まれる、特再平11-837414号公報、または特再2000-820549号公報に開示されている、重

曹（重炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムと言う場合がある。）水溶液を電気分解することによって生成させた、炭酸イオン、重炭酸イオンを含んだpHが9～11のアルカリ性無機塩水溶液をも含むものである。

1-3) 洗濯用水の軟水化：

水道水や井戸水などに含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオンをはじめとする多価陽イオン（硬度成分）は洗浄液中において、表面が負に帯電した汚れと繊維の両方に橋渡しをする形で両者を引き付けてしまい、繊維表面に汚れを付着させる原因の一つとなる。本発明の無機塩洗浄剤では、これら多価陽イオンが洗浄液中に含まれる炭酸イオンと結びつき、洗浄液中に不溶の炭酸塩を生成することで多価陽イオンに由来する洗浄力阻害要因を減少させる。不溶性炭酸塩の生成過程を通じて炭酸イオンは消費されるが、炭酸アルカリ金属塩の濃度が多価陽イオンの濃度と比較してはるかに大きいため、界面活性剤が働くために必要なできるだけ少ないビルダー量で硬度成分に対応するという考え方の合成洗剤と、本発明の洗浄剤を比較したとき、本発明の洗浄剤では、洗濯用水の硬度によって受ける影響は少ない。ただし、洗濯用水の硬度成分の量が極めて多い地域では、本発明の洗浄剤の炭酸イオン量、すなわち洗浄剤濃度を十分に高めることで洗浄力を確保することが必要となる。

硬度成分の無効化すなわち軟水化の進行は、本発明の洗浄剤を溶解した洗浄液が置かれる状況、条件により次のように変化する。これを表5に示す。

表 5

		pH	Ca硬度	全硬度
	希釈水（市水）	7.4	40	60
希釈後放置	直後	10.5	40	60
	30分後	10.5	20	40
	1 H後	10.5	15	35
	2 H後	10.4	6	25
	3 H後	10.5	6	25
無負荷攪拌	直後	10.4	35	55
	5分後	10.5	35	55
	10分後	10.4	25	50
	15分後	10.4	15	45
	20分後	10.4	10	35
	25分後	10.4	10	35
負荷入攪拌	直後	10.5	40	60
	5分後	10.4	15	35
	10分後	10.4	10	30
	15分後	10.4	10	25
	20分後	10.4	6	25

\*洗浄剤組成（重量比）：炭酸ナトリウム：重炭酸ナトリウム＝2：1

表5によれば、そのまま放置した場合反応はゆっくりと進み、洗浄力向上に有効な低硬度まで低下するにはおよそ3時間を要する。しかし溶解希釈後に攪拌等の物理力を加えた場合、反応は促進されおよそ30分で同程度まで低下する。さらに布を入れて攪拌した場合は5分～10分まで早まる。このような特性は洗濯において都合が良い。これらの反応促進要素は、洗濯機による通常の洗濯において与えられる物理的作用と同じであるから、特別な操作を加えることなく軟水化の促進が行われることになる。

ここで、攪拌等の機械力は洗浄液中の多価陽イオンと炭酸イオンの接触機会を増すという面で有効であり、超音波振動や加熱による分子運動の増加も同様の効果がある。また、布等の衣料を入れた場合の反応促進は布表面に付着する

微細な炭酸カルシウムが触媒的に作用しているものと考えられる。

洗濯水の硬度がさらに高い場合、その硬度に比例して軟水化時間が長くなるように思われるが、実際には初期硬度が高いほど硬度の低下率は大きくなるため、布を入れて攪拌した場合には初期硬度にかかわらずほぼ15分経過時点で同等の硬度まで低下する。

なお、実際の洗濯においては洗浄液中の硬度成分は洗濯用水中に含まれるもののみでは無く、すすぎ時に被洗物に付着したものや、人体からの汗に含まれるもの、付着した汚れに含まれるものなどの合計量であり、それらは徐々に溶出してくるため洗浄液の硬度は一定値以下にはならず、また洗い時間を長くした場合などは逆に洗浄液中の硬度が増加する場合もある。

ここで、洗浄液濃度を一定(0.8g/L)としたときのpHと軟水化効果の関係について調べてみる。

まず、主剤としての炭酸ナトリウムと重炭酸ナトリウムの混合比率を変えていくことでpHを変化させ、このときの硬度低下時間変化について調べた。その結果を表6に示す。

表 6

pHと軟水化時間の関係 ただし、硬度は全硬度 (ppm)

主剤混合比率	pH	経過時間 (分)						
		0	5	10	15	20	25	30
水道水	7.3	50	60	60	60	60	65	65
T1+J24	8.5	65	70	65	60	60	60	60
T5+J20	9.3	55	50	40	40	35	35	30
T10+J15	9.8	55	35	25	25	25	25	25
T20+J5	10.4	70	35	30	25	25	25	25

\*各pHにおける主剤混合比率

pH 7.5 …水道水のみ

pH 8.5 …炭酸ナトリウム1g+重曹24g (T1+J24)

pH 9.3 …炭酸ナトリウム5g+重曹20g (T5+J20)

pH 9.8 …炭酸ナトリウム10g+重曹15g (T10+J15)

pH 10.4 …炭酸ナトリウム20g+重曹5g (T20+J5)

表6によれば、pH 9.3と9.8の間で大きな変化があり、pHは高い方が硬度低下時間の短縮につながる事がわかるが、pH 9.8を超えたところでは頭打ちとなる。この結果から、硬度を効率的に低下させるにはpHをおよそ9.5以上に設定するのがよいことがわかる。

したがって、洗浄力の観点に加えて軟水化速度の観点からも、洗浄液のpHは9.5以上が好ましい。

このように本洗浄剤においてはその主成分が洗浄力阻害要因となる硬度成分と反応しこれを無効化する作用があるため、合成洗剤成分として通常使用される有機系のキレート剤や水不溶性のゼオライトなどの軟水化剤をとくに加えることなく、実用的な軟水化効果を得ることができる。しかし、本洗浄剤にキレート剤等の軟水化剤を加えて更なる性能向上を図る場合は、先に述べたような方法で軟水化促進を行い、一定時間経過後にキレート剤等の軟水化剤を途中添加することにより、少量の軟水化剤でより効果的に軟水化促進を図ることができる。ただしゼオライトのように反応時間が比較的長いものの場合、途中

添加を前提として8～12分程度の所定の洗い時間内に同様の効果を出すことは難しい。その他の軟水化剤としては分解性や安全性の面から脂肪酸石鹼を好適に用いることができる。この場合目的は軟水化にあるので、洗浄力を発揮するほどの量の添加は必要ない。また、洗浄液にアルカリ成分が含まれるため、脂肪酸塩の代わりにオレイン酸等の脂肪酸を添加し、洗浄液中で金属石鹼を生成させる方法を用いることもできる。

## (2) 再汚染防止成分

合成洗剤では、界面活性剤に、洗浄力のみならずそれ自体で十分な分散性(再汚染防止性)があるが、さらに再汚染防止性能を向上させるために少量の再汚染防止剤を添加することがよく行われる。とくに固体粒子汚れの分散性が脱落した汚れの布への再付着性(再汚染性)と関連しており、多くの界面活性剤は固体粒子汚れに吸着し、これらを分散する性能を有している。

しかし本発明の無機塩の場合、そのような固体粒子を分散する作用はほとんど期待できないため、このもの単独の洗浄液では、固体粒子汚れのほか油汚れや疎水性汚れが存在しかつ複合化している実際の洗濯系において、衣料への付着乃至再汚染はもちろん、洗濯槽への付着も避けられないこととなる。

一般に、再汚染防止の機構としては、汚れの可溶化、分散化、繊維と汚れの電氣的斥力などの種々が考えられる。本発明者らは、本発明の無機塩洗浄剤について再汚染防止性能の付与を目的として鋭意研究を進めた結果、再汚染が洗浄液の表面張力の高いときに生じ、かつ、ごく僅かな表面張力の低下(およそ $58 \text{ dyn/cm}$ 以下)によって再汚染がかなり防止され得ることをつきとめた。しかし、それは主として親水性繊維に対する再汚染防止であり、本発明においてより十分な再汚染防止性能を得るには、さらに疎水性繊維や非極性汚れへの吸着能すなわちそれらを分散する性能も必要であることを知見した。また、無機塩を主洗浄作用成分とする本発明の洗浄液系においては、元来イオン含量が大きいため、静電氣的な斥力を期待した再汚染防止成分の添加は効果的でなく、問題となるのは、静電的吸着が起こらない非極性固体汚れ粒子、あるいは固体汚れ粒子と疎水性汚れの混合物であり、さらには疎水性繊維への再汚染防止であることを知った。

したがって、本発明において必要とされる再汚染防止性能を得るためには、(1)洗淨液の表面張力を上記所定の表面張力以下に低下させる性能（表面張力低下能と呼ぶ）、および(2)疎水性繊維や非極性汚れに吸着して汚れを分散する性能（以下、疎水性再汚染防止能と呼ぶ。）の双方を具備することが望ましい。

ここで「所定の」表面張力低下能とは、本発明の無機塩洗淨剤を、洗濯時の標準的な洗淨液濃度である実使用濃度 1 g/L（0.1 重量%）に水で溶解して得られる洗淨液について、同洗淨液の表面張力を 58 dyn/cm 以下に低下させる能力をいう。そうした本洗淨液に作用する表面張力低下能について、実用的な再汚染防止能を期するために必要な限界を確認すること等を目的とする「墨汁試験」を行った。本墨汁試験では、各濃度での本発明洗淨液のそれぞれに少量の墨汁を滴下したときの墨汁のふるまいを観察し、表面に広がって洗濯槽内壁を汚染する（表面張力低下作用なし）か、又は、洗淨液表面に対して鉛直に落下或いは洗淨液中に分散する（表面張力低下作用あり）かによって、本発明洗淨液各濃度下での表面張力低下作用の有無を判定する。この結果を表 7 に示す。



表 7

墨汁試験：各濃度の洗浄液に墨汁0.5gを滴下し分散性を簡易評価した。

本発明洗浄剤：無機塩洗浄剤一標準濃度1g/L

本発明洗浄液濃度 (g/L)	0	0.03	0.06	0.12	0.24	0.48	0.72	1	2
分散剤成分濃度 (g/L)	0	0.0004	0.0008	0.0016	0.0032	0.0064	0.0096	0.0133	0.0267
表面張力(dyn/cm)	72.5	69	67	64	61	59	52	50.5	50
墨汁試験結果	X	X	X	X	X	△	◎	◎	◎

X：表面に広がり洗濯槽内壁を汚染

△：分散し始めるがまだ汚染有り

◎：洗浄液表面に対して鉛直に落下～分散

表7の結果からも、本発明洗浄液の表面張力を $58 \text{ dy n/cm}$ 以下に低下させることができれば、一定の再汚染防止能を発揮することが可能であることが裏付けられた。

