

明 細 書

発明の名称：液体洗浄剤

技術分野

[0001] 本発明は、液体洗浄剤に関する。

本願は、2016年9月23日に、日本に出願された特願2016-185006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] 近年、洗濯機の大容量化等に伴い、衣類等（被洗物）のつめこみ洗いの頻度が高くなっている。つめこみ洗いでは洗濯液に対する被洗物の割合が高いため、洗濯液中の汚れ濃度が高まる傾向にある。そのため、洗浄中に除去された汚れが、再度、被洗物に付着するという再汚染が生じやすい。

そこで、洗浄剤の再汚染防止性を改善するために、アニオン界面活性剤を配合した液体洗浄剤が提案されている（例えば、特許文献1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-84432号公報

特許文献2：特開2015-193859号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、落ちにくい皮脂汚れなどが被洗物に付着した場合、被洗物の汚れ部位に液体洗浄剤を直接塗布して使用することがある。

しかしながら、液体洗浄剤中のアニオン界面活性剤の割合を増やすと、ミネラルオイル、機械油、マジック、インク等の頑固な汚れに対する塗布洗浄力が低下することがあった。

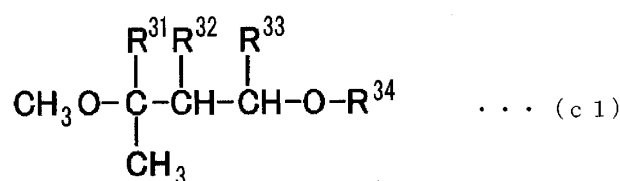
[0005] 本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、再汚染防止性に優れ、かつ塗布洗浄性も良好な液体洗浄剤の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下の態様を有する。

[1] (A) 成分：ノニオン界面活性剤と、(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、(C) 成分：下記一般式（c 1）で表される有機溶剤と、を含有し、(B) 成分の含有量が50質量%未満であり、(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。

[0007] [化1]

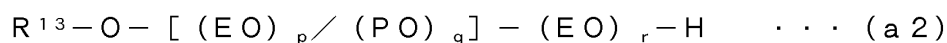


[0008] 式（c 1）中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^{34} は、水素原子又はアセチル基である。

[0009] [2] 前記（C）成分が3-メトキシ-3-メチルブタノールである、[1]に記載の液体洗浄剤。

[3] 前記（A）成分は2種以上のノニオン界面活性剤を含み、前記2種以上のノニオン界面活性剤のうちの少なくとも1種が、第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体又は分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体である、[1]又は[2]に記載の液体洗浄剤。

[4] 前記第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体が、下記一般式（a 2）で表される化合物である、[3]に記載の液体洗浄剤。



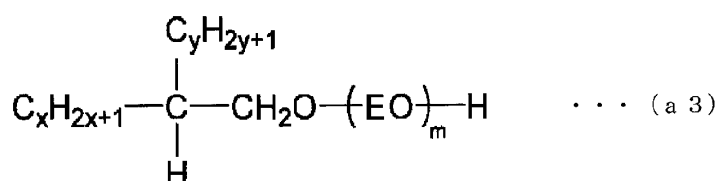
（式（a 2）中、 R^{13} は第2級アルコールに由来する炭素数6～22の炭化水素基であり、EOはオキシエチレン基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、pはEOの平均繰返し数を表し、3～20の数であり、qはPOの平均繰返し数を表し、0～6の数であり、rはEOの平均繰返し数を表し、0～20の数である。）

[5] 前記第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量が、1

～30質量%である、[3]又は[4]に記載の液体洗浄剤。

[6] 前記分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体が、下記一般式(a3)で表される化合物である、[3]に記載の液体洗浄剤。

[0010] [化2]



[0011] 式(a3)中、EOはオキシエチレン基を表し、mはEOの平均繰り返し数を表し、3～10の数であり、x及びyはそれぞれ1～7の数である。

[0012] [7] 前記分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量が、1～30質量%である、[3]又は[6]に記載の液体洗浄剤。

[8] 前記(B)成分が、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩、及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩からなる群より選ばれる1種以上を含む、[1]～[7]のいずれか1つに記載の液体洗浄剤。

[9] 前記(B)成分が、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩(b1)と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩(b2)とを含み、(b2)/(b1)で表される質量比が0.1～9である、[8]に記載の液体洗浄剤。

[10] 前記(A)成分の含有量が10～80質量%である、[1]～[9]のいずれか1つに記載の液体洗浄剤。

[11] 前記(C)成分の含有量が1～30質量%である、[1]～[10]のいずれか1つに記載の液体洗浄剤。

[12] 前記(A)成分と(B)成分の含有量の合計が、15～80質量%である、[1]～[11]のいずれか1つに記載の液体洗浄剤。

[13] (B)成分/(C)成分で表される質量比が、0.1～15である、[1]～[12]のいずれか1つに記載の液体洗浄剤。

発明の効果

[0013] 本発明の液体洗浄剤は、再汚染防止性に優れ、かつ塗布洗浄性も良好である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の液体洗浄剤は、以下に示す（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含有する。

なお、本発明において「通常洗浄」とは、液体洗浄剤を水に分散した洗浄液を用い、洗濯機等で被洗物を洗浄することを意味し、「通常洗浄性」とは、通常洗浄における洗浄力のことである。

また、「塗布洗浄」とは、液体洗浄剤を被洗物に直接塗布して洗浄することを意味し、「塗布洗浄性」とは、塗布洗浄における洗浄力のことである。

また、「高級脂肪酸塩」とは、炭素数 8 ～ 22 の脂肪酸塩を意味する。

[0015] ＜（Ａ）成分＞

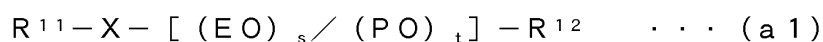
（Ａ）成分は、ノニオン界面活性剤である。（Ａ）成分は、常法により製造されてもよいし、市販品を用いてもよい。

ノニオン界面活性剤としては、従来、衣料用などの液体洗浄剤に用いられているノニオン界面活性剤であればよく、例えば、ポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤、アルキルフェノール、高級アミン等のアルキレンオキシド付加体、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シド付加体、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）アミンオキシド、硬化ヒマシ油のアルキレンオキシド付加体、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などが挙げられる。これらのノニオン界面活性剤は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

[0016] ノニオン界面活性剤としては、上記の中でも、粘度及び液安定性の点で、

ポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤が好ましい。

ポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤としては、例えば、下記一般式 (a 1) で表される化合物 (以下、「化合物 (a 1)」) ということがある。) が挙げられる。



[0017] 式 (a 1) 中、 R^{11} は炭素数 6 ～ 22 の炭化水素基であり、 X は 2 価の連結基であり、 R^{12} は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基であり、 EO はオキシエチレン基を表し、 PO はオキシプロピレン基を表し、 s は EO の平均繰返し数を表し、3 ～ 20 の数であり、 t は PO の平均繰返し数を表し、0 ～ 6 の数である。

[0018] 式 (a 1) 中、 R^{11} の炭化水素基の炭素数は、6 ～ 22 であり、8 ～ 22 が好ましく、10 ～ 18 がより好ましい。 R^{11} の炭化水素基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよく、不飽和結合を有していても有していなくてもよい。

