



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

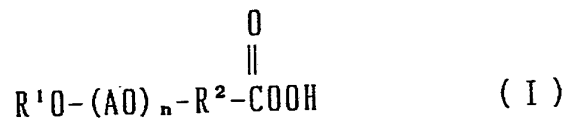
<p>(51) 国際特許分類5 C11D 7/54</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 91/03542</p> <p>(43) 国際公開日 1991年3月21日(21. 03. 1991)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00943 (22) 国際出願日 1990年7月23日(23. 07. 90)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平1/235362 1989年9月11日(11. 09. 89) JP 特願平1/258318 1989年10月3日(03. 10. 89) JP 特願平2/15660 1990年1月24日(24. 01. 90) JP 特願平2/108235 1990年4月24日(24. 04. 90) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 繰井 淳(KURII, Jun)[JP/JP] 野村 昇(NOMURA, Noboru)[JP/JP] 伊藤正実(ITO, Masami)[JP/JP] 〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町市場4594 城見寮 Tochigi, (JP) 大平晃三(OHIRA, Kozo)[JP/JP] 〒320 栃木県宇都宮市天神2-4-39 ウィングステイツ御本丸公園1003 Tochigi, (JP) 妻島正樹(TSUMADOTI, Masaki)[JP/JP] 〒329-04 栃木県河内郡南河内町薬師寺3248番地3 グリーンタウン134街1-7 Tochigi, (JP)</p>	<p>松永 明(MATSUNAGA, Akira)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1 紀和寮 Wakayama, (JP) 木村昭雄(KIMURA, Akio)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市善明寺727-103 Wakayama, (JP) 鈴江重俊(SUZUE, Shigetoshi)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市鳴神997-5 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE(欧州特許)*, ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: BLEACHING COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 漂白剤組成物</p> $R^1O-(AO)_n-R^2-COOH \quad (I)$ <p>(57) Abstract</p> <p>A bleaching composition comprising: (a) hydrogen peroxide or a peroxide which generates hydrogen peroxide in an aqueous solution thereof and (b) an organic peracid precursor which generates an organic peracid represented by general formula (I) upon reacting with component (a). In formula (I), wherein R¹ represents a straight-chain or branched C₁ to C₅ alkyl or alkenyl group; R² represents a straight-chain or branched C₁ to C₈ alkylene group, or a phenylene group which may be substituted with a straight-chain or branched C₁ to C₅ alkyl group; nA groups may be the same or different from one another and each represents a C₂ to C₄ alkylene group; and n is a number of 0 to 100.</p>		

* 追って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

漂白剤は、(a)過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物、及び

(b)過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と反応して下記一般式 (I)



[式中、R¹は炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を示し、n個のAは同一又は異なって、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基を示し、nは0～100の数を示す。]

で表される有機過酸を生成する有機過酸前駆体を含有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ ベナン	HU ハンガリー	PL ポーランド
BR ブラジル	IT イタリア	RO ルーマニア
CA カナダ	JP 日本	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CG コンゴ	KR 大韓民国	SN セネガル
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CM カメルーン	LK スリランカ	TD チャード
DE 西ドイツ	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DK デンマーク	MC モナコ	US 米国

明 細 書

[発明の名称]

漂白剤組成物

[産業上の利用分野]

トイレ、浴室、風呂釜、排水管などの洗浄しにくい場所の汚れは、洗浄を主目的とする普通の洗剤あるいは漂白洗浄剤ではなかなか落とすことができない。

これらの汚れの除去には塩素系または酸素系漂白剤を汚れ除去主成分とする組成物の漂白作用あるいは発泡作用が利用されている。

浴室の天井、タイル目地、プラスチックの壁や台所の三角コーナーなどの黒ズミ汚れはCladosporium属等のカビの生産する色素が原因であり、また、水洗便器を長期間継続使用すると、便器の内面と溜水面、特に水封部に着色した汚れの堆積が生ずるが、この汚れは主としてリン酸カルシウム、鉄酸化物等の無機物、粗蛋白や胆汁分解物等の有機排泄物、微生物或いはその代謝物等である。

これら硬質表面の汚れはクレンザーや界面活性剤だけでは落とすことが難しい為、現在は次亜塩素酸ソーダなどの塩素系漂白剤を使用した液状又はスプレー状の漂白剤組成物が使用されている。

しかしながら、次亜塩素酸ソーダを使用した硬質表面用漂白剤は、性能は優れているが目や皮膚に対する危険性が大きく、特にスプレー状のものは天井等のカビには不向きである。更に、特有

の塩素系の臭いが強く、狭い浴室、トイレなどで使用するには抵抗がある上、誤って酸性の洗剤と併用したりすると有毒ガスを発生するという問題がある。

近年、このような危険性のない酸素系漂白剤を用いた硬質表面用漂白剤が検討されている。例えば、特開昭60-1299号公報にはペルオキシ硫酸水素塩と無機過酸化物を含有するカビ取り剤に適した漂白剤が、特開昭62-4794号公報には過酸化水素又は過炭酸ソーダと漂白活性化剤とペルオキシ二硫酸塩を併用したカビ取り剤組成物が、特開昭62-100598号公報には過酸化物とコロイダルシリカを含有するカビ取り剤組成物が、特開昭61-197697号公報、特開昭62-133964号公報等には酸素系漂白剤を用いたトイレ用漂白剤が開示されている。また、台所、風呂場等の排水管、風呂釜等の配管内には蛋白質、脂肪、スライム、スケール等、トイレに類似する汚れが付着するが、これらの汚れの除去にも酸素系漂白剤が使われている（特開昭56-78695号公報、特開昭61-166899号公報等）。