なお、本発明において使用される再汚染防止成分としては、再汚染防止剤として通常用いられる水溶性高分子物質の範疇に属するもののみならず、本発明の洗浄液系に臨界ミセル濃度以下の量で配合されて上記所定の表面張力低下作用を有する界面活性剤を使用することをも含む。

次に、本発明に使用できる再汚染防止成分の範囲を探索するために、既存の合成洗剤における標準的な界面活性剤濃度（陰イオン系）の約 $1/10$ 以下を目安とした量である、本発明の洗浄液中でおよそ $0.017 \text{ g/L}$ 濃度となるように（ $30 \text{ L}$ の洗濯用水に再汚染防止成分を $0.5 \text{ g}$ 添加溶解したときの成分濃度に相当）各種再汚染防止物質（分散剤と呼ぶ場合がある。）を同洗浄液中に添加し、このときの再汚染防止性能を評価した。なお、本発明の洗浄剤組成物の成分組成は、無機塩主剤 $28.6 \text{ g}$ +各再汚染防止物質 $0.5 \text{ g}$ であり、さらに無機塩主剤の成分組成は、炭酸ナトリウム $10 \text{ g}$ +炭酸水素ナトリウム $7.8 \text{ g}$ +メタケイ酸ナトリウム5水和物 $10.8 \text{ g}$ である。被検衣料として木綿及びポリエステル繊維の2種を用い、汚れとして一定量の墨汁を滴下して、被検洗浄液中で洗ったときの洗濯前後の白度差を比較した。なお、本再汚染防止性能評価試験は、後述する再汚染試験条件に準じた条件で試験を行っている。その結果を表8～表10に示す。

(a)グループに属する各種再汚染防止物質毎の再汚染防止性能評価試験結果

\* 洗浄液は(無機塩主剤28.6g+各再汚染防止物質0.5g)/30L  
 \* 無機塩主剤=炭酸ナトリウム10g+炭酸水素ナトリウム7.8g+メタケイ酸ナトリウム10.8g=無機塩成分総量28.6g

再汚染防止物質名	再汚染度		備考
	木綿	PES	
ヒドロキシプロピルセルロース	0.03	-0.99	HPC M型
ポリビニルアルコール	0.20	-0.34	PVA 鹸化度88モル%、粘度5mPa·S
メチルセルロース	-0.72	-0.52	MC メトキシル基27.5~31.5%粘度グレード400
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	-0.48	-0.18	HPMC メトキシル基28~30%粘度グレード50
ヒドロキシエチルメチルセルロース	0.57	-0.24	HEMC メトキシル基21~26%粘度グレード4000
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー	0.14	-0.04	フルロニック L-101 非イオン系界面活性剤
ポリプロピレングリコール	-0.23	0.53	PPG1 トリオール 分子量4000
ポリプロピレングリコール	2.01	-0.26	PPG2 ジオール 分子量3000
無機塩主剤のみ(再汚染防止物質なし)	-3.37	-3.87	本発明の洗浄剤から再汚染防止成分を除いたもの

表 9

(b) グループに属する各種再汚染防止物質毎の再汚染防止性能評価試験結果

\* 洗浄液は(無機塩主剤28.6g+各再汚染防止物質0.5g)/30L

\* 無機塩主剤=炭酸ナトリウム10g+炭酸水素ナトリウム7.8g+メタケイ酸ナトリウム10.8g=無機塩成分総量28.6g

再汚染防止物質名	再汚染度		備考
	木綿	PES	
モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン	-0.36	-1.66	ノニオン OT-221 HLB-15
モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン	0.76	-1.12	ノニオン LT-221 HLB-16.7
ラウリアルミドプロピル酢酸ベタイン	-0.70	-2.50	両性界面活性剤
ポリエチレングリコールオレート	-0.52	-2.33	非イオン系
ポリグリセリン脂肪酸エステル	-0.92	-3.56	非イオン系
エチレングリコール	-0.74	-3.68	EG
ポリアクリル酸ナトリウム	-1.14	-3.28	平均分子量 2700~7500
ポリエチレングリコール	-3.22	-4.41	分子量 6000
ポリエチレングリコール	-4.78	-6.79	分子量 400
ヒドロキシエチルセルロース	-1.62	-4.23	HEC
カルボキシメチルセルロース-1	-2.65	-4.82	平均重合度 380~450、エーテル化度0.6~0.7
カルボキシメチルセルロース-2	-2.13	-3.89	平均重合度 1600~1800、エーテル化度0.65~0.75
ポリビニルピロリドン-1	-8.67	-5.55	平均分子量 33000
ポリビニルピロリドン-2	-4.39	-3.77	平均分子量 360000
無機塩主剤のみ(再汚染防止物質なし)	-3.37	-3.87	本発明の洗浄剤から再汚染防止成分を除いたもの

表 10

(c)グループに属する各種再汚染防止物質毎の再汚染防止性能評価試験結果

\* 洗浄液は(無機塩主剤28.6g+各再汚染防止物質0.5g)/30L

\* 無機塩主剤=炭酸ナトリウム10g+炭酸水素ナトリウム7.8g+メタケイ酸ナトリウム10.8g=無機塩成分総量28.6g

再汚染防止物質名	再汚染度		備考
	木綿	PES	
ノードデシル硫酸ナトリウム	-4.98	-7.83	
サポニン	-4.37	-6.00	
アルギン酸ナトリウム	-6.62	-6.12	
グルコン酸ナトリウム	-8.64	-7.29	
無機塩主剤のみ(再汚染防止物質なし)	-3.37	-3.87	本発明の洗浄剤から再汚染防止成分を除いたもの

その結果、各種再汚染防止物質は、(a) 前記表面張力低下能及び前記疎水性再汚染防止能があり、その物質単独かつ低濃度で十分な再汚染防止効果があるもの、(b) 前記表面張力低下能または前記疎水性再汚染防止能のいずれか一方を有するのみで、単独では本発明の再汚染防止成分として用いることができないが、それらの中でお互いを補うように組み合わせて、あるいは上記(a)の分散剤と組み合わせて、実用的な再汚染防止効果を得ることができるもの、(c) 従来の合成洗剤と同程度の濃度にしなければ効果が得られない、もしくは無機塩洗剤系では再汚染防止効果は得られないもの、の3つのグループに分かれた。

本発明の再汚染防止成分として用いることができる分散剤は、上記したように、単独使用も可能な(a)グループ、及び他と組み合わせることにより使用できる(b)グループのものである。

(a) グループに属するものとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、部分鹼化ポリビニルアルコール、ポリプロピレングリコール、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等の非イオン性水溶性高分子物質もしくは非イオン性界面活性剤が挙げられる。

一方、(b) グループに属するものとしては、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子物質、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリグリセリン脂肪酸エステル、エチレングリコール、ラウリルアミドプロピル酢酸ベタイン等の非イオンもしくは両性界面活性剤などが挙げられる。

(a) グループに属するものは少量で洗浄液の表面張力をおよそ58 dy n / c m以下に低下させる作用を有しており、さらに疎水性繊維や非極性汚れへの吸着性、分散性も良好であると言える。なお、前記疎水性再汚染防止能がよいものは、概ね親水性繊維や極性汚れへの吸着性、分散性も良好である。

(b) グループに属するものには、表面張力低下能はあるが分散能の弱い非イオン性もしくは両性の分散剤と、分散能はあるが表面張力低下能がないアニ

オン性分散剤と、があり、親水性繊維や極性の汚れには比較的効果があるが、疎水性繊維や非極性汚れにはほとんど効果を示さず、木綿及び化学繊維（ポリエステル）の両者について少量で再汚染防止性能を得るといった前提では、（b）グループに属するもの単独では十分な再汚染防止性能を得ることは難しい傾向がある。

（a）グループに属するものの再汚染防止性能は濃度の増加とともによくなっていくが、実用的に必要なできるだけ低い濃度範囲で使うことが、環境負荷低減等の観点から好ましい。なお、これらの再汚染防止物質は濃度をいくら高くしても表面張力の低下は頭打ちとなり、また洗浄力にも濃度による影響はほとんどない。

それらのことをポリビニルアルコールについて試験した例で示す（表 1 1 参照）。

表 1 1

無機塩主剤：炭酸Na 10g + 重炭酸Na 7.8g + メタケイ酸Na 10.8g  
再汚染防止物質：部分鹼化型ポリビニルアルコール 鹼化度 88モル% 粘度 5mPa・S

PVA添加量 (g)	PVA成分濃度 g/L	再汚染度		洗浄率 %
		木綿	PES	
0.1	0.0033	0.13	-2.55	38.78
0.2	0.0067	0.78	-1.8	34.11
0.5	0.0167	0.84	-0.36	38.51
1.0	0.0333	1.09	-0.16	39.21
5.0	0.1667	1.31	0.67	37.54

#### 評価結果

再汚染防止性能：分散剤濃度増加との相関性が認められる。

洗浄力：分散剤濃度増加との相関性は認められない。

さらに、部分鹼化型ポリビニルアルコールの再汚染防止性能について、重合度のパラメータを変えたときの影響を示す。（表 1 2 参照）。

表 1 2

\*部分鹼化型PVA（ポリビニルアルコール）の再汚染防止性能について、重合度のパラメータを変えたときの影響を調べる。

仕 様	再汚染度	
	木綿	PES
重合度3500 部分鹼化型	0.02	-2.23
重合度1000 部分鹼化型	0.97	-0.55
重合度 500 部分鹼化型	0.81	-0.81

評価結果：

部分鹼化型PVAのうち、分子量が1000のものまでは比較的良好な再汚染防止を示す。

表 1 2 によれば、部分鹼化型ポリビニルアルコール（PVA）のうち、分子量が1000程度のものまでは良好な結果が得られている。

さらに、疎水基の影響を見るために、親水基ポリオキシエチレンと疎水基ポリオキシプロピレンの各分子量構成比をさまざまに変えることができるプルロニックについて試験して図 2 の結果を得た。

図 2 の再汚染防止性能評価結果より、疎水基の大きさ（分子量）が3000を超えたもので良好な効果を示している。全体の分子量（総分子量）はグリッドの右・上方向に大きくなるが、総分子量が同じでも疎水基の小さいものはほとんど効果がないことから、疎水基の大きさが重要であると考えられる。また疎水基の大きさが同じ場合は、親水基の総分子量に占める割合が小さいほど疎水性繊維に対しての再汚染防止能が向上している。換言すると、疎水基の大きさが同じであれば、総分子量は小さいほうが疎水性繊維に対して有利であると言える。

以上の知見から、本発明において再汚染防止成分として好適に使用できるのは水溶性高分子物質であり、このうちさらに好ましく使用できる物質は、概ね非イオン性であること、疎水性で大きな疎水基部分があること、の2つの条件を満足する物質である。このうちさらに好ましく使用できる物質は、その平均分子量が1000～50万程度の比較的低分子量の物質、より好ましくは数千程度の物質である。また、安全性や生分解性の面からはセルロース系、多価ア