$-X-$ としては、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 等が挙げられる。

R^{12} におけるアルキル基の炭素数は、1 ～ 6 であり、1 ～ 3 が好ましい。

R^{12} におけるアルケニル基の炭素数は、2 ～ 6 であり、2 ～ 3 が好ましい。

[0019] $-X-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である化合物 (a 1) は、第 1 級もしくは第 2 級の高級アルコール ($R^{11}-OH$)、高級脂肪酸 ($R^{11}-COOH$) 又は高級脂肪酸アミド ($R^{11}-CONH$) を原料として得られる。これら原料における R^{11} は、式 (a 1) 中の R^{11} と同じである。

[0020] s は、 EO の平均繰返し数 (すなわち、エチレンオキシドの平均付加モル数) を表す 3 ～ 20 の数であり、5 ～ 18 が好ましい。上記上限値超では、 HLB 値が高くなりすぎて皮脂に対する洗浄力が低下するおそれがある。上記下限値未満では、(A) 成分自体の原料臭気の劣化を生じるおそれがある。

t は、 PO の平均繰返し数 (すなわち、プロピレンオキシドの平均付加

モル数)を表す0～6の数であり、0～3が好ましい。上記上限値超では、液体洗浄剤の高温下での液安定性が低下する傾向にある。

[0021] t が1以上の場合、すなわち、化合物(a1)がEO及びPOを有する場合、EO及びPOの配列順序は問わず、ランダム状に混在してもよく、ブロック状に混在してもよい。一般式(a1)中の $[(EO)_s/(PO)_t]$ は、EO及びPOがランダム状又はブロック状に混在することを意味する。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加方法は特に限定されず、例えば、ランダム付加方法でもよく、ブロック付加方法でもよい。ブロック付加方法としては、例えば、エチレンオキシドを付加した後、プロピレンオキシドを付加する方法、プロピレンオキシドを付加した後、エチレンオキシドを付加する方法、エチレンオキシドを付加した後、プロピレンオキシドを付加し、さらにエチレンオキシドを付加する方法などが挙げられる。

[0022] エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加モル数分布は特に限定されない。

付加モル数分布は、ノニオン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、一般的な水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ触媒を用いて、エチレンオキシドやプロピレンオキシドを疎水基原料に付加させた際には、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加モル数分布が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+} 、 Co^{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化触媒を用いて、エチレンオキシドやプロピレンオキシドを疎水基原料に付加させた際には、エチレンオキシドやプロピレンオキシドの付加モル数分布が比較的狭い分布となる傾向にある。

[0023] 化合物(a1)としては、特に、 $-X-$ が $-O-$ である化合物(例えばアルコール型ノニオン界面活性剤)、又は、 $-X-$ が $-COO-$ であり、 $R^{1,2}$ が炭素数1～6のアルキル基もしくは炭素数2～6のアルケニル基である化合物(例えば脂肪酸アルキルエステルもしくは脂肪酸アルケニルエステル)

が好ましい。

- [0024] $-X-$ が $-O-$ である場合、 R^{11} の炭素数は10～22が好ましく、10～20がより好ましく、10～18がさらに好ましい。 R^{12} は水素原子が好ましい。
- [0025] $-X-$ が $-COO-$ である場合、 R^{11} の炭素数は9～21が好ましく、11～21がより好ましい。 R^{12} は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。
- [0026] $-X-$ が $-O-$ 又は $-COO-$ である化合物(a1)としては、例えば、三菱化学株式会社製のDiadol (商品名、C13 (Cは炭素数を示す。以下同様。))、Shell社製のNeodol (商品名、C12とC13との混合物)、Sasol社製のSafol23 (商品名、C12とC13との混合物)等のアルコール1モルに対して、12モル相当又は15モル相当のエチレンオキシドを付加したもの；プロクター・アンド・ギャンブル社製のCO-1214又はCO-1270 (商品名)等の天然アルコール1モルに対して、12モル相当又は15モル相当のエチレンオキシドを付加したもの；ブテンを3量化して得られるC12アルケンをオキシ法に供して得られるC13アルコール1モルに対して、7モル相当のエチレンオキシドを付加したもの (商品名：Lutensol TO7、BASF社製)；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1モルに対して、9モル相当のエチレンオキシドを付加したもの (商品名：Lutensol XP90、BASF社製)；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1モルに対して、7モル相当のエチレンオキシドを付加したもの (商品名：Lutensol XL70、BASF社製)；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1モルに対して、6モル相当のエチレンオキシドを付加したもの (商品名：Lutensol XA60、BASF社製)；炭素数12～14の第2級アルコール1モルに対して、9モル相当又は15モル相当のエチレンオキシドを付加したもの (商品名：ソフタノール90、ソフタノール150、株式会社日本触

媒製) ; ヤシ脂肪酸メチル (ラウリン酸/ミリスチン酸=8/2) 1 モルに対して、アルコキシル化触媒を用いて、15 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの (ポリオキシエチレンヤシ脂肪酸メチルエステル (EO15モル)) などが挙げられる。

[0027] 化合物 (a1) としては、上記の中でも、 $-X-$ が $-COO-$ であり R^{12} が炭素数1~6のアルキル基であり、 t が0である化合物、すなわち、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルが好ましく、その中でも特に、 R^{12} がメチル基であるポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル (以下、MEE ということがある) がより好ましい。

ノニオン界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルを用いることで、液体洗浄剤の水への溶解性が高まり、洗浄力が向上する。加えて、液体洗浄剤中の (B) 成分の含有量を高めても粘度の著しい増大 (ゲル化) が生じにくく、良好な流動性を有する濃縮型の液体洗浄剤を得られる。

ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル、特にMEEは、水溶液系中で分子同士の配向性が弱く、ミセルが不安定なノニオン界面活性剤である。このため、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルは、高濃度でゲル化等を生じず、1種単独で多量に液体洗浄剤中に配合されても、水への溶解性を高められると推測される。従って、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルを含む液体洗浄剤が水に分散されると、洗浄液中のポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルの濃度が速やかに均一となり、洗浄初期から任意の濃度で被洗物と接して高い洗浄力を発揮すると考えられる。

[0028] ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルにおいて、エチレンオキシドの付加モル数が異なる化合物の分布の割合を示すナロー率は、20質量%以上が好ましい。ナロー率の上限値は実質的に80質量%以下が好ましい。ナロー率は、20~60質量%がより好ましい。ナロー率が高いほど良好な洗浄力が得られるが、高すぎると低温での液安定性が低下するおそれがあることから、ナロー率は30~45質量%がさらに好ましい。

[0029] ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル等のポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤のナロー率は、下記の数式（S）で求められる値である。

[0030] [数1]

$$\text{ナロー率} = \sum_{i=s_{\max}-2}^{i=s_{\max}+2} Y_i \quad \dots (S)$$

[0031] 式（S）において、 $S_{\max}$ は、ポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤中に最も多く存在するアルキレンオキシド付加体におけるアルキレンオキシドの付加モル数（式（a1）中の $s+t$ の値）を示す。

i はアルキレンオキシドの付加モル数を示す。

Y_i は、化合物（a1）全体の中に存在するアルキレンオキシドの付加モル数が i であるアルキレンオキシド付加体の、化合物（a1）の総質量に対する割合（質量%）を示す。

[0032] 前記ナロー率は、例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルの製造方法等によって制御することができる。

ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルの製造方法としては特に制限されるものではないが、例えば、表面改質された複合金属酸化物触媒を用いて、脂肪酸アルキルエステルに酸化エチレンを付加重合させる方法（特開2000-144179号公報参照）が挙げられる。