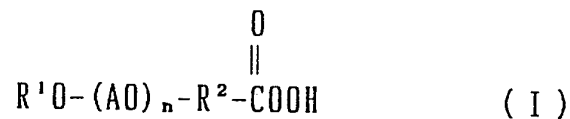
酸素系漂白剤は塩素系漂白剤に比べ漂白力が弱いという欠点がある。酸素系漂白剤の漂白力を高める漂白活性化剤としては、テトラアセチルジアミン、テトラアセチルグリコールウリル、ペンタエリスリトールテトラアセテートなどが特に優れている。しかしながら、これらの漂白活性化剤は漂白活性種として過酢酸を生成するので、刺激臭が強く硬表面用漂白剤としての実用化は難しい。

〔発明の開示〕

酸素系漂白剤を使用した硬表面用漂白剤における漂白活性種としては、漂白力が高いこと、漂白力が少なくとも30分程度は持続すること、及び悪臭、刺激臭がないことなどの条件を要する。本発明者らは、これらの条件を満たす漂白活性種について鋭意研究の結果、特定の有機過酸が刺激臭がなく、しかも優れた漂白効果を示すことを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

- (a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物、及び
- (b) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と反応して下記一般式 (I)



〔式中、R¹は炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を示し、n個のAは同一又は異なって、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基を示し、nは0～100の数を示す。〕

で表される有機過酸を生成する有機過酸前駆体を含有する漂白剤組成物を提供する。

R¹, R²はメトキシ基、エトキシ基などの置換基を有してもよい。

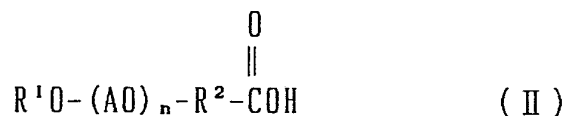
R¹が炭素数1～4、R²が炭素数1～3のアルキレン基又はフェニレン基、Aが炭素数2～3、nが0～20、特に1～5の有機過酸前駆体が特に好ましい。

水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物としては、過炭酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、尿素・過酸化水素付加物、4 Na₂SO₄・2 H₂O₂・NaCl、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物、過ケイ酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が例示される。この中でも特に過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物が好ましい。

本発明の漂白剤組成物には、一般式(I)で表される有機過酸をそのままの形で使用することができる。しかしながら、有機過酸の貯蔵安定性を考慮すると、使用時に前記有機過酸を生成せしめるようにした方がよい。即ち、過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と、過酸化水素と反応して前記有機過酸を生成する有機過酸前駆体(漂白活性化剤)を併用するのが好ましい。

上記有機過酸(I)を生成する有機過酸前駆体としては、以下のものが例示できる。

(1) 下記一般式(II)

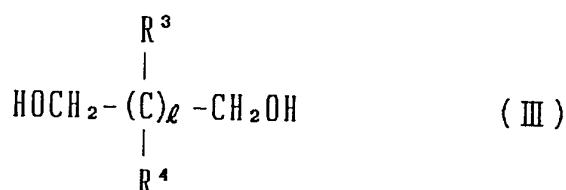


[式中、 R^1, R^2, A 及び n は前記と同じ意味を示す。]

で表される有機酸の酸無水物。

有機酸(II)としては、メトキシ酢酸、2-メトキシプロピオン酸、p-メトキシ安息香酸、エトキシ酢酸、2-エトキシプロピオン酸、p-エトキシ安息香酸、プロポキシ酢酸、2-プロポキシプロピオン酸、p-プロポキシ安息香酸、ブトキシ酢酸、2-ブトキシプロピオン酸、p-ブトキシ安息香酸、2-メトキシエトキシ酢酸、2-メトキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-メトキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-エトキシエトキシ酢酸、2-(2-エトキシエトキシ)プロピオン酸、p-(2-エトキシエトキシ)安息香酸、2-エトキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-エトキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-プロポキシエトキシ酢酸、2-プロポキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-プロポキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-ブトキシエトキシ酢酸、2-ブトキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-ブトキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ酢酸、2-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)エトキシ酢酸、2-(2-メトキシ-2-メチルエトキシ)エトキシ酢酸、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ酢酸等が挙げられる。

(2) 有機酸(II)と下記一般式(III)

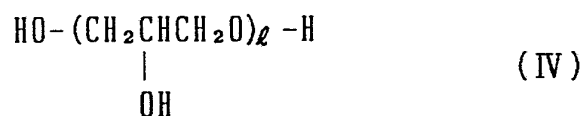


〔式中、 R^3 及び R^4 は同一又は異なって、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシ基又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基を示し、 l は1～10の数を示す。〕

で表されるアルコールとのエステル。

アルコール(Ⅲ)としては、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等のアルキレングリコール類が挙げられる。

(3) 有機酸(Ⅱ)と下記一般式(Ⅳ)