ルコール系、脂肪酸系などが好ましく、具体的にはメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、部分鹼化型ポリビニルアルコールなどが特に好ましい。

また、衣料には親水性繊維と疎水性繊維があり、再汚染防止成分のそうした繊維との相性もあって、十分な再汚染防止性能を得るためには、(a) グループの物質の単独使用よりも、上記の(a)グループ内の物質同士の組み合わせ、もしくは(a)グループの物質と(b)グループの物質の組み合わせが有効なことが多く、前者の(a)グループ内の物質同士の中での二種以上の適切な組み合わせが最も好ましい。

表13に各種再汚染防止成分の組み合わせにつき評価した結果を示す。

表13

再汚染防止物質の組合せ評価

\* 洗浄液は(無機塩主剤28.6g+各再汚染防止物質の組み合わせ総量0.5g)/30L

\* 2種の物質の配合比率はすべて1:1(0.25g+0.25g)とした。

\* 無機塩主剤=炭酸ナトリウム10g+炭酸水素ナトリウム7.8g+メタケイ酸ナトリウム10.8g=無機塩成分総量28.6g

再汚染防止物質名	再汚染度		備考
	木綿	PES	
PVA+HPMC	0.66	0.45	
PVA+CMC	1.02	-0.32	
HPMC+CMC	0.49	-0.03	
PVA+PEG	1.31	-0.68	
HPMC+PEG	-0.34	-0.54	
HPMC+HEMC	0.70	-0.10	
プルロニック+HPMC	0.15	-0.10	プルロニックはL-101
プルロニック+PVP	1.26	-0.52	プルロニックはL-101
LT-221+HPMC	-0.27	-0.53	LT-221;ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル
PVP+HPMC	-2.89	-0.66	
CMC+HPMC	-1.29	-1.14	
ポリアクリル酸ナトリウム+HPMC	-3.01	-0.71	
グルコン酸ナトリウム+HPMC	-2.88	-1.03	
アルギン酸ナトリウム+HPMC	-2.59	-0.87	
SDS+HPMC	-2.11	-0.70	SDS;ドデシル硫酸ナトリウム
無機塩主剤のみ(再汚染防止物質なし)	-3.37	-3.87	本発明の洗浄剤から再汚染防止成分を除いたもの

表13より、(a)グループの再汚染防止物質のうち、木綿に対して比較的良好な結果を示すものとポリエステル繊維に対して良好な結果を示すものとをうまく組み合わせると、それぞれより少ない量で親水性繊維と疎水性繊維に対しバランスよく再汚染防止効果を発揮させ得ることがわかる。なかでも、部分鹸化型ポリビニルアルコールとヒドロキシプロピルメチルセルロースの1:1の組み合わせで特に良好な結果が得られた。

本発明の洗浄剤組成物において、再汚染防止成分の総量は洗浄剤組成物総量の10重量%以下であることが好ましい。

そして、再汚染防止性能が実用的な水準に達していることを条件に、再汚染防止成分の総量が洗浄剤組成物総量の9重量%以下であることがさらに好ましく、以下同様に、同8重量%以下、同7重量%以下、同6重量%以下、同5重量%以下、同4重量%以下、同3重量%以下、同2重量%以下、同1重量%以下の順序で、洗浄剤組成物中における再汚染防止成分の配合量が少ないほど望ましい。

本発明において、水溶性高分子等の再汚染防止成分は重要な役割を担っているものの有機物であり、そうした有機物の量はできるだけ少ないほうが、環境負荷を減らす本発明の目的に添うからである。

また、本発明の無機洗浄剤組成物を標準的な使用を想定した1g/Lになるように水で溶解して得られる洗浄液中における再汚染防止成分濃度は少なくとも0.007g/L(0.0007重量%、30Lの洗濯用水に再汚染防止成分を0.2g溶解したときの成分濃度に相当)以上であり、好ましくは0.01g/L(0.001重量%、30Lの洗濯用水に再汚染防止成分を0.3g溶解したときの成分濃度に相当)以上である。また、本発明の洗浄剤組成物中の無機塩配合比率を90重量%としたとき、再汚染防止成分の同組成物中における配合比率の上限は10重量%となるので、このことから前記洗浄液中における再汚染防止成分濃度は0.1g/L(0.01重量%、30Lの洗濯用水に再汚染防止成分を3g溶解したときの成分濃度に相当)が上限となる。

さらに、先に述べたように、本発明の無機塩洗浄主剤成分の一つであるケイ酸アルカリ金属塩は、(a)グループに属する再汚染防止物質ほどの効果はな

いが、再汚染防止効果の向上に寄与することができるので、これを併用することで、(a)グループに属する有機系再汚染防止物質の使用量を減少させることができる。

重炭酸塩と炭酸塩との組み合わせに係る無機塩主剤に、ケイ酸塩もしくは有機系再汚染防止物質を加えていったときの再汚染防止性能の向上を確認した。メタケイ酸ナトリウムを主剤中の炭酸ナトリウムと同じ重量比率で置き換えていき、配合比率を徐々に増加させていったときの再汚染防止能を評価した。なお、有機系再汚染防止物質の量は一定とした。

表 1 4

\*水量30Lに、主剤+分散剤0.5gを水に溶解して洗浄液とし、各洗浄液での再汚染度を測定した。

洗浄剤組成	洗浄剤総量 g	pH	再汚染度		備考
			木綿	PES	
主剤Aのみ	26	10.4	-1.43	-8.89	主剤A = T18g+J8g = 26g
主剤Bのみ	41	10.6	-0.52	-5.52	主剤B = T9g+J10g+MF22g = 41g
主剤A + 分散剤	26.4	10.3	1.96	-1.40	分散剤 = MC0.2g+PVA0.2g
主剤B + 分散剤	41.4	10.6	2.17	-0.63	分散剤 = MC0.2g+PVA0.2g
主剤C + 分散剤	56.4	10.6	2.63	-0.13	主剤C = J16g+MF40g = 56g

主剤 { T = 炭酸ナトリウム  
J = 重炭酸ナトリウム  
MF = メタケイ酸ナトリウム9水和物

分散剤 { MC = メチルセルロース粘度グレード400  
PVA = 部分鹸化型ポリビニルアルコール

この結果より、メタケイ酸ナトリウム（5水和物として）は洗浄剤総量の30～70重量%が好ましい。

このように水溶性ケイ酸塩と（a）グループに属する再汚染防止物質を併用することにより、洗浄液に含まれる有機系再汚染防止成分の下限濃度は0.007 g/L（0.0007重量%）程度まで引き下げられて、非常に低い濃度で実用的な再汚染防止効果を得ることができる。これは、従来の合成洗剤等に比べて1/10以下の有機物使用量に相当する。

### （3）添加剤

本発明の洗浄剤は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、必要に応じて、洗濯用酵素、酸素系漂白剤、殺菌剤、香料、軟水化剤、起泡剤など合成洗剤等に常用成分として含まれる物質をさらに含んでもよい。

これら添加剤のうち、最も重要なものは洗濯用酵素である。アルカリ性無機塩主剤及び再汚染防止成分を含有する本発明の洗浄系では今ひとつ取りきれない汚れをも取り去るために有用である。洗濯用酵素としては、タンパク質分解酵素（プロテアーゼ）、脂肪分解酵素（リパーゼ）、セルロース分解酵素（セルラーゼ）、デンプン分解酵素（アミラーゼ）などがあるが、なかでもプロテアーゼは日常汚れに対して特に効果的であり、セルラーゼは繰り返し洗濯した場合に木綿繊維の白さ維持や固体粒子汚れの除去等に効果があり実用性が高い。

酵素の配合量は洗浄剤組成物総量に対して1酵素あたりおよそ0.3%から3重量%程度でよい。

また、本洗浄剤の液性は弱アルカリ性であるので、酵素の配合を検討するにあたってはそのpH範囲において活性値が低下しないものを選択しなければならない。逆に、pH範囲は、アルカリ塩による洗浄力のみを考慮して設定するのではなく、組成物中に配合される酵素の活性が十分に発揮されることも考慮したpH範囲とすることが望ましい。

なお、酵素の洗浄剤への配合において特に注意すべき点は、洗浄液中での酵素活性の安定性であり、特に洗濯用水中に含まれる有効遊離塩素による失活には注意しなければならない。また本発明の洗浄剤は炭酸塩を主成分の一つとす

るが、炭酸塩が有効遊離塩素による酸化反応を促進する作用があるため、特に注意が必要である。

したがって、洗浄剤中への配合においては酵素と還元剤を同時に添加する必要がある。還元剤としては亜硫酸塩、チオ硫酸塩が適当であるが、活性塩素をトラップして酵素の失活を防止するものとして硫酸アンモニウム塩などのアンモニウム塩を用いる方法もある。これらの配合量は洗浄剤組成物総量に対して0.3%から3重量%程度がよい。

酸素系漂白剤としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過酸化水素などを挙げることができる。本発明の洗浄剤組成物は酸素系漂白剤を使用しなくても従来の界面活性剤を主剤とした合成洗剤と同等の洗浄力を発揮するが、漂白剤を加えることでさらに洗浄性能の向上が期待できる。

殺菌剤は、被洗浄物の殺菌の他、有機物を含む洗浄剤組成物の腐敗やカビを防ぐ効果を目的として配合され、塩化ベンザルコニウムやパラベン、プロピレングリコールなどのなかからその使用目的に応じて適宜選択することができる。人体への安全性を考慮すると、柑橘類果実の種子から抽出した抽出液を添加することが望ましい。ここで、柑橘類果実とは、学術名をシトラスパラデシとする、グレープフルーツであり、抽出液自体は高粘性であるため、添加する際には水で希釈するとともに、天然のグリセリン、プロピレングリコールなどの分散剤を用いることが好ましい。シトラパラデシの種子の抽出液は、細菌や微生物の殺菌、抗菌等の制菌効果があるため、本発明の洗浄剤組成物に制菌添加剤として添加すると、被洗浄物の制菌効果が期待できる。その他の殺菌剤として、お茶の葉や竹などから得られる天然殺菌剤を配合してもよい。

#### (4) 洗浄剤組成物の製造方法

本発明の洗浄剤組成物はその原料がほとんどすべて粉末もしくは粒状物であり、それらを均一に混合しさえすればよいから、種々の方法で種々の剤形に容易に製造できる。最も簡単で、経済的な製造方法は、それら粉体原料を公知のバッチ式の混合機で攪拌混合するのみで粉末もしくは粒状の本発明の洗浄剤組成物が製造される。