前記の表面改質された複合金属酸化物触媒の好適なものとしては、例えば、金属水酸化物等により表面改質された、金属イオン（ Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Co^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 等）が添加された酸化マグネシウム等の複合金属酸化物触媒や、金属水酸化物及び／又は金属アルコキシド等により表面改質されたハイドロタルサイトの焼成物触媒等が挙げられる。

前記複合金属酸化物触媒の表面改質においては、複合金属酸化物100質量部に対して、金属水酸化物及び／又は金属アルコキシドの割合を0.5～

10質量部とすることが好ましく、1～5質量部とすることがより好ましい。

[0033] ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルの製造方法は上述した方法に限定されない。例えば、アルカリ土類金属化合物とオキシ酸等の混合物より調製されるアルコキシル化触媒により、脂肪酸アルキルエステルにアルキレンオキシドを付加する方法によっても、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルを製造できる。上記のアルコキシル化触媒については、特許第04977609号公報、国際公開第1993/004030号、国際公開第2002/038269、国際公開第2012/028435等で開示されており、例えば、カルボン酸のアルカリ土類金属塩及び／又はヒドロキシカルボン酸のアルカリ土類金属塩と硫酸等の混合物より調製したアルコキシル化触媒等が挙げられる。

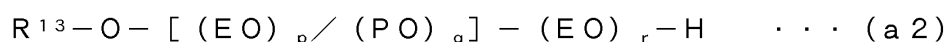
[0034] 液体洗浄剤中の（A）成分の含有量を高めることで、少量の液体洗浄剤で被洗物を洗浄できる、液体洗浄剤の容器をコンパクトにできる、といった利点が得られる。液体洗浄剤中の（A）成分の含有量を高める場合、高濃度においてもゲル化領域が小さく、配合しやすい点で、（A）成分としては、第2級アルコールにエチレンオキシドを付加した第2級アルコールエトキシレート（例えば、株式会社日本触媒社製のソフタノールシリーズ）やMEEが好ましい。これらは、高濃度においてもゲル化領域が小さいため、液体洗浄剤中の含有量を高めてもゲル化を生じにくい。

[0035] （A）成分は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

（A）成分が2種以上のノニオン界面活性剤を含む場合、再汚染防止性及び塗布洗浄性がより向上する観点から、2種以上のノニオン界面活性剤のうちの少なくとも1種は、第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体又は分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体が好ましい。特に、これら付加体と、式（a1）中の R^{11} が直鎖の炭化水素基である化合物との組み合わせが好ましく、これら付加体と、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキ

ルエステルとの組み合わせがより好ましく、これら付加体と、M E E との組み合わせがさらに好ましい。

[0036] 第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体としては、下記一般式 (a 2) で表される化合物 (以下、「化合物 (a 2)」ということがある。) が挙げられる。



[0037] 式 (a 2) 中、 R^{13} は第2級アルコールに由来する炭素数 6 ~ 22 の炭化水素基であり、EO はオキシエチレン基を表し、PO はオキシプロピレン基を表し、p はEO の平均繰返し数を表し、3 ~ 20 の数であり、q はPO の平均繰返し数を表し、0 ~ 6 の数であり、r はEO の平均繰返し数を表し、0 ~ 20 の数である。

[0038] 式 (a 2) 中、 R^{13} の炭化水素基の炭素数は、6 ~ 22 であり、8 ~ 22 が好ましく、10 ~ 18 がより好ましい。

R^{13} は原料のアルコール ($R^{13}-OH$) に由来し、該アルコールは、第2級アルコールである。

[0039] p は、EO の平均繰返し数 (すなわち、エチレンオキシドの平均付加モル数) を表す 3 ~ 20 の数であり、5 ~ 18 が好ましい。

q は、PO の平均繰返し数 (すなわち、プロピレンオキシドの平均付加モル数) を表す 0 ~ 6 の数であり、0 ~ 3 が好ましい。

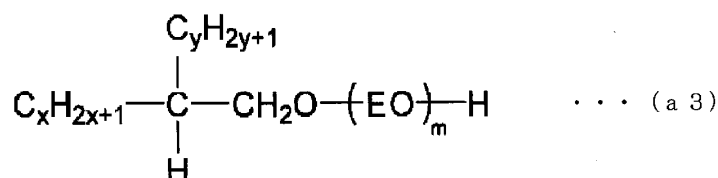
r は、EO の平均繰返し数 (すなわち、エチレンオキシドの平均付加モル数) を表す 0 ~ 20 の数であり、2 ~ 15 が好ましい。

q が 1 以上の場合、すなわち、化合物 (a 2) がEO 及びPO を有する場合、EO 及びPO の配列順序は問わず、ランダム状に混在してもよく、ブロック状に混在してもよい。一般式 (a 2) 中の $[(EO)_p/(PO)_q]$ は、EO 及びPO がランダム状又はブロック状に混在することを意味する。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加方法は特に限定されず、例えば、化合物 (a 1) の説明において先に例示した方法などが挙げられる。

[0040] 分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体としては、下記一

般式 (a 3) で表される化合物 (以下、「化合物 (a 3)」ということがある。) が挙げられる。

[0041] [化3]



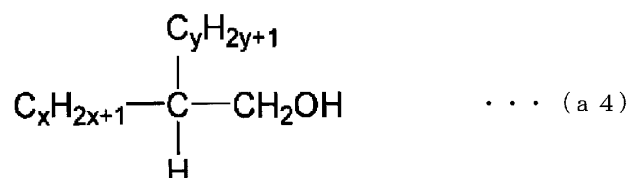
[0042] 式 (a 3) 中、EO はオキシエチレン基を表し、m は EO の平均繰り返し数を表し、3 ~ 10 の数であり、x 及び y はそれぞれ 1 ~ 7 の数である。

[0043] 式 (a 3) 中の $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ 、 $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$ としてはそれぞれ、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ 及び $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$ の両方が直鎖状のアルキル基であることが好ましい。 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ 、 $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が好適なものとして挙げられる。特に $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ と $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$ との組み合わせが、エチル基とブチル基との組合せ又はプロピル基とペンチル基との組合せであることが好ましい (いずれの組み合わせにおいても、一方がどちらの基であってもよい)。

[0044] 化合物 (a 3) としては、例えばガーベット反応により得られるアルコール (ガーベットアルコール) に対して、エチレンオキサイドを付加したものを使用することができる。前記ガーベットアルコールとしては、例えば第 1 級アルコールをガーベット反応で処理することにより得られる分岐鎖の第 1 級アルコールを用いることができる。以下「ガーベットアルコール」と表記する場合は、ガーベット反応により得られたアルコールを意味するものとする。ここで「ガーベット反応」とは、「第 1 級アルコールを金属ナトリウム又は金属カリウムの存在で加熱すると、二分子縮合を起こして β 位に分岐した第 1 級アルコールが生成する」反応を言う (以下を参照: 「大有機化学第 2 巻 脂肪族化合物 I」、小竹 無二雄 監修、朝倉書店 1957 年発行)。すなわち、ガーベット反応により得られるアルコールは、下記一般式 (a 4

)で表される。

[0045] [化4]



[0046] 式(a4)中、x及びyはそれぞれ1～7の数である。

[0047] ガーベットアルコールとしては、炭素数8～12の分岐鎖の第1級アルコールが好ましい。このようなガーベットアルコールとしては、合成品を用いてもよいし、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えばCONDEA社製の「ISOFOL12」(炭素数12、式(a4)中のx=4、y=6)などが挙げられる。