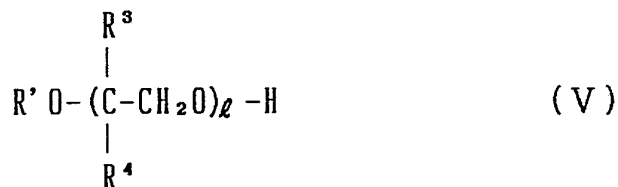


〔式中、 l は前記と同じ意味を示す。〕

で表されるアルコールとのエステル。

アルコール(Ⅳ)としては、グリセリン及びジグリセリン、トリグリセリン等のポリグリセリン類が挙げられる。

(4) 有機酸(Ⅱ)と下記一般式(Ⅴ)



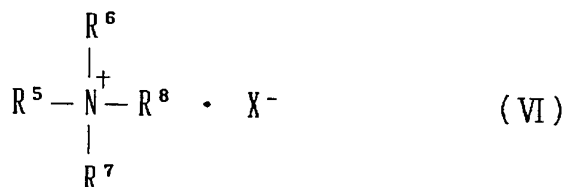
〔式中、 R' は水素又は炭素数1～5のアルキル基、 R^3 、 R^4 及び l は前記と同じ意味を示す。〕

で表されるアルコールとのエステル。

アルコール(Ⅴ)としては、エチレングリコール及びジエチ

レングリコール、トリエチレングリコール等のポリエチレングリコール類、及びエチルカルビトールが挙げられる。

(5) 有機酸 (II) と下記一般式 (VI)



[式中、 R^5, R^6, R^7 及び R^8 は同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1~22のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基を示し、少なくとも1つは炭素数1~3のヒドロキシアルキル基であり、 X はハロゲン原子を示す。]

で表されるアルコールとのエステル。

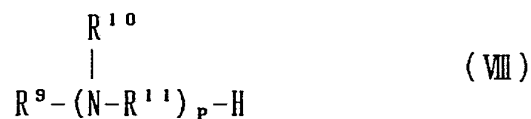
アルコール (VI) としては、 N, N, N -トリメチル- N -ヒドロキシメチルアンモニウムクロリド、 N, N, N -トリメチル- N -ヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、 N -オレイル- N, N -ジメチル- N -ヒドロキシメチルアンモニウムブロミド等のヒドロキシアルキルアンモニウム類が挙げられる。

(6) 有機酸 (II) と環状アルコール又は環状ポリヒドロキシアルコールとのエステル。

環状アルコール又は環状ポリヒドロキシアルコールとしては、3,9-ビス(1-ヒドロキシメチル-1-メチルプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス(1-エチル-1-ヒドロキシメチルプロピル)-2,4,8,10-

テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン等のスピログリコール類；
ソルビタン；グルコース、マルトース、ラクトース、シュクロ
ース、セルビオース、フラクトース、ガラクトース等の糖類；
炭素数 1～18のアルキル基が置換した糖類などが挙げられる。

(7) 有機酸 (II) と下記一般式 (VIII)



[式中、 R^9 及び R^{10} は同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数 1～22のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数 1～3のヒドロキシアルキル基を示すか、互いに結合して飽和又は不飽和の環を形成してもよい。但し、 R^9 及び p 個の R^{10} のうち少なくとも 1個は水素原子を示す。 R^{11} は炭素数 1～3のアルキレン基又は炭素数 1～3のオキシアルキレン基を示し、 p は 1～3の数を示す。]

で表されるアミンとの酸アミド。

アミン (VIII) としては、エチルアミン、イソプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オレイルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペリジン、モルホリン、ピロール、イミダゾール等が挙げられる。

(8) その他、有機酸 (II) と 1,3-ジヒドロキシアセトン或いは N -ヒドロキシコハク酸イミドとのエステル、有機酸 (II) と

ピログルタミン酸との酸アミドなどが挙げられる。

これらの有機過酸前駆体のうち、特に有機酸(Ⅱ)とエチレングリコール、ジエチレングリコールもしくはグリセリンとのエステル又はエチレンジアミンとの酸アミドが好ましい。

有機過酸前駆体は保存中にわずかな水分、空気(酸素)、微量金属の存在及び光の影響により分解が起こりやすいが、有機過酸前駆体中に少量の酸化防止剤を添加することにより、安定性を向上することができる。

酸化防止剤としては従来公知のものはいずれも使用できるが、好ましいものとして 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン等のフェノール系酸化防止剤；N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェニル-4-ピペリジニルカーボネート等のアミン系酸化防止剤；ジドデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤；トリス(イソデシル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト等のリン系酸化防止剤；L-アスコルビン酸及びそのナトリウム塩、DL- α -トコフェロール等の天然酸化防止剤が挙げられ、単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのうち、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン及びDL- α -トコフェロールが特に好ましい。

これらの酸化防止剤は、本発明の漂白剤用組成物中に、有機過

酸前駆体の0.01～1.0重量%、特に0.05～0.5重量%の割合で配合するのが好ましい。

過酸化水素又は過酸化物は、使用時の混合物中に0.5～98重量%、特に1～50重量%配合し、有効酸素濃度が0.1～3重量%、特に0.2～2重量%となるようにするのが好ましい。また、有機過酸前駆体は、使用時の混合物中に0.1～50重量%、特に0.5～30重量%配合するのが好ましい。

本発明の漂白剤組成物は、効果をより高めるには、pHを5～13、特に6～10.5に調整するのが好ましく、この目的で緩衝剤を配合することができる。緩衝剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化アンモニウム、モノ、ジ、トリエタノール等のアミン誘導体；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩；ケイ酸アンモニウム等のケイ酸塩などが挙げられる。また、更に必要に応じて硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム等のアルカリ金属硫酸塩；硫酸アンモニウム塩；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸リチウム等のアルカリ金属重炭酸塩；重炭酸アンモニウムなどを性能向上のため使用することもできる。これらは、漂白剤組成物中に0～30重量%配合するのが好ましい。