使い勝手から1回使用量毎の錠剤型やシート型にすることができる。また、

本発明の洗浄剤組成物は粉体原料と水を混合して濃縮液体型の洗浄剤として製造することももとより可能である。

なお、洗濯槽内に貯められた炭酸水素ナトリウム水溶液を例えば循環式又はバッチ式に電気分解することにより、本発明の弱アルカリ無機塩洗浄液を生成する場合には、上述したケイ酸塩や水溶性高分子物質を含む再汚染防止成分等を粉末もしくは水溶液等の形態で別途後添加すればよい。

#### (5) 洗浄液

本発明は、基本的には、主たる洗浄作用成分としてのアルカリ性緩衝系を形成する無機塩洗浄作用成分と、再汚染防止成分とからなり、界面活性剤を実質的に含有しない洗浄液により洗濯する衣料の洗濯方法に関する。また、洗浄液にさらに洗濯用酵素を存在させれば洗濯性能を一層向上させることができる。

前記したように、本発明におけるアルカリ性無機塩は、重炭酸アルカリ金属塩と、炭酸アルカリ金属塩及び／又はケイ酸アルカリ金属塩とを主成分として含有することが好ましい態様であり、日本の洗濯条件では、本発明の洗浄液には、アルカリ性無機塩総量としておよそ1～2 g/L (0.1～0.2重量%)の濃度で溶解されているのが好ましい。そして、重炭酸アルカリ金属塩と炭酸アルカリ金属塩とは、含有モル数で1：7乃至1：0.2の比率で存在するのが好ましく、重炭酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩とは、含有モル数で1：1.2乃至1：0.1の比率で存在するのが好ましい。また、これらを3成分系で存在させるとき、洗浄力の観点からは、ケイ酸アルカリ金属塩は炭酸アルカリ金属塩と任意に置き換えることができる。なお、ケイ酸塩はpHや溶解性、総使用量低減および製造コストの観点から、メタケイ酸ナトリウムの5水和物が好ましい。

主としてアルカリ性無機塩緩衝系により決まる本発明の洗浄液(1 g/L濃度)が呈するpHは、洗浄力及び軟水化速度等の観点から9.5～11が好ましく、10～10.6がさらに好ましい。

また、本発明の無機洗浄液中における一方の重要成分である(有機系)再汚染防止成分の総量は0.01 g/L (0.001重量%)以上が好ましい。そして、再汚染防止性能をも有するメタケイ酸ナトリウム(5水和物)を洗浄剤

組成物総量の30～70重量%用いるときには、洗浄液に含まれる有機系再汚染防止成分濃度として0.007 g/L (0.0007重量%)以上とすることができる。

日本のように、低硬度水での低温洗浄といった一般的な洗濯条件においては、本発明に係る洗浄液の実使用濃度は、0.5～5 g/L (0.05～0.5重量%)の範囲に収まる。なお、こうした範囲の実使用濃度が、請求の範囲でいう実使用濃度に相当し、0.5 g/L (0.05重量%、30 Lの洗濯用水に洗浄剤組成物を15 g溶解したときの濃度に相当)程度まで薄められた使用濃度は軽い汚れの衣料を洗う際に用いられ、また、5 g/L (0.5重量%、30 Lの洗濯用水に洗浄剤組成物を150 g溶解したときの濃度に相当)程度までの高められた使用濃度はたとえば浸け置き洗いや高硬度洗濯用水地域で洗濯を行う際に用いられ、これら低濃度と高濃度の中間濃度領域においては、洗濯すべき衣料の量や洗濯用水容量などに応じて適宜の濃度が用いられる。そして、こうした実使用濃度範囲において本発明の洗浄剤は既存の洗濯石鹼や合成洗剤とほぼ同等以上の洗濯性能を発揮する。

以下に、本発明の標準的組成の粉末洗浄剤組成物につき、その投入量と洗浄液のpHの関係を示す。

炭酸ナトリウム112 g、重炭酸ナトリウム60 g、メタケイ酸ナトリウム5水和物110 g、その他添加剤18 gを配合して洗浄剤総量の重量を300 gにした配合比率の洗浄剤組成物を用いて、30リットルの水に溶解したときの、0.5～5 g/L (0.05～0.5重量%)の範囲における各濃度での、それぞれの洗浄液が呈するpH値(25°C)は次のようである。すなわち、0.05重量%(粉末洗浄剤組成物の投入量は15 g/30 L)で10.39、0.10重量%(同投入量は30 g)で10.64、0.15重量%(同投入量は45 g/30 L)で10.73、0.20重量%(同投入量は60 g/30 L)で10.78、0.25重量%(同投入量は75 g/30 L)で10.79、0.30重量%(同投入量は90 g/30 L)で10.80、0.50重量%(同投入量は150 g/30 L)で10.89である。

発明の作用及び効果



本発明によれば、人体への安全性や環境負荷低減の観点から疑問がある界面活性剤を使用することのない、または界面活性剤の使用量を大幅に削減した洗浄剤組成物であって、酵素や漂白剤入りの洗剤と同等もしくはそれ以上の洗浄力と使い勝手を有し、かつ、とくに再汚染防止性能に優れた、無機塩主剤の洗浄剤組成物を提供することができる。また、本発明にかかる衣料の洗濯方法、衣料用洗浄剤組成物、および再汚染防止剤によれば、不潔を嫌う清潔志向と、洗剤成分の衣料への残留を嫌う健康志向との、一見矛盾する現代日本の消費者ニーズの両者を、きわめて高い水準で充足することができる。

アルカリ金属の重炭酸塩と炭酸塩及び／又はケイ酸塩とを水で溶解し、特定のpH及び濃度範囲に設定すると、アルカリ剤による油脂汚れ等の鹼化、分解等による洗浄効果が得られる。また、重炭酸塩が共存する緩衝系であるため、炭酸塩及び／又はケイ酸塩のアルカリ作用塩を多く入れることができ洗浄液のイオン強度が高くなるので、固体汚れと被洗濯物表面の双方に陰イオンが吸着することで、電気的斥力が働いて、固体汚れが被洗濯物表面から離れやすくなる。さらには、水中に含まれるカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの、従来の洗濯系では洗浄力阻害要因である硬度成分は炭酸塩となり、炭酸塩の発生ないし凝集の過程で生じるコロイド状の炭酸カルシウムが洗浄液中の汚れ粒子を吸着し、洗浄性能を向上させることにもなる。

ケイ酸塩、とくにメタケイ酸ナトリウムは、水溶液中においてコロイドを生じ、無機汚れ粒子の吸着乃至洗浄液中への分散作用を本質的に有していて、繊維への汚れ粒子の吸着、つまり再汚染を防止する効果もある。炭酸塩及び重炭酸塩を主成分とする洗浄剤組成物をケイ酸塩と組み合わせるとき、洗浄力を損なうことなく炭酸塩と任意の割合で置き換えることが可能である。

こうした主たる洗浄作用が無機塩により得られる洗浄剤組成物に、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、部分鹼化型ポリビニルアルコール等の表面張力低下作用及び疎水性繊維の再汚染防止能を有する水溶性高分子物質をごく少量添加することで、アルカリ性無機塩洗浄剤の普及を妨げている主要因であった再汚染防止性能を大幅に向上させて、その洗濯性能を合成洗剤

なみの実用的なレベルとすることができる。この表面張力を低下させる作用等を有する水溶性高分子物質は、とくに再汚染しやすくこれを防止し難いポリエステルなどの化学繊維に対して有効であり、上記メタケイ酸ナトリウムをも含む他の再汚染防止成分とを併用することにより、再汚染防止成分全体の添加量をさらに低くできる。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明に係る洗浄液の濃度パラメータを変化させたときの洗浄率変化を示す図、

図2はプルロニックによる再汚染防止性能評価結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の洗浄剤組成物もしくは洗浄液を従来の洗浄剤組成物及びその洗浄液と比較した具体例を説明する。ただし、以下に示す具体的数値は本発明の洗浄剤組成物の使用により得られる洗濯性能の一部を例示的に開示するものであって、本発明を限定する趣旨ではない。なお、本明細書中に開示した洗浄力試験に係る実施例又は比較例について、洗浄力は使用する汚染布のロット番号の相違にしたがって変化する場合があるので、汚染布のロット番号が相互に異なる試験間での単なる数値の比較は出来ない場合があることを付言しておく。

#### 洗浄力試験その1

洗浄力試験その1の説明に先立って、その試験条件を明らかにしておく。

#### 洗浄力試験条件

洗濯機は、株式会社東芝製の全自動洗濯機（AW-C60VP、6kgタイプ、水位設定31リットル、負荷としてタオル2kg）を用い、水温20℃の水道水（藤沢市市水道、pH7.5、EC19mS/m）で洗いを12分、すすぎを1回、脱水を5分実施した。

この洗濯機に、「人工皮脂」が付着した人工汚染布（Scientific Services S/D inc. USA製、綿と混紡の2種）3枚及び鉍物油とカーボンブラックが付着した汚染布（EMPA101）、オリーブ油とカーボンブラックが付着した汚染布（EMPA106）、血液が付着した汚染布（EMPA111）、タンバ

ク質であるカカオが付着した汚染布（EMP A 1 1 2）、赤ワインが付着した汚染布（EMP A 1 1 4）、血液とミルクとカーボンブラックが付着した汚染布（EMP A 1 1 6）の各3枚をタオルに縫い付けて洗濯した。なお、「洗浄率」は下記の式により算出した。

$$\text{洗浄率}\% = (\text{洗濯後汚染布の白度} - \text{洗濯前汚染布の白度}) \\ \div (\text{未汚染生地 of 白度} - \text{洗濯前汚染布の白度}) \times 100$$

ここで、「白度」は白度計（ミノルタ株式会社製、CR-14、Whiteness Index Color Reader）により、3枚の汚染布それぞれの相互に異なる表裏10点の測定値を平均した。

なお、本明細書中に開示している洗浄力試験は、特にことわらない限り本試験条件に則して行われていることを付け加えておく。

#### 実施例 1

水道水31リットルに、炭酸ナトリウム9g、炭酸水素ナトリウム10g、メタケイ酸ナトリウム（9水和物）22g、メチルセルロース0.2g、ポリビニルアルコール0.2gの各成分組成からなり、同成分総量が41.4gの洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が1.34g/L、pHが10.6の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて洗濯したときの洗濯前後における各汚染布の洗浄率を測定した。結果を表15に示す。

#### 実施例 2

水道水31リットルに、炭酸水素ナトリウム16g、メタケイ酸ナトリウム（9水和物）40g、メチルセルロース0.2g、ポリビニルアルコール0.2gの各成分組成からなり、同成分総量が56.4gの洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が1.82g/L、pHが10.6洗浄液を得た。この洗浄液を用いて洗濯したときの洗濯前後における各汚染布の洗浄率を測定した。結果を表15に示す。

#### 実施例 3

水道水31リットルに、炭酸ナトリウム18g、炭酸水素ナトリウム8g、メチルセルロース0.2g、ポリビニルアルコール0.2gの各成分組成からなり、同成分総量が26.4gの洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が0.85g