[0048] (A)成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して10～80質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましく、25～50質量%がさらに好ましく、25～40質量%が特に好ましい。(A)成分の含有量が上記範囲内であれば、油性汚れに対する洗浄力に優れ、かつ、液安定性に優れる液体洗浄剤が得られやすくなる。特に、(A)成分の含有量が上記下限値以上であれば、液体洗浄剤に高い洗浄性能を付与することができる。一方、(A)成分の含有量が上記上限値以下であれば、ゲル化が起こりにくくなり、液体洗浄剤の安定性が向上する。

[0049] (A)成分がポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルを含む場合、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルの含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して10～50質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましく、20～40質量%がさらに好ましい。ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルの含有量が上記下限値以上であれば、高い洗浄性能を発揮できる。一方、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルの含有量が上記上限値以下であれば、皮膜形成やゲル化を抑制できる。

[0050] (A)成分が第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体を含む場合、

第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量が上記下限値以上であれば、液体洗浄剤により高い塗布洗浄性能を付与することができる。一方、第2級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量が上記上限値以下であれば、液体洗浄剤の粘度の増大をより抑制できる。

[0051] (A) 成分が分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体を含む場合、分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量が上記下限値以上であれば、液体洗浄剤により高い塗布洗浄性能を付与することができる。一方、分岐鎖の第1級アルコールのアルキレンオキシド付加体の含有量が上記上限値以下であれば、液体洗浄剤の粘度の増大をより抑制できる。

[0052] < (B) 成分 >

(B) 成分は、アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）である。(B) 成分は、常法により製造されてもよいし、市販品を用いてもよい。

アニオン界面活性剤としては、従来、衣料用などの液体洗浄剤に用いられているアニオン界面活性剤であればよく、例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩； α -オレフィンスルホン酸又はその塩；直鎖状又は分岐鎖状のアルキル硫酸エステル又はその塩；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩；ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステル又はその塩；アルキル基を有するアルカンスルホン酸又はその塩； α -スルホ脂肪酸エステル又はその塩；アルキルエーテルカルボン酸又はその塩、ポリオキシアルキレンエーテルカルボン酸又はその塩、アルキルアミドエーテルカルボン酸又はその塩、アルケニルアミドエーテルカルボ

ン酸又はその塩、アシルアミノカルボン酸又はその塩等のカルボン酸型アニオン界面活性剤；アルキルリン酸エステル又はその塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル又はその塩、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又はその塩、グリセリン脂肪酸エステルモノリン酸エステル又はその塩等のリン酸エステル型アニオン界面活性剤などが挙げられる。

これらアニオン界面活性剤の塩の形態としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム等のアルカノールアミン塩などが挙げられる。

[0053] 上記のうち、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の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩が好ましく、直鎖アルキル基の炭素数10～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩が特に好ましい。

アルキル基の炭素数が上記範囲内であれば、再汚染防止性の向上を図ることができる。アルキル基としては、例えば、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基が挙げられる。

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩としては、市販品を用いてもよいし、公知の合成方法で製造してもよい。公知の製造方法としては、アルキルベンゼンを無水硫酸でスルホン化する方法により製造することができる。

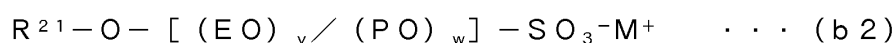
[0054] α -オレフィンスルホン酸又はその塩としては、炭素数10～20の α -オレフィンスルホン酸又はその塩が好ましい。

アルキル硫酸エステル又はその塩としては、炭素数10～20のアルキル硫酸エステル又はその塩が好ましい。

[0055] ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩としては、炭素数8～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基を有し、平均1～10モルのエチレンオキシドを付加したアルキルエーテル硫酸エステル又は

その塩（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又はその塩）が好ましい。また、炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド（モル比がエチレンオキシド／プロピレンオキシド＝0.1／9.9～9.9／0.1）を平均0.5～1.0モル付加した、炭素数8～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基を有するアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩が好ましい。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩は、例えば下記一般式（b2）で表される。



[0056] 式（b2）中、 R^{21} は炭素数8～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、EOはオキシエチレン基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、 v はEOの平均繰返し数を表し、0以上の数であり、 w はPOの平均繰返し数を表し、0～6の数であり、 $0 < v + w$ である。 M^+ は対カチオンである。

[0057] R^{21} の炭素数は、8～20であり、10～20が好ましく、12～14がより好ましい。 R^{21} としては、例えば、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基等が挙げられる。これらの中でもドデシル基が好ましい。

EOの平均繰返し数は、0以上であり、0.5以上が好ましく、1以上がより好ましい。また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましく、1.5以下が特に好ましい。

POの平均繰返し数は0～3が好ましく、0がより好ましい。

M^+ としては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミンから誘導されるカチオン等が挙げられる。

v 及び w が1以上の場合、すなわち、一般式（b2）で表される化合物がEO及びPOを有する場合、EO及びPOの配列順序は問わず、ランダム状に混在してもよく、ブロック状に混在してもよい。一般式（b2）中の〔（

$\text{EO}_v / (\text{PO})_w$ は、EO及びPOがランダム状又はブロック状に混在することを意味する。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加方法は特に限定されず、例えば、化合物(a1)の説明において先に例示した方法などが挙げられる。

[0058] ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩としては、一般式(b2)で表される化合物の中でも特に、炭素数10～20の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を有し、平均1～10モル（より好ましくは平均1～5モル）のアルキレンオキシドが付加されたものが好ましい。

(B) 成分としてポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩を用いることにより、液体洗浄剤中でのアニオン界面活性剤による酵素の変性を抑制することができる。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩としては、市販品を用いてもよいし、公知の合成方法で製造してもよい。公知の製造方法としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに、無水硫酸を反応させるか、クロルスルホン酸を反応させる方法により製造することができる。

[0059] ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステル又はその塩としては、炭素数8～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基を有し、平均1～10モルのエチレンオキシドを付加したアルケニルエーテル硫酸エステル又はその塩（すなわち、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸エステル又はその塩）が好ましい。また、炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド（モル比がエチレンオキシド／プロピレンオキシド＝0.1／9.9～9.9／0.1）を平均0.5～10モル付加した、炭素数8～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基を有するアルケニルエーテル硫酸エステル又はその塩が好ましい。

アルカンスルホン酸又はその塩としては、炭素数は10～20のアルカンスルホン酸又はその塩が挙げられ、炭素数14～17のアルカンスルホン酸

又はその塩が好ましく、第2級アルカンスルホン酸又はその塩が特に好ましい。

α -スルホ脂肪酸エステル又はその塩としては、炭素数10～20の α -スルホ脂肪酸エステル塩が好ましい。

[0060] これらのアニオン界面活性剤は、市場において容易に入手することができる。また、公知の方法により合成したものをを用いてもよい。

これらのアニオン界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0061] アニオン界面活性剤としては、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又はその塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩（特に、炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド（モル比がエチレンオキシド／プロピレンオキシド＝0.1／9.9～9.9／0.1）を平均0.5～10モル付加した、炭素数8～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基を有するアルキルエーテル硫酸エステル塩）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステル又はその塩（特に、炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド（モル比がエチレンオキシド／プロピレンオキシド＝0.1／9.9～9.9／0.1）を平均0.5～10モル付加した、炭素数8～20の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルケニル基を有するアルケニルエーテル硫酸エステル塩）、及び α -オレフィンスルホン酸又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。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、及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0062] (B)成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して50質量%未満であり、1～35質量%が好ましく、3～25質量%がより好ましく、5～20質量%がさらに好ましく、10～20質量%が好ましい。(B)成分の含有量が上記下限値以上であれば、洗浄性能、特に塗布洗浄力がより向上する。