また、本発明の漂白剤組成物には、漂白活性種の汚れへの浸透を助長する目的で、界面活性剤を配合するのが好ましい。界面活性剤としては、アルキルグリコシド、ポリオキシエチレンアルキ

ルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー（プルロニック）、脂肪酸モノグリセライド、アミノオキサイド等の非イオン界面活性剤；石鹼、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸モノエステル等の陰イオン界面活性剤；モノ又はジアルキルアミン及びそのポリオキシエチレン付加物；モノ又はジ長鎖アルキル第四級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤；カルボベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤などが挙げられる。これらは、漂白剤組成物中に 0.1～5 重量%配合するのが好ましい。

本発明の漂白剤組成物中には、更に必要に応じて、メタノール、エタノール、プロパノールの如き 1 価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ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の如き 2 価アルコール；グリセリンの如き 3 価アルコール等が挙げられる。更には、ジエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルの如き 2 価， 3 価アルコールの低級 1 価アルコールとのモノ又はジエーテル等の水溶性

溶剤；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、アルケニルコハク酸ナトリウム、尿酸等の可溶化剤；浸透剤；粘土等の懸濁化剤；天然，合成高分子増粘剤；研磨剤；顔料；染料；香料などを本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物	0.5～98%
有機過酸化前駆体	0.1～50%
緩衝剤	0～30%
界面活性剤	0～5%
水溶性溶剤	0～50%
可溶化剤	0～10%
増粘剤、懸濁化剤	0～5%
研磨剤	0～20%
顔料、染料、香料など	適量

本発明の漂白剤組成物の使用形態としては、一剤型にして使用することもできるが、過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と有機過酸化前駆体を別々に分包しておき、使用直前に両者を混合し（必要により水を添加し）、溶液、スラリーあるいはペースト状にして、直ちに対象面に散布あるいは噴霧する形態が貯蔵安定性上の懸念がないので望ましい。使用時の有効酸素濃度は一般に0.1～3%、好ましくは0.2～1%に調整される。

過酸化物及び有機過酸前駆体が固体である場合水に溶解するのに手間がかかり、一般家庭では使いにくい。

使い勝手のよい、特にカビ取り剤としての使用に適した硬表面用漂白剤組成物の組成

(a) 過酸化水素 1～6重量%、好ましくは1～4重量%

(b) 常温で液体の前記有機過酸前駆体
2～20重量%、好ましくは5～15重量%

(c) 水溶性溶剤 1～50重量%、好ましくは1～30重量%

(d) 水 残部

を含有してなり、且つpHが8～11.5、好ましくは9～10.5の範囲にある。

前記組成物は使用直前に調製される。貯蔵安定性上一緒にしても問題のない成分は予め混合して液体としておく方が実使用上都合がよい。例えば過酸化水素水溶液、液体漂白活性化剤及び水溶性溶剤含有アルカリ水溶液をそれぞれ分包でき、使用直前に1操作で混合することができるタイプのスプレー容器を使用すれば従来の次亜塩素酸液体漂白剤スプレーと比べて使い勝手は何の遜色もない。その他の任意成分も貯蔵安定性、効果の低下を生じない系に予め添加しておけばよい。

なお、前記組成物の組成及びpHは混合された使用直前の混合物の組成及びpHであり、水溶性溶剤(c)は漂白力を高めるとともに、本発明組成物をスプレー形態で使用する際に必要な泡を安定化する作用がある。

本発明によれば、刺激臭がなく、しかも持続性のある、優れた漂白力を示す硬質表面用漂白剤組成物を得ることができるため、従来の硬質表面用漂白剤組成物が実用化に際して有していた問題点を解決することができる。

[実施例]

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<漂白力測定方法>

モデルカビプレート[®]を水平に置き、カビ取り剤組成物水溶液を40 μ l滴下し、30分放置後、水洗、風乾した後、日本電気工業株式会社製測色計1001DPを用いて明度（L値）を測定した。

モデルカビプレート

クラドスポリウム・ヘルバルム(Cladosporium herbarum)を接種し、30℃、14日間培養したプラスチック板(ABS樹脂製)をモデルカビプレートとした。(プラスチック板のL値92.4、モデルカビプレートのL値60~70)

評価

L値が高い程カビ漂白力は高い。測定したL値を次の如く表示する。

L値	
90以上	○
86~89	⊙
81~85	△
80以下	×

<匂い>

カビ取り剤組成物水溶液の匂いをパネラー10人により官能評価した。

○：刺激臭又は悪臭がしない

×：刺激臭又は悪臭がする

実施例 1

過酸化水素3%、炭酸カリ15%、下記酸無水物10%を含有するカビ取り剤組成物水溶液（有効酸素濃度約0.5%）を調整し、漂白力及び匂いの試験に供した。この結果を表1に示す。

表 1

酸無水物	漂白力	匂い
無水メトキシ酢酸	○	○
無水エトキシ酢酸	○	○
無水メトキシ プロピオン酸	○	○
無水アニス酸	○	○

実施例 2

過炭酸ナトリウム10%、下記エステル又はアミド10%を含有するカビ取り剤組成物水溶液（有効酸素濃度約1.35%）を調整し、漂白力及び匂いの試験に供した。この結果を表2に示す。