／L、pHが10.3の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて洗濯したときの洗濯前後における各汚染布の洗浄率を測定した。結果を表15に示す。

#### 実施例4

実施例1の洗浄液に、さらに酵素としてのプロテアーゼを0.3gおよびセルラーゼを0.1g、還元剤としての亜硫酸ナトリウム0.6gの各成分をそれぞれ加えて溶解させた以外は実施例1と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。結果を表15に示す。

#### 実施例5

実施例1の洗浄液に、さらに酵素としてのプロテアーゼを0.3gおよびセルラーゼを0.1g、還元剤としての亜硫酸ナトリウムを0.6g、漂白剤としての過炭酸ナトリウム6gの各成分をそれぞれ加えて溶解させた以外は実施例1と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。結果を表15に示す。

#### 比較例1

実施例1乃至5の比較例として、水道水31リットルに、炭酸ナトリウム18g、炭酸水素ナトリウム8gの各成分組成からなり、同成分総量が26gの洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が0.84g/L、pHが10.4の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実施例1と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。結果を表15に示す。

#### 比較例2

実施例1乃至5の比較例として、市販の粉石鹼を標準濃度で水道水に溶解させた洗浄液（洗浄剤濃度1g/L、ミヨシ石鹼製造（株）社製）を用いて、実施例1と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表15に示す。

#### 比較例3

実施例1乃至5の比較例として、市販の液体合成洗剤を標準濃度で水道水に希釈溶解させた洗浄液（液体アタック、洗浄剤濃度20mL/31L、花王株式会社製、酵素・漂白剤の配合なし）を用いて、実施例1と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表15に示す。

#### 比較例4

実施例1乃至5の比較例として、市販の粉末合成洗剤を標準濃度で水道水に

溶解させた洗浄液（ニュービーズ、洗浄剤濃度 0.8 g/L、花王株式会社製、酵素および漂白剤入り）を用いて、実施例 1 と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表 15 に示す。

#### 比較例 5

実施例 1 乃至 5 の比較例として、市販の粉末合成洗剤を標準濃度で水道水に溶解させた洗浄液（アタック、0.65 g/L、花王株式会社製、酵素および漂白剤入り）を用いて、実施例 1 と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表 15 に示す。

表 15

	洗淨剤成分 (g)						洗淨率 (%)									
	炭酸ナトリウム	炭酸水素ナトリウム	メタケイ酸ナトリウム	メチルセルロース	ポリビニルアルコール	酵素	漂白剤	USA汚染布		EMPA汚染布						
								綿	混紡	101	106	111	112	114	116	
実施例 1	9	10	22	0.2	0.2	-	-	20.09	37.61	12.01	14.31	86.42	16.90	33.93	11.12	
実施例 2	0	16	40	0.2	0.2	-	-	19.72	38.89	10.93	17.15	87.50	17.06	29.93	8.85	
実施例 3	18	8	0	0.2	0.2	-	-	18.13	38.92	8.61	17.00	87.19	12.20	30.08	9.82	
実施例 4	9	10	22	0.2	0.2	1(*1)	-	20.45	37.57	11.47	16.17	93.62	30.98	33.69	40.10	
実施例 5	9	10	22	0.2	0.2	1(*1)	6(*2)	20.96	30.42	10.00	17.23	80.28	27.30	42.75	26.58	
比較例 1	18	8	0	0	0	-	-	20.05	33.47	9.47	16.47	84.63	15.24	33.10	9.72	
比較例 2	ミヨシ石鹼						-	-	28.46	24.44	7.07	13.96	71.08	14.22	43.24	15.50
比較例 3	液体アタック						-	-	16.72	30.34	9.20	13.98	52.80	9.40	34.62	8.11
比較例 4	ニュービーズ						○	○	24.17	28.09	12.30	16.09	59.26	13.87	43.04	19.59
比較例 5	粉アタック						○	○	21.74	29.46	12.08	17.77	66.62	15.24	40.35	21.87

\*1: プロテアーゼ 0.3g + セルラーゼ 0.1g + 亜硫酸ナトリウム 0.6g ただし、亜硫酸ナトリウムは還元剤 (酵素失活防止剤) として配合

\*2: 過炭酸ナトリウム 6g

実施例 1～5 の洗浄率と比較例 2～5 の洗浄率を比べても明らかなように、本実施例の無機塩を洗濯主剤として再汚染防止成分を含む洗浄液は、何れも市販の界面活性剤を洗濯主剤とする洗濯石鹼または合成洗剤とほぼ同等又はそれ以上の洗浄力を示している。このうち、実施例 4～5 と比較例 2～5 とを比べると、酵素及び還元剤や漂白剤をさらに添加した実施例 4、5 のものは総合的に従来の洗濯石鹼または合成洗剤と同等又はそれ以上の洗浄力を示し、特にタンパク質汚れを対象とした洗浄力に優れていることが理解できる。

なお、実施例 1～3 と比較例 1 とを比べると、実施例にて添加したメチルセルロースやポリビニルアルコールなどの、表面張力低下作用を有する水溶性高分子物質は、1 回洗浄の本試験における洗浄率ではほとんどその効果は認められない。

さらに、実施例 1 及び 2 と実施例 3 とを比べると、メタケイ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムとを置き換えても、洗浄率はほぼ同等であることが理解できる。

#### 再汚染試験その 1

再汚染試験その 1 を次述の試験条件で実施し、再汚染防止効果を確認した。

#### 再汚染試験条件

洗濯機は、シャープ株式会社製の二槽式洗濯機（ES-25E、水位設定 30 リットル、負荷としてタオル 1.5 kg）を用い、水温 20℃の水道水（藤沢市市水道、pH 7.2、EC 15.5 mS/m）で洗いを 10 分、流水すすぎを 4 分、脱水を 5 分実施した。

この洗濯機に、再汚染の疑似汚れとしての墨汁を 0.45 g 滴下し、木綿およびポリエステル製の白布（5 cm 角）の各 3 枚をタオルに縫い付け下記の汚染布とともに洗濯した。

再汚染評価は、上述した木綿およびポリエステルの白布（5 cm 角）各 3 枚の洗濯前後の白度を測定することで行った。評価数値としての再汚染度は、洗浄後の白度から洗浄前の白度を減じた値とした。再汚染度が正のときは洗浄後の方がより白くなっていることを意味し、負のときは洗浄後に再汚染されて白度が低下したことを意味する。したがって、再汚染度がゼロ若しくは正の値（ただし、ポリエステルの場合は -1 以上）であれば再汚染防止性能は実用上問題

ないと判断できる。

なお、本明細書中に開示している再汚染試験は、特にことわらない限り本試験条件に則して行われていることを付け加えておく。

#### 実施例 6

実施例 1 にて得られた洗浄液を用いて洗濯し、このときの再汚染度を計算により求めた。その結果を表 1 6 に示す。

#### 実施例 7

実施例 2 で得られた洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 6 に示す。

#### 実施例 8

実施例 3 で得られた洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 6 に示す。

#### 比較例 6

実施例 6 ～ 8 の比較例として、比較例 1 で得られた洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 6 に示す。

#### 比較例 7

実施例 6 ～ 8 の比較例として、水道水 3 1 リットルに、炭酸ナトリウム 9 g、炭酸水素ナトリウム 1 0 g、メタケイ酸ナトリウム（9 水和物） 2 2 g の各成分組成からなり、同成分総量が 4 1 g の洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が 1 . 3 2 g / L、p H が 1 0 . 6 の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 6 に示す。

#### 比較例 8

実施例 6 ～ 8 の比較例として、比較例 3 の洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 6 に示す。



表 1 6

	洗浄剤成分 (g)							再汚染度	
	炭酸ナトリウム	炭酸水素ナトリウム	メタケイ酸ナトリウム	メチルセルロース	ポリビニルアルコール	酵素	漂白剤	木綿	ポリエステル
実施例 6	9	10	22	0.2	0.2	—	—	2.17	-0.63
実施例 7	0	16	40	0.2	0.2	—	—	2.63	-0.13
実施例 8	18	8	0	0.2	0.2	—	—	1.96	-1.40
比較例 6	18	8	0	0	0	—	—	-1.43	-8.89
比較例 7	9	10	22	0	0	—	—	-0.52	-5.52
比較例 8	液体アタック					—	—	3.70	0.35

この結果からも明らかなように、水溶性高分子物質を添加しないと再汚染度が大きく実用に耐えない（比較例 6，7 参照）が、水溶性高分子物質を添加した実施例 6～8 の洗浄液は、最も再汚染防止効果が低いもの（実施例 8）でも、比較例 6，7 以上の再汚染防止性能を発揮する。

実施例 6～8 を比べると、洗浄剤中のメタケイ酸ナトリウムの含有量が多くなるほど再汚染防止性能が高くなることが理解できる。

#### 再汚染試験その 2

##### 実施例 9

水道水 3 l に、炭酸ナトリウム 9 g、炭酸水素ナトリウム 10 g、メタケイ酸ナトリウム（9 水和物）22 g、メチルセルロース 0.4 g の各成分組成からなり、同成分総量が 41.4 g の洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が 1.34 g/L、pH が 10.6 の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 7 に示す。

##### 実施例 10

水道水 3 l に、炭酸ナトリウム 9 g、炭酸水素ナトリウム 10 g、メタケイ酸ナトリウム（9 水和物）22 g、ポリビニルアルコール 0.4 g の各成分組成からなり、同成分総量が 41.4 g の洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が 1.34 g/L、pH が 10.6 の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実

実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 7 に示す。

#### 実施例 1 1

水道水 3 1 リットルに、炭酸ナトリウム 9 g、炭酸水素ナトリウム 1 0 g、メタケイ酸ナトリウム(9水和物) 2 2 g、ヒドロキシプロピルセルロース 0. 4 g の各成分組成からなり、同成分総量が 4 1. 4 g の洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が 1. 3 4 g/L、pH が 1 0. 7 の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 7 に示す。

#### 実施例 1 2

水道水 3 1 リットルに、炭酸ナトリウム 9 g、炭酸水素ナトリウム 1 0 g、メタケイ酸ナトリウム(9水和物) 2 2 g、ヒドロキシプロピルセルロース 0. 2 g、ポリエチレングリコール 0. 2 g の各成分組成からなり、同成分総量が 4 1. 6 g の洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が 1. 3 4 g/L、pH が 1 0. 7 の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 7 に示す。

#### 実施例 1 3

水道水 3 1 リットルに、炭酸ナトリウム 9 g、炭酸水素ナトリウム 1 0 g、メタケイ酸ナトリウム(9水和物) 2 2 g、LT 0. 4 5 g、カルボキシメチルセルロース 0. 1 5 g の各成分組成からなり、同成分総量が 4 1. 6 g の洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が 1. 3 4 g/L、を加え、pH が 1 0. 6 の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 7 に示す。