一方、(B)成分の含有量が上記上限値未満であれば、液体洗浄剤の安定性が向上する。

[0063] (B)成分が直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩(b1)と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩(b2)とを含む場合、(b2)/(b1)で表される質量比(以下、「b2/b1比」ともいう。)は0.1~9が好ましく、0.5~9がより好ましく、1.5~9がさらに好ましく、1~5が特に好ましい。b2/b1比が上記下限値以上であれば、液体洗浄剤の安定性がより向上する。一方、b2/b1比が上記上限値以下であれば、再汚染防止性がより向上する。

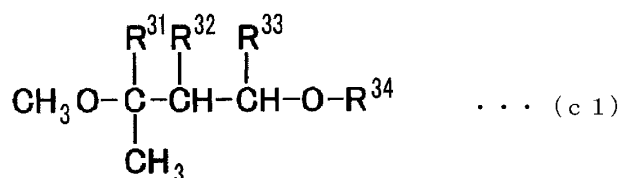
[0064] また、(A)成分/(B)成分で表される質量比(以下、「A/B比」ともいう。)は3未満であり、0.5以上3未満が好ましく、1~2.5がより好ましく、1.5~2.5がさらに好ましい。A/B比が上記下限値以上であれば、塗布洗浄性能がより向上する。一方、A/B比が上記上限値未満であれば、再汚染防止性及び通常洗浄性が向上する。

[0065] また、(A)成分と(B)成分の含有量の合計は、液体洗浄剤の総質量に対して15~80質量%が好ましく、30~70質量%がより好ましく、40~60質量%がさらに好ましい。(A)成分と(B)成分の含有量の合計が上記下限値以上であれば、高い塗布洗浄性能を発揮できる。一方、(A)成分と(B)成分の含有量の合計が上記上限値未満であれば、皮膜形成及びゲル化を抑制できる。

[0066] <(C)成分>

(C)成分は、下記一般式(c1)で表される有機溶剤である。(C)成分は、常法により製造されてもよいし、市販品を用いてもよい。

[0067] [化5]



[0068] 式(c1)中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^{34} は、水素原子又はアセチル基である。

[0069] (C)成分としては、3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-3-エチルブタノール、3-メトキシ-3-プロピルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-2-エチルブタノール、3-メトキシ-2-プロピルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-1-エチルブタノール、3-メトキシ-1-プロピルブタノール、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシ-3-エチルブチルアセテート、3-メトキシ-3-プロピルブチルアセテート、3-メトキシ-2-メチルブチルアセテート、3-メトキシ-2-エチルブチルアセテート、3-メトキシ-2-プロピルブチルアセテート、3-メトキシ-1-メチルブチルアセテート、3-メトキシ-1-エチルブチルアセテート、3-メトキシ-1-プロピルブチルアセテートが挙げられる。これらの中でも、3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートが好ましく、3-メトキシ-3-メチルブタノールがより好ましい。

(C)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0070] (C)成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。(C)成分の含有量が上記下限値以上であれば、ゲル化が抑制されて、液体洗浄剤の流動性がより維持されやすくなる。またインク汚れに対する塗布洗浄性も向上する。一方、(C)成分の含有量が上記上限値を超えても、それに見合う流動性の改善効果は得られず、経済的にも不利になる。

[0071] また、(B)成分／(C)成分で表される質量比(以下、「B／C比」ともいう。)は0.1～1.5が好ましく、1～1.0がより好ましく、2～5が

さらに好ましい。B／C比が上記下限値以上であれば、高い再汚染性能を発揮できる。一方、B／C比が上記上限値以下であれば、高い塗布洗浄性能を発揮できる。

[0072] <任意成分>

液体洗浄剤は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、(A)成分、(B)成分及び(C)成分以外の成分(任意成分)を含有してもよい。

任意成分としては、液体洗浄剤に通常用いられる成分が挙げられ、例えば、水、高級脂肪酸又はその塩、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、(C)成分及び水以外の溶剤(他の溶剤)、キレート剤、酵素、ハイドロトロープ剤(例えば、ポリエチレングリコール、芳香族スルホン酸又はその塩など)、洗浄性ビルダー、安定化剤、アルカリ剤(例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン等)、金属イオン捕捉剤、シリコーン等の風合い向上剤、防腐剤、蛍光剤、移染防止剤、パール剤、酸化防止剤、抗菌剤、着色剤として汎用の色素又は顔料、乳濁化剤、香料、pH調整剤などが挙げられる。

[0073] (水)

本発明の液体洗浄剤は、製造時のハンドリングのし易さ、使用する際の水への溶解性等の観点から、(C)成分以外の溶剤として水を含有することが好ましい。

水の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して5～45質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。水の含有量が上記下限値以上であれば、流動性と安定性を良好に維持できる。一方、水の含有量が上記上限値以下であれば、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を最適な範囲で液体洗浄剤に含有させることができる。

[0074] (高級脂肪酸又はその塩)

高級脂肪酸又はその塩としては、炭素数10～20の高級脂肪酸又はその塩が好ましく、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン

酸、オレイン酸、ベヘン酸等の単一脂肪酸又はその塩、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸等の混合脂肪酸又はその塩等が挙げられる。

高級脂肪酸の塩の形態としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム等のアルカノールアミン塩などが挙げられる。

これらの高級脂肪酸又はその塩は、1種単独で用いてもよく、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0075] (カチオン界面活性剤)

カチオン界面活性剤としては、従来、衣料用などの液体洗浄剤に用いられているカチオン界面活性剤であればよく、例えば、カプリル酸ジメチルアミノプロピルアミド、カプリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ミリスチ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、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノプロピルアミド、オレイン酸ジメチルアミノプロピルアミド等の長鎖脂肪族アミドアルキル3級アミン又はその塩；パルミテートエステルプロピルジメチルアミン、ステアレートエステルプロピルジメチルアミン等の脂肪族エステルアルキル3級アミン又はその塩；パルミチン酸ジエタノールアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジエタノールアミノプロピルアミド；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、アルキルピリジニウム塩等の第4級化物などが挙げられる。

これらの中でも、長鎖脂肪族アミドアルキル3級アミン又はその塩が好ましく、カプリル酸ジメチルアミノプロピルアミド、カプリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ラウリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ミリスチ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、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノプロピルアミド、オレイン酸ジメチルアミノプロピルアミド又はこれらの塩がより好ましい。

これらのカチオン界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

[0076] (両性界面活性剤)

両性界面活性剤としては、従来、衣料用などの液体洗浄剤に用いられている両性界面活性剤であればよく、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酸型、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、アミドアミノ酸型又はリン酸型等の両性界面活性剤が挙げられる。

これらの両性界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

[0077] (他の溶剤)

他の溶剤としては、従来、衣料用などの液体洗浄剤に用いられている溶剤であればよく、例えば、炭素数2～4の1価アルコール、炭素数2～4の多価アルコール、グリコールエーテル系溶剤が挙げられる。