表 2

	ア ク チ ベ ー タ	漂白力	匂 い
本 発 明	メトキシ酢酸塩化コリン エステル	○	○
	モノメトキシ酢酸グリセロー ルエステル	○	○
	ジメトキシ酢酸グリコール エステル	○	○
	モノメトキシ酢酸グリコール エステル	○	○
	エトキシ酢酸ヒドロキシ コハク酸イミドエステル	○	○
	エトキシ酢酸-DL-ピログ ルタミン酸アミド	○	○
	アニス酸塩化コリンエステル	○	○
比 較	テトラアセチルエチレン ジアミン	○	×
	グルコースペンタアセテート	⊕	×
	塩化アセチルコリン	⊕	×

実 施 例 3

過酸化水素 3%、炭酸カリ 15%、表 3 に示す各種酸無水物 10% を含有するカビ取り剤組成物水溶液（有効酸素濃度約 0.5%）を調製し、漂白力及び匂いの試験に供した。この結果を表 3 に示す。

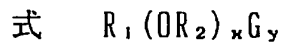
表 3

酸 無 水 物	漂白力 (L 値)	匂い
無水 3,6-ジオキサーヘプタン酸	89	○
無水 3,6,9-トリオキサーデカン酸	89	○
無水ブトキシ酢酸	89	○

実 施 例 4

過炭酸ナトリウム10%、表4に示すエステル10%及びアルキルグリコシド2%を含有するカビ取り剤組成物水溶液（有効酸素濃度約1.35%）を調製し、漂白力及び匂いの試験に供した。この結果を表4に示す。

尚、アルキルグリコシドとしては、



($R_1=C_{10}$ 、 $x=0$ 、 $y=1.35$ 、 G :グルコース残基)

で表されるものを使用した。

表 4

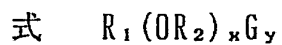
エ ス テ ル	漂白力 (L 値)	匂い
3,6-ジオキサーヘプタン酸とエチレングリコールのジエステル	92	○
3,6,9-トリオキサーデカン酸とエチレングリコールのジエステル	92	○
ブトキシ酢酸とグリセリンのジエステル	92	
テトラアセチルエチレンジアミン*	90	×

注) *比較品

実施例 5

過炭酸ナトリウム10%、表5に示すエステル10%及びアルキルグリコシド2%を含有するカビ取り剤組成物水溶液（有効酸素濃度約1.35%）を調製し、漂白力及び匂いの試験に供した。この結果を表5に示す。

尚、アルキルグリコシドとしては、



($R_1=C_{10}$ 、 $x=0$ 、 $y=1.35$ 、 G :グルコース残基)

で表されるものを使用した。

表 5

	エステル				多価アルコール	評価	
	R ₁	AO	n	R ₂		漂白力	匂い
本 発 明 品	CH ₃	—	—	C ₃ H ₆	グリセロール (ジエステル)	92	○
	"	—	—	C ₆ H ₁₂	グリセロール (ジエステル)	92	○
	"	—	—	C ₇ H ₁₄	ソルビトール (モノエステル)	92	○
	C ₅ H ₁₁	PO* ²	3	"	プロピレン グリコール (ジエステル)	92	○
	C ₂ H ₅	EO* ¹	3	C ₂ H ₄	ペンタ エリスリトール (モノエステル)	92	○
	"	"	2	C ₆ H ₁₂	グルコース (モノエステル)	92	○
比 較 品	テトラアセチルエチレンジアミン					90	×
	テトラアセチルグリコールウリル					88	×
	ペンタエリスリトールテトラアセテート					86	×

注) *1 EO: オキシエチレン基

*2 PO: オキシプロピレン基

実施例 6

表 6 に示す配合組成のトイレ用漂白剤組成物を調製し、以下に示す方法で漂白力及び匂いの評価を行なった。

尚、有機過酸前駆体は表 7 に示すものを用いた。

表 6
〔漂白剤配合組成〕

過炭酸ソーダ(PC)	10% (有効酸素1.35%)
有機過酸前駆体 (表7)	PCの有効酸素と等モル量
ラウリルジグリコシド	2%
イオン交換水	バランス

< 漂白力測定方法 >

男子小使用トイレを使用後に水を流さずに14日間使用した。

表6に示す組成の漂白剤組成物5mlをトイレの汚れに振り掛けて15分間放置後、水洗し、漂白効果を視覚判定した。この時の判定基準は以下の通り。

- 4…汚れが非常によく落ちている
- 3…汚れがかなり落ちている
- 2…汚れが少し落ちている
- 1…汚れが全く落ちていない

尚、表7中の点数は判定人10人の平均値を示す。

< 匂い >

トイレ用漂白剤組成物の匂いをパネラー10人により官能評価した。

- …刺激臭又は悪臭がしない
- ×…刺激臭又は悪臭がする

これらの結果を表7に示した。

表 7

No.	有機過酸前駆体	判定点数	匂い
本 発 明 品	1 メトキシ酢酸エチレンジグリコールジエステル	3.9	○
	2 エトキシ酢酸グリセロールモノエステル	3.8	○
	3 3,6-ジオキサヘプタジエチレンジグリコールジエステル	3.6	○
	4 3,6,9-トリオキサデカン酸グルコースペンタエステル	3.6	○
	5 3,6-ジオキサオクタジエチレンジグリコールジエステル	3.9	○
	6 3,6,9-トリオキサウンデカン酸エチレンジグリコールモノエステル	3.8	○
	7 アニス酸塩化コリンエステル	3.7	○
	8 エトキシ酢酸ヒドロキシコハク酸イミドエステル	3.6	○
	9 エトキシ酢酸-D,L-ピログルタミン酸アミド	3.6	○
	10 無水メトキシプロピオン酸	3.5	○
比 較 品	11 ブトキシ酢酸グリセリンジエステル	3.9	○
	12 テトラアセチルエチレンジアミン	3.0	×
	13 グルコースペンタアセテート	3.0	×
	14 ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ソーダ	1.2	○
	15 5%次亜塩素酸ソーダ溶液	3.9	×