#### 比較例 9

実施例 9 ~ 1 3 の比較例として、水道水 3 1 リットルに、炭酸ナトリウム 9 g、炭酸水素ナトリウム 1 0 g、メタケイ酸ナトリウム(9水和物) 2 2 g の各成分組成からなり、同成分総量が 4 1 g の洗浄剤を溶解して、洗浄剤濃度が 1. 3 2 g/L、pH が 1 0. 6 の洗浄液を得た。この洗浄液を用いて実施例 6 と同様の条件で再汚染を評価した。結果を表 1 7 に示す。

表 1 7

	洗浄剤成分 (g)									再汚染度	
	炭酸ナトリウム	炭酸水素ナトリウム	メタケイ酸ナトリウム	メチルセルロース	ポリビニルアルコール	ヒドロキシプロピルセルロース	ポリエチレングリコール	LT	カルボキシメチルセルロース	木綿	ポリエステル
実施例 9	9	10	22	0.4	0	0	0	0	0	1.33	-0.71
実施例 10	9	10	22	0	0.4	0	0	0	0	2.23	-0.51
実施例 11	9	10	22	0	0	0.4	0	0	0	1.66	-0.42
実施例 12	9	10	22	0	0	0.2	0.2	0	0.2	1.47	-1.31
実施例 13	9	10	22	0	0	0	0	0.45	0.15	2.21	-2.97
比較例 9	9	10	22	0	0	0	0	0	0	-0.52	-5.52

無機塩主剤成分組成の配合比率と量を一定として、再汚染防止剤の種類と量を各種組み合わせで比較した本再汚染試験その2の結果からも明らかのように、水溶性高分子物質を単独で添加する場合は、木綿及び化学繊維（ポリエステル）のバランスを考慮すると、ポリビニルアルコール（実施例10参照）が最も良好な再汚染防止性能を発揮することがわかる。

#### 洗浄力試験その2

洗浄力試験その2を、洗浄力試験その1に準じた試験条件で実施し、既存の合成洗剤および洗濯石鹼との間で洗浄性能を比較確認した。

#### 実施例14

水道水31リットルに、下記の各成分組成からなる本発明の洗浄剤A（酵素無配合）30gを、30Lの洗濯用水に溶解させて得られる洗浄液を用いて洗濯したときの洗濯前後における各汚染布の洗浄率を測定した。その結果を表18に示す。

本発明洗浄剤A（酵素無配合）の組成

炭酸ナトリウム	10.5g
重炭酸ナトリウム	8.0g
メタケイ酸ナトリウム	11g
PVA	0.25g

H P M C	0 . 2 5 g
総 量	3 0 . 0 g

実施例 1 5

水道水 3 1 リットルに、下記の各成分組成からなる本発明の洗浄剤 B（酵素配合） 3 0 g を、3 0 L の洗濯用水に溶解させて得られる洗浄液を用いて洗濯したときの洗濯前後における各汚染布の洗浄率を測定した。その結果を表 1 8 に示す。

本発明洗浄剤 B（酵素配合）の組成

炭酸ナトリウム	1 0 . 0 g
重炭酸ナトリウム	7 . 8 g
メタケイ酸ナトリウム	1 0 . 8 g
P V A	0 . 2 g
H P M C	0 . 2 g
プロテアーゼ	0 . 2 g
セルラーゼ	0 . 2 g
亜硫酸ナトリウム	0 . 6 g
総 量	3 0 . 0 g

比較例 1 0

実施例 1 4 ~ 1 5 の比較例として、市販の液体合成洗剤を標準濃度で水道水に希釈溶解させた洗浄液（洗浄剤濃度 2 0 m L / 3 1 L、酵素配合）を用いて、実施例 1 4 と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表 1 8 に示す。

比較例 1 1

実施例 1 4 ~ 1 5 の比較例として、市販の粉末合成洗剤を標準濃度で水道水に溶解させた洗浄液（0 . 6 5 g / L、酵素及び蛍光増白剤配合）を用いて、実施例 1 4 と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表 1 8 に示す。

比較例 1 2

実施例 1 4 ~ 1 5 の比較例として、市販の液体洗剤を標準濃度で水道水に溶解させた洗浄液（アトピー患者用、界面活性剤 9 % 配合）を用いて、実施例 1 4 と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表 1 8 に示す。

比較例 1 3

実施例 1 4 ~ 1 5 の比較例として、市販の粉末純石鹼を標準濃度で水道水に溶解させた洗浄液（洗浄液濃度 1 g/L）を用いて、実施例 1 4 と同様にして汚染布の洗浄率を測定した。この結果を表 1 8 に示す。

上記実施例 1 4、1 5 及び比較例 1 0 ~ 1 3 について洗浄力試験を行った結果を表 1 8 に示す。

表 1 8

	洗剤種別	標準汚染布 洗浄率%	USA 汚染布 洗浄率%			EMPA 汚染布 洗浄率%					
			木綿	混紡	PES	101	106	111	112	114	116
実施例 14	本発明洗浄剤 A	33.4	29.8	34.3	54.7	11.5	17.4	84.1	19.6	13.0	8.6
実施例 15	本発明洗浄剤 B	33.6	27.2	31.7	58.5	12.8	13.7	91.2	36.3	15.7	36.5
比較例 10	液体合成洗剤	36.6	25.7	31.7	27.6	12.5	15.7	42.8	15.6	23.6	13.9
比較例 11	粉末合成洗剤	35.1	28.4	28.3	46.7	13.5	12.5	76.0	22.8	23.8	23.8
比較例 12	液体洗剤	26.3	18.6	23.9	25.6	10.3	11.9	38.5	10.5	22.6	6.2
比較例 13	粉末純石鹼	27.2	36.8	26.6	35.3	8.6	17.5	62.8	24.4	27.2	16.2

実施例 1 4 ~ 1 5 の洗浄率と、比較例 1 0 ~ 1 3 の洗浄率を比べても明らかのように、本実施例の無機塩を洗濯主剤として再汚染防止成分を含む洗浄液は、何れも市販の界面活性剤を洗濯主剤とする洗濯石鹼または合成洗剤とほぼ同等又はそれ以上の洗浄力を示している。このうち、実施例 1 4 ~ 1 5 と比較例 1 0 ~ 1 3 とを比べると、酵素及び還元剤をさらに添加した実施例 1 5 のものは総合的に従来の洗濯石鹼または合成洗剤と同等又はそれ以上の洗浄性能を示し、特にタンパク質汚れを対象とした洗浄力に優れていることがわかる。

再汚染試験その 3

再汚染試験その 3 を、再汚染試験その 1 に準じた試験条件で実施し、既存の合成洗剤および洗濯石鹼との間で再汚染防止性能を比較確認した。

実施例 1 6

水道水 3 1 リットルに、実施例 1 4 と同様の各成分組成からなる本発明の洗浄剤 A（酵素無配合）3 0 g を、3 0 L の洗濯用水に溶解させて得られる洗浄

液を用いて洗濯し、このときの再汚染度を計算により求めた。その結果を表 19 に示す。

#### 実施例 17

水道水 31 リットルに、実施例 15 と同様の各成分組成からなる本発明の洗剤 B (酵素配合) 30 g を、30 L の洗濯用水に溶解させて得られる洗剤液を用いて洗濯し、このときの再汚染度を計算により求めた。その結果を表 19 に示す。

#### 比較例 14

実施例 16 ~ 17 の比較例として、比較例 10 と同様の洗剤液を用いて洗濯し、このときの再汚染度を計算により求めた。その結果を表 19 に示す。

#### 比較例 15

実施例 16 ~ 17 の比較例として、比較例 11 と同様の洗剤液を用いて洗濯し、このときの再汚染度を計算により求めた。その結果を表 19 に示す。

#### 比較例 16

実施例 14 ~ 15 の比較例として、比較例 12 と同様の洗剤液を用いて洗濯し、このときの再汚染度を計算により求めた。その結果を表 19 に示す。

#### 比較例 17

実施例 14 ~ 15 の比較例として、比較例 13 と同様の洗剤液を用いて洗濯し、このときの再汚染度を計算により求めた。その結果を表 19 に示す。

{表 19}

	洗剤種別	再汚染度		備 考
		木綿	PES	
実施例 16	本発明洗剤 A	2.86	-0.07	酵素無配合
実施例 17	本発明洗剤 B	2.86	-0.12	酵素配合
比較例 14	液体合成洗剤	2.45	0.14	酵素配合
比較例 15	粉末合成洗剤	2.94	0.27	酵素・蛍光増白剤配合
比較例 16	液体洗剤	2.74	0.04	アトピー患者用・界面活性剤 9% 配合
比較例 17	粉末純石鹼	2.30	-0.94	粉末-純石鹼

本発明の無機塩洗浄剤と組み合わせて使用することを前提とし、各種再汚染防止物質の単独もしくは組み合わせ使用を想定した性能評価試験を行うことで得られた知見をもとに選択した、PVA（ポリビニルアルコール）とHPMC（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の組み合わせに係る再汚染防止剤を含有する本発明の洗浄液は、本再汚染試験その3の結果からも明らかなように、酵素の配合有無とは相関することなく、木綿及び化学繊維（ポリエステル）の両者について、いずれも市販の界面活性剤を洗濯主剤とする洗濯石鹼または合成洗剤とほぼ同等又はそれ以上の再汚染防止性能を示していることがわかる。

#### COD/BOD分析試験

本発明の洗浄剤を実使用濃度である1g/L（0.1重量%）に水で溶解して得られる洗浄液と、市販の粉末合成洗剤を標準濃度に水で溶解して得られる洗浄液と、について、COD及びBODの分析試験結果を表20に示す。なお、本分析試験はJISの「工場排水試験法」に則して行った。

表20

COD/BOD分析試験結果—JIS K 0102:1998「工場排水試験法」による

分析試験項目	粉末合成洗剤	MiZ洗浄剤	水道水(参考)
化学的酸素要求量(COD)	330mg/L	17mg/L	1mg/L以下
生物学的酸素要求量(BOD)	190mg/L	8mg/L	5mg/L以下

表20の分析試験結果から、本発明の洗浄剤から得られる洗浄液は、市販の粉末合成洗剤から得られる洗浄液と比較して、COD及びBODともにほぼ1/20であり、したがって、既存の合成洗剤に代えて本発明の洗浄剤を衣料用洗濯に使用すれば、環境負荷の大幅な低減を期せることがわかる。

#### 魚毒性試験

水棲生物としてめだかを使用し、このめだかの飼育水として、市販の粉末合成洗剤を水に溶解して得られる洗浄液（標準濃度：0.7g/L（0.07重量%））と、粉末純石鹼を水に溶解して得られる洗浄液（標準濃度：1g/L（0.1重量%））と、本発明の洗浄剤を水に溶解して得られる洗浄液（標準

濃度：1 g/L（0.1重量%）とを、各洗浄液について標準、5倍希釈、25倍希釈の各濃度に設定した洗浄液を用意し、各洗浄液内でめだかを1Lあたり1匹の割合で10匹飼育し、その生存率の時間変化を観察した魚毒性試験結果を表21に示す。