炭素数2～4の1価アルコールとしては、例えば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどが挙げられる。

炭素数2～4の多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。

グリコールエーテル系溶剤としては、一般式： $R^{41}-(OR^{42})_uOH$ [式中、 R^{41} は、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基である。 R^{42} は、炭素数2～4のアルキレン基である。 u は、 OR^{42} の平均繰返し数を示し、1～5の数である。]で表される化合物が好ましく、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、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モノブチルエーテルなどが挙げられる。

[0078] (キレート剤)

本発明の液体洗浄剤は、金属イオンをキレートできるキレート剤を含んでもよい。

キレート剤としては有機キレート剤が挙げられ、具体的には、クエン酸、乳酸、酒石酸、シュウ酸、リンゴ酸、グルコン酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、エタン-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、エタンヒドロキシ-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシ-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラキシメチレンスルホン酸等の有機ホスホン酸誘導体又はそれらの塩などが挙げられる。これらの中でも、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラキシメチレンスルホン酸がより好ましく、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸が特に好ましい。

[0079] (酵素)

液体洗浄剤が酵素を含有していれば、液体洗浄剤を被洗物に直接塗布した際の塗布洗浄性がより向上する。

酵素としては、例えば、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、マンナーゼ等が挙げられる。

[0080] プロテアーゼとしては、セリンプロテアーゼのように、分子内にセリン、ヒスチジン、及びアスパラギン酸を有するプロテアーゼが好ましい。

一般に、プロテアーゼを含有する製剤（プロテアーゼ製剤）が市販されている。液体洗浄剤を調製する際、プロテアーゼは、通常、このプロテアーゼ製剤を用いて配合される。

プロテアーゼ製剤としては、例えば、ノボザイムズ社から入手できる商品名 Savinase 16L、Savinase Ultra 16L、Savinase Ultra 16XL、Everlase 16L Type

eEX、Everlase Ultra 16L、Esperase 8L、Alcalase 2.5L、Alcalase Ultra 2.5L、Liquanase 2.5L、Liquanase Ultra 2.5L、Liquanase Ultra 2.5XL、Coronase 48L；ジェネンコア社から入手できる商品名Purafect L、Purafect OX、Properase Lなどが挙げられる。

[0081] アミラーゼ製剤としては、例えば、ノボザイムズ社から入手できる商品名Termamyl 300L、Termamyl Ultra 300L、Duramyl 300L、Stainzyme 12L、Stainzyme Plus 12L；ジェネンコア社から入手できる商品名Maxamyl；天野エンザイム株式会社から入手できる商品名プルナーゼアマノ；生化学工業株式会社から入手できる商品名DB-250などが挙げられる。

リパーゼ製剤としては、例えば、ノボザイムズ社から入手できる商品名Lipex 100L、Lipolase 100Lなどが挙げられる。

セルラーゼ製剤としては、例えば、ケアザイム4500L（商品名、ノボザイムズ社製）、ケアザイムプレミアム4500L（商品名、ノボザイムズ社製）、エンドラーゼ5000L（商品名、ノボザイムズ社製）、セルクリーン4500T（商品名、ノボザイムズ社製）などが挙げられる。

マンナーゼ製剤としては、例えば、ノボザイムズ社から入手できる商品名Mannaway 4L等が挙げられる。

上記酵素は、1種単独で用いてもよく、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0082] 酵素の含有量は酵素製剤として、液体洗浄剤の総質量に対して0.1～3質量%が好ましい。

[0083] なお、液体洗浄剤に含まれる（A）成分、（B）成分及び（C）成分の含有量の合計が、液体洗浄剤の総質量に対して100質量%を超えないものとする。液体洗浄剤が水及び任意成分を含有する場合、液体洗浄剤に含まれる（A）成分、（B）成分、（C）成分、水及び任意成分の含有量の合計が、

液体洗浄剤の総質量に対して１００質量％を超えないものとする。

また、液体洗浄剤に含まれる全ての成分の含有量の合計が、１００質量％となるものとする。

[0084] ＜製造方法＞

本発明の液体洗浄剤は、例えば、上述した（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分と、必要に応じて任意成分とを、水に溶解し、必要に応じてｐＨ調整剤（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を用いて所定のｐＨに調整することによって製造できる。

[0085] ＜ｐＨ＞

本発明の液体洗浄剤の２５℃でのｐＨは、５～９が好ましく、６～８がより好ましい。

液体洗浄剤の２５℃でのｐＨが上記範囲内であれば、液体洗浄剤の保存安定性がより良好に維持される。

本発明において、液体洗浄剤のｐＨは、液体洗浄剤を２５℃に調整し、ｐＨメーター等により測定される値を示す。

[0086] ＜作用効果＞

以上説明した本発明の液体洗浄剤においては、特定の質量比の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分と、（Ｃ）成分とを組み合わせることで、再汚染防止性に優れ、かつ塗布洗浄性も良好である。また、本発明の液体洗浄剤は、通常洗浄性も良好である。

本発明の液体洗浄剤は、衣料用の液体洗浄剤として好適である。

[0087] 液体洗浄剤の使用方法は、例えば、液体洗浄剤を洗濯時に被洗物と一緒に水に投入する方法（通常洗浄）、液体洗浄剤を予め水に溶解して調製される液体洗浄剤水溶液に被洗物を浸漬する方法等が挙げられる。また液体洗浄剤を被洗物に直接塗布して一定時間放置し、その後、通常の洗濯を行ってもよい（塗布洗浄）。

被洗物の例としては、例えば、衣類、布巾、タオル類、シーツ等の繊維製

品が挙げられる。

液体洗浄剤を水に溶解して使用する場合、例えば、5～5000倍（体積基準）に希釈することが好ましい。

[0088] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：下記一般式 (a 1) で表される化合物と、下記一般式 (a 2) で表される化合物又は下記一般式 (a 3) で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：下記一般式 (c 1) で表される有機溶剤と、

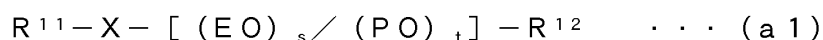
水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、

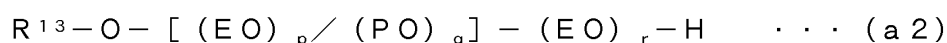
を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(B) 成分の含有量が50質量%未満であり、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。



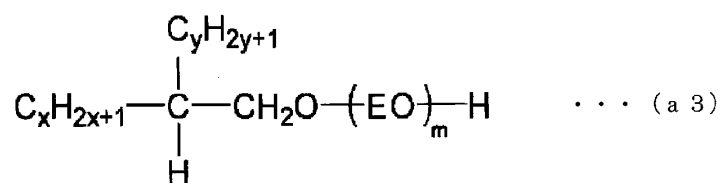
(式 (a 1) 中、 R^{11} は炭素数6～22の炭化水素基であり、 X は2価の連結基であり、 R^{12} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基であり、 EO はオキシエチレン基を表し、 PO はオキシプロピレン基を表し、 s は EO の平均繰返し数を表し、3～20の数であり、 t は PO の平均繰返し数を表し、0～6の数である。)



(式 (a 2) 中、 R^{13} は第2級アルコールに由来する炭素数6～22の炭化水素基であり、 EO はオキシエチレン基を表し、 PO はオキシプロピレン基を表し、 p は EO の平均繰返し数を表し、3～20の数であり、 q は PO の平均繰返し数を表し、0～6の数であり、 r は EO の平均繰返し数を表し、0～20の数である。)