実施例 7

モデル的に作った排水管汚れ、すなわち 100° DHの硬水10kgに、粉石鹼 100g、大豆油50g、なたね油50g及び流動パラフィン100gを添加してよく混合したものを、循環ポンプを用いて内径1.2cmの透明な塩化ビニールホース中を循環させた。

5～6時間循環させると、塩化ビニールホース内壁全面にモデル污垢が堆積してくる。この汚れは、もはや水洗いだけでは殆ど除くことができない。

30cmの長さに切った上記ホースの一方の口をゴム栓で封じ、もう一方の口から下記組成の漂白剤3gを入れ、ホース上部まで水を注ぎ試験管立てに立てておく。

一定時間後にモデル污垢の除去具合をみた。

その結果を表8に示す。

漂白剤 1 (本発明品)

過炭酸ソーダ	45%
3,6 - ジオキサヘプタン酸 ジエチレングリコールジエステル	45%
ポリオキシエチレン (付加モル数6) ラウリルエーテル	5%
炭酸ソーダ	5%

漂白剤 2 (比較品)

過炭酸ソーダ	75%
ポリオキシエチレン (付加モル数6) ラウリルエーテル	5%
炭酸ソーダ	20%

表 8

	30分後	1時間後	2時間後	4時間後
漂白剤 1	○	○	◎	—
漂白剤 2	×	△	○	◎

尚、表中

◎：内壁面積の95%以上除去された

○：内壁面積の50～95%除去された

△：内壁面積の20～50%除去された

×：内壁面積の20%以下除去された

を意味する。

実施例 8

以下に示す組成のカビ取り剤を調製し、実施例1と同様にしてカビ取り試験を行い、カビプレート表面を肉眼観察した。試験結果を表9に示す。

*カビ取り剤組成

過酸化水素	3重量%
モノメトキシ酢酸グリセロールエステル	10
炭酸カリ	15
エチルアルコール	表9に示す量
水	バランス
	pH10.5

表 9

エチルアルコール配合量	評価結果
3 重量%	◎
15 重量%	◎
30 重量%	○
45 重量%	○

この時の評価基準は以下の通りである。

◎：カビ全体が漂白されている

○：少し漂白されない部分が残っている

実施例 9

- | | | |
|---|---------------------------------------|-------|
| ① | 5%過酸化水素水溶液 | 45重量% |
| ② | 3,6-ジオキサヘプタン酸
とエチレングリコールの
ジエステル | 10重量% |
| ③ | 炭酸カリ | 40重量% |
| | エチレングリコール | 5重量% |
| | モノメチルエーテル | |
| | アルキルグリコシド | 4重量% |
| | | 45重量% |
- } 含有水溶液

トリガ容器に上記①～③の溶液を入れた分包容器を取付け、使用直前に混合し（pH10.5）、カビ発生の著しい浴室のタイル壁の目地部分にスプレーし、1時間放置後、水洗した結果、カビはほぼ完全に除去された。

実施例 10

表10に示す組成の漂白剤用組成物を調製し、50℃にて5、20又は60日間保存した後、漂白剤用組成物10重量%、過酸化水素3重量%及び炭酸カリ15重量%を含有する漂白剤水溶液（有効酸素濃度約0.5%）を調製し、実施例1記載の方法と同様にしてカビ漂白力及び匂いの試験に供した。この結果を表10に示す。

表 10

	漂白剤用組成物		5日保存		20日保存		60日保存	
	前駆体	酸化防止剤	L値	匂い	L値	匂い	L値	匂い
本発明品1	EA-EG *1	BHT *6 200pm	92	○	92	○	92	○
本発明品2	EEA-EG *2	" 500pm	92	○	92	○	92	○
本発明品3	BA-GLY *3	" 800pm	91	○	91	○	91	○
本発明品4	EEA(AN) *4	" 1000pm	90	○	90	○	90	○
比較品1	EEA-EG *2	未添加	90	○	88	○	86	○
比較品2	EA-TEG *5	未添加	90	○	87	○	84	×

*1：2-エトキシ酢酸とエチレングリコールのジエステル

*2：2-エトキシエトキシ酢酸とエチレングリコールのジエステル

*3：プトキシ酢酸とグリセリンのトリエステル

*4：2-エトキシエトキシ酢酸の酸無水物

*5：エトキシ酢酸とトリエチレングリコールのジエステル

*6：3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン

実施例 11

表 11 に示す組成の漂白剤用組成物を調製し、50℃にて20日間保存した後、漂白剤用組成物10重量%、過酸化水素3重量%及び炭酸カリ15重量%を含有する漂白剤水溶液（有効酸素濃度約0.5%）を調製し、実施例1と同様にしてカビ漂白力及び匂いの試験に供した。この結果を表11に示す。