表 2 1

魚毒性試験結果

洗剤種別	試験液濃度	経過時間—めだか生存率%				備考
		12時間	24時間	48時間	96時間	
粉末合成洗剤	標準濃度	0	—	—	—	1.5時間以内に全数死亡
	5倍希釈	0	—	—	—	1.5時間以内に全数死亡
	25倍希釈	100	100	100	試験せず	
粉末純石鹼	標準濃度	0	—	—	—	2時間以内に全数死亡
	5倍希釈	100	100	70	試験せず	
	25倍希釈	100	100	100	試験せず	
本発明洗浄剤	標準濃度	100	100	100	100	
	5倍希釈	100	100	100	100	
	25倍希釈	100	100	100	100	

\* 標準濃度・・・水量30Lのときの標準使用量より算出

粉末合成洗剤：0.07%

粉末純石鹼：0.10%

本発明の洗浄剤：0.10%

\* めだかは1Lに1匹の割合で10匹使用

表21の魚毒性試験結果から、本発明の洗浄液は、市販の粉末合成洗剤や粉末純石鹼から得られる洗浄液と比較して、水棲生物に対してもきわめて安全性の高いものといえる。

使用薬剤の特定

本明細書中で開示した使用薬剤については下記のものを使用した。

炭酸ナトリウム：ソーダ灰（株）トクヤマ

重炭酸ナトリウム：重炭酸ナトリウム 東ソー（株）

メタケイ酸ナトリウム：メタ珪酸ソーダ5水和物  $\text{Na}_2\text{O}$  28～30%、



SiO<sub>2</sub> 27~29% 日本化学(株)

亜硫酸ナトリウム：無水亜硫酸ソーダ 大東化学(株)

メチルセルロース：メトローズSM MC400 信越化学工業(株)

ヒドロキシプロピルセルロース：HPC M-タイプ (株)トクヤマ

ヒドロキシプロピルメチルセルロース：メトローズSH SEB-04T 信越化学工業(株)

ヒドロキシエチルメチルセルロース：メトローズSE SNB-30T 信越化学工業(株)

ポリビニルアルコール：ポバール PA-05S 信越化学工業(株)

重合度3500 部分ケン化型

重合度1000 部分ケン化型

重合度500 部分ケン化型 和光純薬工業(株) 試薬

ポリプロピレングリコール：

トリオール 分子量4000 和光純薬工業(株)

ジオール 分子量3000 和光純薬工業(株)

プルロニック：アデカプルロニック(L31、L34、L61、L64、F68、L101、P103、F108) 旭電化工業(株)

酵素1：プロテアーゼ Properase1000E ナガセケムテックス(株)

酵素2：セルラーゼ cellulzyme0.7T ノボザイムスジャパン(株)

界面活性剤：

ノニオン (OT-221、LT-221) 日本油脂(株)

ラウリルアミドプロピル酢酸ベタイン PB-30L 旭電化工業(株)

ポリグリセリン脂肪酸エステル CPG-150 旭電化工業(株)

ポリエチレングリコールオレート OEG-106 旭電化工業(株)

その他：

エチレングリコール 和光純薬工業(株)

ポリエチレングリコール PEG-6000 分子量6000

PEG-400 分子量400

和光純薬工業(株)

ヒドロキシエチルセルロース SP-400 ダイセル化学工業 (株)  
カルボキシメチルセルロース WS-D エーテル化度0.6~0.7  
BSH-12 エーテル化度0.65~0.75  
第一工業製薬 (株)  
ポリビニルピロリドン (PVP) 平均分子量33000  
平均分子量360000  
和光純薬工業 (株)  
ポリアクリル酸ナトリウム 平均分子量2700~7500

#### 産業上の利用可能性

本発明の洗浄剤組成物は、アルカリ性無機塩を洗浄主剤とし、実質的に界面活性剤を使用することのない洗浄剤組成物であって、従来の界面活性剤を主剤とした洗濯石鹼または合成洗剤と同等もしくはそれ以上の洗浄力及び使い勝手を有するものである。

以上に述べた本発明は、明らかに同一性の範囲に属するものが多種存在する。そのような多様性は発明の意図及び範囲から離脱したものとはみなされず、当業者に自明であるそのようなすべての変更は、本発明に係る請求の範囲の技術的射程範囲内に含まれる。

## 請求の範囲

1. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する洗浄液により洗濯することを特徴とする衣料の洗濯方法。

2. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに再汚染防止成分を含有することにより、表面張力が $58 \text{ dyn/cm}$ 以下となるように調製された洗浄液により洗濯することを特徴とする衣料の洗濯方法。

3. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに再汚染防止成分を含有することにより、表面張力が $58 \text{ dyn/cm}$ 以下となり、かつ、疎水性繊維の再汚染防止性が改善された洗浄液により洗濯することを特徴とする衣料の洗濯方法。

4. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する洗浄液であって、 $\text{pH}$ が $9.5 \sim 11$ となるように調製された洗浄液により洗濯することを特徴とする衣料の洗濯方法。

5. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する洗浄液であって、表面張力が $58 \text{ dyn/cm}$ 以下、かつ、 $\text{pH}$ が $9.5 \sim 11$ となるように調製された洗浄液により洗濯することを特徴とする衣料の洗濯方法。

6. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する洗浄液であって、表面張力が $58 \text{ dyn/cm}$ 以下、 $\text{pH}$ が $9.5 \sim 11$ であり、かつ、疎水性繊維の再汚染防止性が改善された洗浄液により洗濯することを特徴とする衣料の洗濯方法。

7. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分として含有させる工程と、再汚染防止成分を含有させる工程と、を経て得られる洗浄液により洗濯する衣料の洗濯方法であって、前記洗浄作用成分は、重曹水溶液を電気分解することにより生成されることを特徴とする衣料の洗濯方法。

8. 前記再汚染防止成分が前記洗浄液の表面張力を低下させる作用を有

する物質を少なくとも一種以上含有することにより、前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させたものである請求項 1～7 のいずれかに記載の洗濯方法。

9. 前記再汚染防止成分が、前記洗浄液の表面張力を低下させる作用を有し、かつ疎水性繊維の再汚染防止性を改善する作用を有する物質を少なくとも一種以上含有することにより、前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させ、かつ疎水性繊維の再汚染防止性を改善するものである請求項 1、3、4、6 又は 7 のいずれかに記載の洗濯方法。

10. 前記再汚染防止成分中の前記洗浄液の表面張力を低下させる作用を有する物質が、水溶性高分子物質である請求項 8 記載の洗濯方法。

11. 前記再汚染防止成分中の前記洗浄液の表面張力を低下させる作用を有し、かつ疎水性繊維の再汚染防止性を改善する物質が、水溶性高分子物質である請求項 9 記載の洗濯方法。

12. 前記水溶性高分子物質は、少なくとも、疎水基としてアセチル基、メトキシ基、ヒドロキシプロピル基、ポリプロピレングリコールのいずれかを含み、かつ、親水基として水酸基を含む請求項 10 又は 11 記載の洗濯方法。

13. 前記水溶性高分子物質は、非イオン系である請求項 10～12 のいずれかに記載の洗濯方法。

14. 前記水溶性高分子物質の平均分子量は、1000 以上 50 万以下である請求項 10～13 のいずれかに記載の洗濯方法。

15. 前記水溶性高分子物質は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、部分鹼化型ポリビニルアルコール、ポリプロピレングリコール、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からなる群から選ばれる一種以上を含有するものである請求項 10～14 のいずれかに記載の洗濯方法。

16. 前記洗浄液中の前記再汚染防止成分の成分濃度が、少なくとも  $0.007 \text{ g/L}$  以上である請求項 9～15 のいずれかに記載の洗濯方法。

17. 前記洗浄液はさらに洗濯用酵素を添加したものである請求項 1～

16のいずれかに記載の洗濯方法。

18. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する衣料用洗浄剤組成物。

19. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する洗浄剤組成物であって、当該洗浄剤組成物を実使用濃度に水で溶解して得られる洗浄液の表面張力が $58 \text{ dyn/cm}$ 以下であることを特徴とする衣料用洗浄剤組成物。

20. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに再汚染防止成分を含有する洗浄剤組成物であって、当該洗浄剤組成物を実使用濃度に水で溶解して得られる洗浄液の表面張力が $58 \text{ dyn/cm}$ 以下となり、かつ、疎水性繊維の再汚染防止性が改善された洗浄液が得られることを特徴とする衣料用洗浄剤組成物。

21. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する洗浄剤組成物であって、当該洗浄剤組成物を実使用濃度に水で溶解して得られる洗浄液のpHが $9.5 \sim 11$ であることを特徴とする衣料用洗浄剤組成物。

22. アルカリ性緩衝系を形成する無機塩を主たる洗浄作用成分とし、さらに少なくとも再汚染防止成分を含有する洗浄剤組成物であって、当該洗浄剤組成物を実使用濃度に水で溶解して得られる洗浄液の表面張力が $58 \text{ dyn/cm}$ 以下、かつ、pHが $9.5 \sim 11$ であることを特徴とする衣料用洗浄剤組成物。

23. 前記再汚染防止成分中の前記洗浄液の表面張力を低下させる作用を有する物質は、水溶性高分子物質である請求項19、20、又は22のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

24. 前記水溶性高分子物質は、少なくとも、疎水基としてアセチル基、メトキシル基、ヒドロキシプロピル基、ポリプロピレングリコールのいずれかを含み、かつ、親水基として水酸基を含む請求項23記載の洗浄剤組成物。

25. 前記水溶性高分子物質は、非イオン系である請求項23又は24に記載の洗浄剤組成物。

26. 前記水溶性高分子物質の分子量は、1000以上50万以下である請求項23～25のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

27. 前記水溶性高分子物質は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、部分鹼化型ポリビニルアルコール、ポリプロピレングリコール、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からなる群から選ばれる一種以上を含有するものである請求項23～26のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

28. 前記無機塩が、重炭酸アルカリ金属塩と、炭酸アルカリ金属塩又はケイ酸アルカリ金属塩からなり、その総量が洗浄剤組成物総量の90重量%以上である請求項18～27のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

29. 前記重炭酸アルカリ金属塩の含有モル数と、前記炭酸アルカリ金属塩の含有モル数と、の構成比が、1:7～1:0.2である請求項28記載の洗浄剤組成物。

30. 前記重炭酸アルカリ金属塩の含有モル数と、前記ケイ酸アルカリ金属塩の含有モル数と、の構成比が、1:1.2～1:0.1である請求項28記載の洗浄剤組成物。

31. 前記無機塩が、重炭酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、及びケイ酸アルカリ金属塩の三種からなり、その総量が洗浄剤組成物総量の90重量%以上である請求項18～27のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