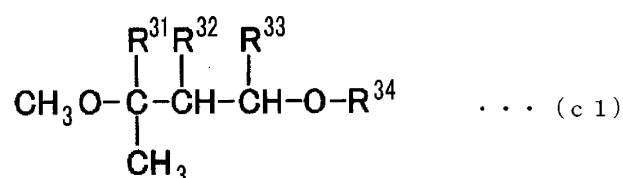
[0089]

[化6]



[0090] 式(a3)中、EOはオキシエチレン基を表し、mはEOの平均繰返し数を表し、3～10の数であり、x及びyはそれぞれ1～7の数である。

[0091] [化7]



[0092] 式(c1)中、R³¹～R³³は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、R³⁴は、水素原子又はアセチル基である。

[0093] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩(b1)と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩(b2)とを含むアニオン界面活性剤(ただし、高級脂肪酸塩を除く。)と、

(C) 成分：上記一般式(c1)で表される有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(B)成分の含有量が50質量%未満であり、

(A)成分／(B)成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。

[0094] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、
(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、
(C) 成分：3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートからなる群より選ばれる1種以上の有機溶剤と、
水と、
所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、
を含有し、
液体洗浄剤の総質量に対して、(B) 成分の含有量が50質量%未満であり、
(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。

[0095] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：上記一般式(a1)で表される化合物と、上記一般式(a2)で表される化合物又は上記一般式(a3)で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、
(B) 成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩(b1)と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩(b2)とを含むアニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、
(C) 成分：3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートからなる群より選ばれる1種以上の有機溶剤と、
水と、
所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、
を含有し、
液体洗浄剤の総質量に対して、(B) 成分の含有量が50質量%未満であり、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。

[0096] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：上記一般式 (a 1) 中、 $-X-$ が $-COO-$ であり、 R^{12} がメチル基であり、 t が0であるポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステルと、上記一般式 (a 2) で表される化合物又は上記一般式 (a 3) で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩 (b 1) と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩 (b 2) とを含むアニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：3-メトキシ-3-メチルブタノールを含む有機溶剤と、水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(B) 成分の含有量が50質量%未満であり、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。

[0097] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：上記一般式 (c 1) で表される有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が10～80質量%であり、(B) 成分の含有量が50質量%未満であり、(C) 成分の含有量が1～30質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。

[0098] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：上記一般式（c 1）で表される有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が 25～50 質量%であり、(B) 成分の含有量が 1～35 質量%であり、(C) 成分の含有量が 3～10 質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が 100 質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が 1～2.5 である、液体洗浄剤。

[0099] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：上記一般式（c 1）で表される有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が 10～80 質量%であり、(B) 成分の含有量が 50 質量%未満であり、(C) 成分の含有量が 1～30 質量%であり、(A) 成分と (B) 成分の含有量の合計が 15～80 質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が 100 質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が 3 未満である、液体洗浄剤。

[0100] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：上記一般式 (c 1) で表される有機溶剤と、
水と、
所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、
を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が 10～80 質量%で
あり、(B) 成分の含有量が 50 質量%未満であり、(C) 成分の含有量が
1～30 質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が 100 質量%を超え
ず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が 3 未満であり、(B) 成分／
(C) 成分で表される質量比が 0.1～1.5 である、液体洗浄剤。

[0101] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、
(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、
(C) 成分：上記一般式 (c 1) で表される有機溶剤と、
水と、
所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、
を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が 10～80 質量%で
あり、(B) 成分の含有量が 50 質量%未満であり、(C) 成分の含有量が
1～30 質量%であり、(A) 成分と (B) 成分の含有量の合計が 15～80
質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が 100 質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が 3 未満であり、(B) 成分／
(C) 成分で表される質量比が 0.1～1.5 である、液体洗浄剤。

[0102] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：ノニオン界面活性剤と、
(B) 成分：アニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、
(C) 成分：上記一般式 (c 1) で表される有機溶剤と、
水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、
を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A)成分の含有量が25～50質量%であり、(B)成分の含有量が1～35質量%であり、(C)成分の含有量が3～10質量%であり、(A)成分と(B)成分の含有量の合計が30～70質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A)成分／(B)成分で表される質量比が1～2.5であり、(B)成分／(C)成分で表される質量比が2～5である、液体洗浄剤。

[0103] 本発明のその他の態様としては、

(A)成分：上記一般式(a1)で表される化合物と、上記一般式(a2)で表される化合物又は上記一般式(a3)で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B)成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩(b1)と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩(b2)とを含むアニオン界面活性剤(ただし、高級脂肪酸塩を除く。)と、

(C)成分：3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートからなる群より選ばれる1種以上の有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、
を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A)成分の含有量が10～80質量%であり、(B)成分の含有量が50質量%未満であり、(C)成分の含有量が1～30質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A)成分／(B)成分で表される質量比が3未満である、液体洗浄剤。

[0104] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：上記一般式 (a 1) で表される化合物と、上記一般式 (a 2) で表される化合物又は上記一般式 (a 3) で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩 (b 1) と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩 (b 2) とを含むアニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートからなる群より選ばれた1種以上の有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が25～50質量%であり、(B) 成分の含有量が1～35質量%であり、(C) 成分の含有量が3～10質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が1～2.5である、液体洗浄剤。

[0105] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：上記一般式 (a 1) で表される化合物と、上記一般式 (a 2) で表される化合物又は上記一般式 (a 3) で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩 (b 1) と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩 (b 2) とを含むアニオン界面活性剤（ただし、高級脂肪酸塩を除く。）と、

(C) 成分：3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタ

ノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートからなる群より選ばれた1種以上の有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗剤の総質量に対して、(A)成分の含有量が10～80質量%であり、(B)成分の含有量が50質量%未満であり、(C)成分の含有量が1～30質量%であり、(A)成分と(B)成分の含有量の合計が15～80質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A)成分/(B)成分で表される質量比が3未満である、液体洗剤。

[0106] 本発明のその他の態様としては、

(A)成分：上記一般式(a1)で表される化合物と、上記一般式(a2)で表される化合物又は上記一般式(a3)で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B)成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩(b1)と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩(b2)とを含むアニオン界面活性剤(ただし、高級脂肪酸塩を除く。)と、

(C)成分：3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートからなる群より選ばれた1種以上の有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗剤の総質量に対して、(A)成分の含有量が10～80質量%であり、(B)成分の含有量が50質量%未満であり、(C)成分の含有量が1～30質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満であり、(B) 成分／(C) 成分で表される質量比が0.1～1.5であり、(b2)／(b1) で表される質量比が0.1～9である、液体洗浄剤。

[0107] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：上記一般式(a1)で表される化合物と、上記一般式(a2)で表される化合物又は上記一般式(a3)で表される化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩(b1)と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩(b2)とを含むアニオン界面活性剤(ただし、高級脂肪酸塩を除く。)と、

(C) 成分：3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシ-2-メチルブタノール、3-メトキシ-1-メチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートからなる群より選ばれる1種以上の有機溶剤と、

水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が10～80質量%であり、(B) 成分の含有量が50質量%未満であり、(C) 成分の含有量が1～30質量%であり、(A) 成分と(B) 成分の含有量の合計が15～80質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が3未満であり、(B) 成分／(C) 成分で表される質量比が0.1～1.5であり、(b2)／(b1) で表される質量比が0.1～9である、液体洗浄剤。