表 11

	漂白剤用組成物		酸化防止剤添加量 (ppm)					
			100		1000		3000	
	前駆体	酸化防止剤	L値	匂い	L値	匂い	L値	匂い
本発明品5	EBA-EG *1	BHT *5	92	○	92	○	92	○
本発明品6	EBA-EG *1	トコフェロール	92	○	92	○	92	○
本発明品7	BA-GLY *2	BHT *5	91	○	91	○	91	○
本発明品8	EBA(AN) *3	BHT *5	90	○	90	○	90	○
比較品3	TAED *4	BHT *5	91	×	91	×	91	×

*1：2-エトキシエトキシ酢酸とエチレングリコールのジエステル

*2：ブトキシ酢酸とグリセリンのトリエステル

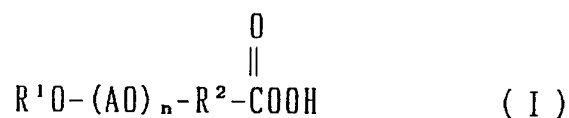
*3：2-エトキシエトキシ酢酸の酸無水物

*4：テトラアセチルエチレンジアミン

*5：3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキソトルエン

請求の範囲

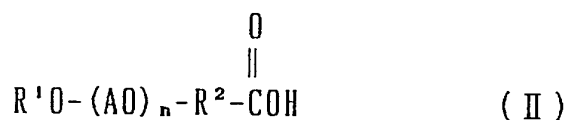
1. (a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物、及び
- (b) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と反応して下記一般式 (I)



[式中、R¹は炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を示し、n個のAは同一又は異なって、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基を示し、nは0～100の数を示す。]

で表される有機過酸を生成する有機過酸前駆体
を含有する漂白剤組成物。

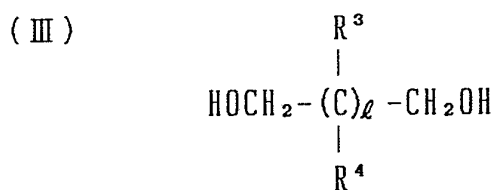
2. 有機過酸前駆体が、
- (1) 下記一般式 (II)



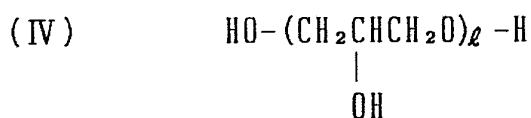
[式中、R¹, R², A及びnは前記と同じ意味を示す。]

で表される有機酸の酸無水物、又は

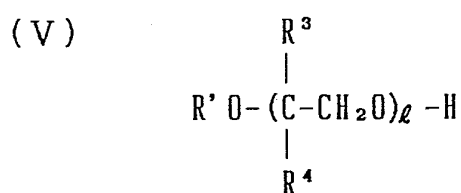
- (2) 一般式 (II) の有機酸と下記化合物 (III) ～ (VIII) とのエステル又は酸アミド



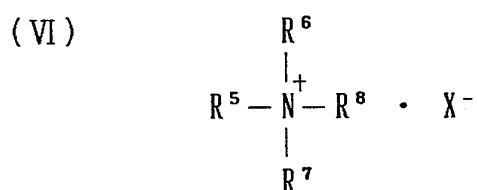
[式中、 R^3 及び R^4 は同一又は異なって、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシ基又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基を示し、 ℓ は1～10の数を示す。]



[式中、 ℓ は前記と同じ意味を示す。]

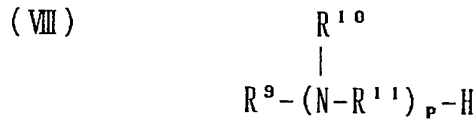


[式中、 R^7 は水素又は炭素数1～5のアルキル基、 R^3 、 R^4 及び ℓ は前記と同じ意味を示す。]



[式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～22のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基を示し、少なくとも1つは炭素数1～3のヒドロキシアルキル基であり、 X はハロゲン原子を示す。]

(VII) 環状アルコール又は環状ポリヒドロキシアルコール



[式中、 R^9 及び R^{10} は同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～22のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基を示すか、互いに結合して飽和又は不飽和の環を形成してもよい。但し、 R^9 及び p 個の R^{10} のうち少なくとも1個は水素原子を示す。 R^{11} は炭素数1～3のアルキレン基又は炭素数1～3のオキシアルキレン基を示し、 p は1～3の数を示す。]

である請求項1記載の漂白剤組成物。

3. 有機過酸前駆体が、一般式(II)で表される有機酸とエチレングリコール、ジエチレングリコールもしくはグリセリンとのエステル又はエチレンジアミンとの酸アミドである請求項2記載の漂白剤組成物。
4. 有機過酸前駆体が、 R^1 が炭素数1～4のアルキル基、 R^2 が炭素数1～3のアルキレン基又はフェニレン基、 A が炭素数2～3のアルキレン基、 n が0～20である請求項1記載の漂白剤組成物。
5. 過酸化水素又は過酸化物が0.5～98%、有機過酸前駆体が0.1～50%である請求項1記載の漂白剤組成物。
6. 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物を含有する第1剤及び請求項1記載の有機過酸前駆体を含有する第2剤よりなる漂白剤組成物。