32. 前記洗浄剤組成物総量中の前記ケイ酸アルカリ金属塩の含有比率が20～90重量%、好ましくは30～70重量%である請求項31に記載の洗浄剤組成物。

33. 前記再汚染防止成分としての物質の総量が洗浄剤組成物総量の10重量%以下である請求項18～32のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

34. さらに洗濯用酵素、及び必要に応じて該酵素の失活を防ぐための還元剤を添加した請求項18～33のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

35. 添加剤としてさらに酸素系漂白剤を含む請求項18～34のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

36. 主たる洗浄作用成分がアルカリ性緩衝系を形成する無機塩から得られる衣料洗濯用の洗浄液と組み合わせて使用され、前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させる作用を有することを特徴とする再汚染防止剤。

37. 主たる洗浄作用成分がアルカリ性緩衝系を形成する無機塩から得られる衣料洗濯用の洗浄液と組み合わせて使用され、前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させる作用を有し、かつ疎水性繊維の再汚染防止性を改善する作用を有することを特徴とする再汚染防止剤。

38. 主たる洗浄作用成分がアルカリ性緩衝系を形成する無機塩から得られる、pHが9.5～11となるように調製された衣料洗濯用の洗浄液、と組み合わせて使用され、前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させる作用を有することを特徴とする再汚染防止剤。

39. 主たる洗浄作用成分がアルカリ性緩衝系を形成する無機塩から得られる、pHが9.5～11となるように調製された衣料洗濯用の洗浄液、と組み合わせて使用され、前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させる作用を有し、かつ疎水性繊維の再汚染防止性を改善する作用を有することを特徴とする再汚染防止剤。

40. 前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させる作用を有する物質は、水溶性高分子物質である請求項36～39のいずれかに記載の再汚染防止剤。

41. 前記洗浄液の表面張力を  $58 \text{ dyn/cm}$  以下に低下させる作用を有し、かつ疎水性繊維の再汚染防止性を改善する作用を有する物質を有する物質が、水溶性高分子物質である請求項37又は39に記載の再汚染防止剤。

42. 前記水溶性高分子物質は、少なくとも、疎水基としてアセチル基、メトキシル基、ヒドロキシプロピル基、ポリプロピレングリコールのいずれかを含み、かつ、親水基として水酸基を含む請求項40又は41に記載の再汚染防止剤。

43. 前記水溶性高分子物質は、非イオン系である請求項40～42のいずれかに記載の再汚染防止剤。

44. 前記水溶性高分子物質の分子量は、1000以上50万以下である請求項40～43のいずれかに記載の再汚染防止剤。

45. 前記水溶性高分子物質は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、部分鹼化型ポリビニルアルコール、ポリプロピレングリコール、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からなる群から選ばれる一種以上を含有するものである請求項40～44のいずれかに記載の再汚染防止剤。



図 1

洗浄液濃度－洗浄率

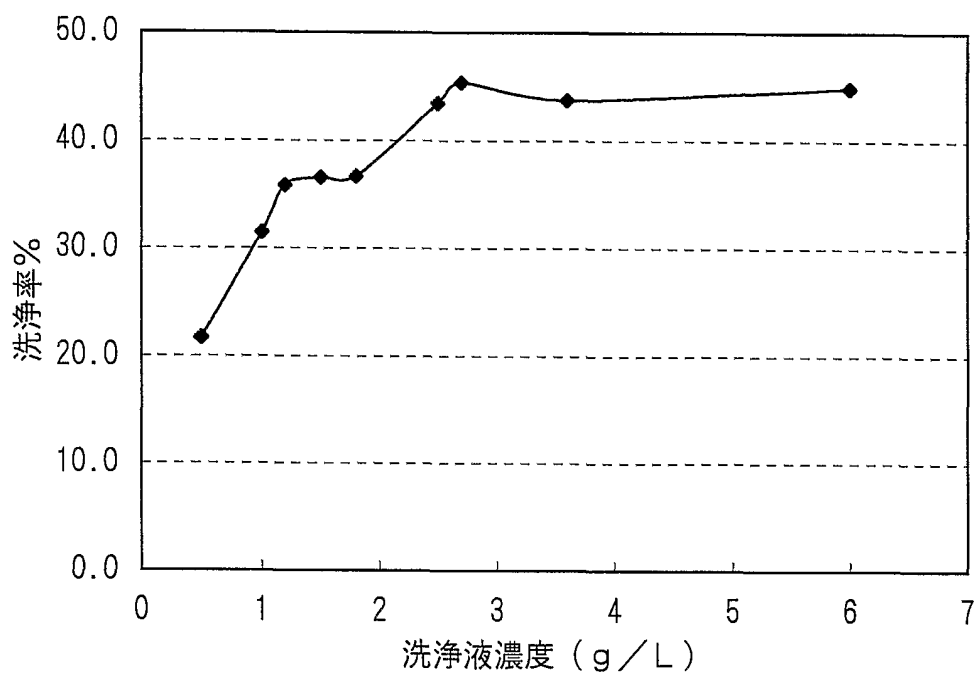
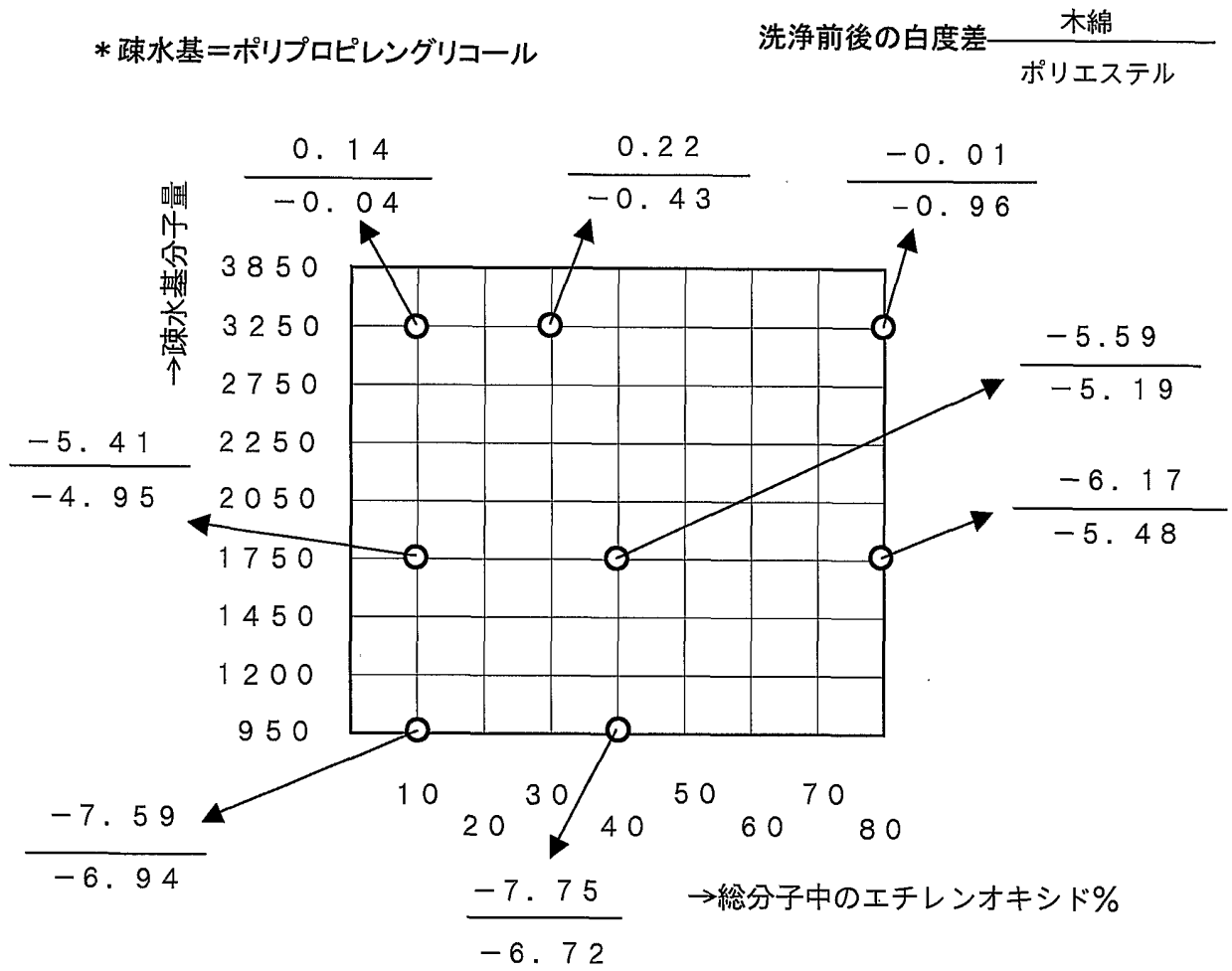


図 2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/10642

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>7</sup> C11D7/12, 7/22, 7/54, D06F39/02, B08B3/08  
 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)  
 Int.Cl<sup>7</sup> C11D7/12, 7/22, 7/54, D06F39/02, B08B3/08  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-256192, A (Miz Co., Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Claim 2 (Family: none)	1-45
Y	WO, 00/20549, A1 (Miz Co., Ltd.), 13 April, 2000 (13.04.00), Claims; page 14, line 10 & WO 99/37414 A1	1-45
Y	GB, 1368400, A (The Procter & Gamble Co.), 25 September, 1974 (25.09.74), Claims; pages 18 to 19 & JP 48-25693 (Table 1)	1-45
Y	JP, 8-283783, A (NOF Corp.), 29 October, 1996 (29.10.96), Column 9, lines 31 to 34 (Family: none)	1-45

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 document 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 04 March, 2002 (04.03.02)	Date of mailing of the international search report 12 March, 2002 (12.03.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.
---	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/10642

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 1022334, A2 (Kao Corp.), 20 July, 2000 (20.07.00), Par. No. [0062] & JP 2000-184883 A Par. No. [0043] (3)	1-45

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C11D7/12, 7/22, 7/54, D06F39/02, B08B3/08

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<sup>7</sup> C11D7/12, 7/22, 7/54, D06F39/02, B08B3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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 請求の範囲の番号
Y	JP 11-256192 A(ミズ株式会社)1999.09.21 請求項2 (ファミリーなし)	1-45
Y	WO 00/20549 A1(ミズ株式会社)2000.04.13 特許請求の範囲、第14頁10行 & WO 99/37414 A1	1-45
Y	GB 1368400 A(THE PROCTER & GAMBLE COMPANY)1974.09.25 Claims, p.18-19 & JP 48-25693(表1)	1-45

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

04.03.02

国際調査報告の発送日

1203.02

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)

藤原 浩子

4V 9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-283783 A(日本油脂株式会社)1996.10.29 第9欄第31~34行 (ファミリーなし)	1-45
Y	EP 1022334 A2(花王株式会社)2000.07.20 [0062] & JP 2000-184883 A 段落0043の3)	1-45