7. 第2剤が酸化防止剤を含有する請求項6記載の漂白剤組成物。
8. 酸化防止剤が、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、DL- α -トコフェロール及び2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンから選ばれるものである請求項7記載の漂白剤組成物。
9. 酸化防止剤が、有機過酸前駆体の0.01~1.0重量%配合されている請求項7記載の漂白剤組成物。
10. 緩衝剤を含む請求項1記載の漂白剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00943

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl ⁵	C11D7/54			
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C11D7/00-7/60, 3/00-3/60			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
Y	US, A, 4,606,838 (The Procter & Gamble Company), 19 August 1986 (19. 08. 86), & EP, A1, 195,597 & DE, A1, 3,666,706	1 - 7		
Y	DE, A1, 3,543,500 (Schülke & Mayr GmbH), 11 June 1987 (11. 06. 87)	1 - 7		
Y	JP, A, 62-230897 (The Clorox Co.), 9 October 1987 (09. 10. 87), & EP, A1, 241,137 & AU, A, 87-68033 & US, A, 4,772,290 & CA, A, 1,269,208	1 - 7		
Y	JP, A, 63-139999 (The Clorox Co.), 11 June 1988 (11. 06. 88), & EP, A1, 267,046 & AU, A, 87-80449	1 - 7		
A	US, A, 4,606,838 (The Procter & Gamble Company), 19 August 1986 (19. 08. 86), & EP, A1, 195,597 & DE, A1, 3,666,706	8 - 10		
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
October 3, 1990 (03. 10. 90)	October 22, 1990 (22. 10. 90)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	DE, A1, 3,543,500 (Schülke & Mayr GmbH), 11 June 1987 (11. 06. 87)	8 - 10
A	JP, A, 62-230897 (The Clorox Co.), 9 October 1987 (09. 10. 87), & EP, A1, 241,137 & AU, A, 87-68033 & US, A, 4,772,290 & CA, A, 1,269,208	8 - 10
A	JP, A, 63-139999 (The Clorox Co.), 11 June 1988 (11. 06. 88), & EP, A1, 267,046 & AU, A, 87-80449	8 - 10
A	JP, B1, 44-9456 (FMC Corp.), 1 May 1969 (01. 05. 69)	1 - 10

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claim numbers because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	JP, A1, 61-81499 (The Procter & Gamble Co.), 25 April 1986 (25. 04. 86), & JP, A1, 61-81498 & EP, A1, 166,571 & AU, A, 85-43886 & AU, A, 85-43887 & US, A, 4,634,551 & US, A, 4,681,592 & ES, A, 87-3514 & ES, A, 87-7762 & ES, A, 87-7926 & ES, A, 1623 & CA, A, 1,254,581 & CA, A, 1,264,327	1 - 10
---	---	--------

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers ... , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers ... , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claim numbers ... , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ C11D7/54		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C11D7/00-7/60.3/00-3/60	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリ ※	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	請求の範囲の番号
Y	US. A. 4,606,838 (The Procter & Gamble Company), 19. 8月. 1986 (19. 08. 86), &EP. A1. 195,597 & DE. A1. 3.666,706	1-7
Y	DE. A1. 3,543,500 (Schülke & Mayr GmbH), 11. 6月. 1987 (11. 06. 87)	1-7
Y	JP. A. 62-230897 (ザ・クロロックス・カンパニー), 9. 10月. 1987 (09. 10. 87), &EP. A1. 241,137 & AU. A. 87-68033 &US. A. 4,772,290 & CA. A. 1,269,208	1-7
Y	JP. A. 63-139999 (ザ・クロロックス・カンパニー), 11. 6月. 1988 (11. 06. 88), &EP. A1. 267,046 & AU. A. 87-80449	1-7
※ 引用文献のカテゴリ 「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」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
03. 10. 90	22.10.90	
国際調査機関	権限のある職員	4 8 8 2 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	平 山 孝 二 ⊕

第2ページから続く情報

(III欄の続き)		
A	US . A . 4,606,838 (The Procter & Gamble Company) , 19 . 8月 . 1986 (19 . 08 . 86) , &EP . A1 . 195,597 &DE . A1 . 3,666,706	8-10
A	DE . A1 . 3,543,500 (Schulke & Mayr GmbH) . 11 . 6月 . 1987 (11 . 06 . 87)	8-10
A	JP . A . 62-230897 (ザ・クロツクス・カンパニー) . 9 . 10月 . 1987 (09 . 10 . 87) .	8-10

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ	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	請求の範囲の番号
	<p>&EP.A1.241,137&AU.A.87-68033 &US.A.4,772,290&CA.A.1,269,208</p>	
A	<p>JP.A.63-139999 (ザ・クロロックス・カンパニー), 11. 6月. 1988 (11. 06. 88), &EP.A1.267,046&AU.A.87-80449</p>	8-10
A	<p>JP.B1.44-9456 (エフ・エム・シー・コーポレーション), 1. 5月. 1969 (01. 05. 69)</p>	1-10
A	<p>JP.A1.61-81499 (ザ・プロクター・エンド・ギャン ブル・カンパニー), 25. 4月. 1986 (25. 04. 86), &JP.A1.61-81498&EP.A1.166,571 &AU.A.85-43886&AU.A.85-43887 &US.A.4,634,551&US.A.4,681,592 &ES.A.87-3514&ES.A.87-7762 &ES.A.87-7926&ES.A.1623 &CA.A.1,254,581&CA.A.1,264,327</p>	1-10