[0108] 本発明のその他の態様としては、

(A) 成分：上記一般式(a1)中、-X-が-COO-であり、R¹²がメチル基であり、tが0であるポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステルと、上記一般式(a2)で表される化合物又は上記一般式(a3)で表される

化合物とを含むノニオン界面活性剤と、

(B) 成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩 (b 1) と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩 (b 2) とを含むアニオン界面活性剤 (ただし、高級脂肪酸塩を除く。) と、

(C) 成分：3-メトキシ-3-メチルブタノールを含む有機溶剤と、水と、

所望により液体洗浄剤として許容され得る成分と、

を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して、(A) 成分の含有量が25～50質量%であり、(B) 成分の含有量が1～35質量%であり、(C) 成分の含有量が3～10質量%であり、(A) 成分と(B) 成分の含有量の合計が30～70質量%であり、かつ、各成分の含有量の合計が100質量%を超えず、

(A) 成分／(B) 成分で表される質量比が1～2.5であり、(B) 成分／(C) 成分で表される質量比が2～5であり、(b 2)／(b 1) で表される質量比が0.5～9である、液体洗浄剤。

実施例

[0109] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されるものではない。なお、各例で用いた成分の配合量は、特に断りのない限り純分換算値である。

[0110] 「使用原料」

(A) 成分として、以下に示す化合物を用いた。

・A-1：ヤシ脂肪酸メチル（質量比でラウリン酸メチル／ミリスチン酸メチル＝8／2の混合物）に、アルコキシ化触媒を用いて、15モル相当のエチレンオキシドを付加したもの（ポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル(MEE)）。上記一般式(a 1)中、 R^{11} ＝炭素数11の直鎖のアルキル基及び炭素数13の直鎖のアルキル基、 R^{12} ＝メチル基、 $-X-$ が $-COO-$ であり、 $s=15$ 、 $t=0$ 、ナロー率33%。下記合成方法により合成されたもの。

・ A-2 : 炭素数 12~14 の第 2 級アルコールに、7 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの（株式会社日本触媒製、商品名「ソフタノール 70」）。上記一般式（a2）中、 R^{13} = 炭素数 12~14 の分岐鎖のアルキル基、 $p = 7$ 、 $q = 0$ 、 $r = 0$ 。

・ A-3 : ブテンを 3 量化して得られる C12 アルケンをおキソ法に供して得られる C13 アルコールに対して、10 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの（C13 オキソアルコールエトキシレート）、（BASF 社製、商品名「Lutensol TO10」）。上記一般式（a3）中、 $x + y = 11$ 、 $m = 10$ 。

・ A-4 : 炭素数 12 及び 14 の天然アルコール（第 1 級アルコール）に 15 モル相当のエチレンオキシドを付加したもの（ポリオキシエチレンアルキルエーテル（LMAO））。下記合成方法により合成されたもの。

[0111] （A-1 の合成方法）

特開 2000-144179 号公報に記載の合成方法に準じ、以下のようにして A-1 を合成した。

組成が $2.5 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot w \text{ H}_2\text{O}$ である水酸化アルミナ・マグネシウム（、協和化学工業株式会社製、商品名「キョーワード 300」）を 600℃ で 1 時間、窒素雰囲気下で焼成して、焼成水酸化アルミナ・マグネシウム（未改質）触媒を得た。焼成水酸化アルミナ・マグネシウム（未改質）触媒 2.2 g と、0.5 N 水酸化カリウムエタノール溶液 2.9 mL と、ラウリン酸メチルエステル 280 g と、ミリスチン酸メチルエステル 70 g とを 4 L オートクレーブに仕込み、オートクレーブ内で触媒の改質を行った。次いで、オートクレーブ内を窒素で置換した後、温度を 180℃、圧力を 0.3 MPa に維持しつつ、エチレンオキシド 1052 g を導入し、攪拌しながら反応させた。

得られた反応液を 80℃ に冷却し、水 159 g と、濾過助剤として活性白土及び珪藻土をそれぞれ 5 g とを添加し混合した後、触媒を濾別して A-1 を得た。

[0112] A-1のナロー率は下記の手順で測定した。

下記測定条件により、酸化エチレンの付加モル数が異なる酸化エチレン付加体の分布を測定し、前記数式(S)によりナロー率(質量%)を算出した。

[HPLCによる酸化エチレン付加体の分布の測定条件]

- ・装置：LC-6A(株式会社島津製作所製)。
- ・検出器：SPD-10A。
- ・測定波長：220nm。
- ・カラム：Zorbax C8(Du Pont 株式会社製)。
- ・移動相：アセトニトリル/水=60/40(体積比)。
- ・流速：1mL/分。
- ・温度：20℃。

[0113] (A-4の合成方法)

プロクター・アンド・ギャンブル社製のCO-1214(商品名)861.2gと、30質量%NaOH水溶液2.0gとを耐圧型反応容器内に仕込み、該反応容器内を窒素置換した。次に、温度100℃、圧力2.0kPa以下で30分間脱水した後、温度を160℃まで昇温した。次いで、反応液を攪拌しながら、エチレンオキシド(ガス状)760.6gを反応液中に徐々に加えた。この時、反応温度が180℃を超えないように添加速度を調節しながら、エチレンオキシドを吹き込み管で加えた。

エチレンオキシドの添加終了後、温度180℃、圧力0.3MPa以下で30分間熟成した後、温度180℃、圧力6.0kPa以下で10分間、未反応のエチレンオキシドを留去した。

次に、温度を100℃以下まで冷却した後、反応物の1質量%水溶液のpHが約7になるように、70質量%p-トルエンスルホン酸を加えて中和し、A-4を得た。

[0114] (B)成分として、以下に示す化合物を用いた。

- ・B-1：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)、(ライオン株式会

社製、商品名「ライポンLH-200」）。

・B-2：ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩（AES）、（ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウムとポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸エステルナトリウムとの混合物、EOの平均付加モル数1）。

[0115] (C) 成分として、以下に示す化合物を用いた。

・C-1：3-メトキシ-3-メチルブタノール（クラレ社製、商品名「ソルフィット」）。上記一般式(c1)中、 R^{31} =メチル基、 R^{32} =水素原子、 R^{33} =水素原子、 R^{34} =水素原子。

[0116] 任意成分として、以下に示す化合物を用いた。

・椰子脂肪酸：日油株式会社製、商品名「ヤシ脂肪酸」。

・エタノール（水混和性有機溶剤）：日本アルコール販売株式会社製、商品名「特定アルコール95度合成」。

・PPG4000：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル（三井化学株式会社製、商品名「アクトコールT-4000」、質量平均分子量4000）。

・PTSH：パラトルエンスルホン酸（協和発酵工業株式会社製、商品名「PTS酸」）。

・乳酸ナトリウム（酵素安定化剤）：関東化学株式会社製、商品名「乳酸ナトリウム」。

・MGDA：メチルグリシン2酢酸3ナトリウム（BASF社製、商品名「Trilon M Liquid」）。

・塩化カルシウム（酵素安定化剤）：関東化学株式会社製、商品名「塩化カルシウム」。

・安息香酸ナトリウム（防腐剤）：東亜合成株式会社製、商品名「安息香酸ナトリウム」。

・香料（着香剤）：特開2002-146399号公報の表11～18に記載の香料組成物A。

- ・SR剤：ソイルリリースポリマー（クラリアントジャパン株式会社製、商品名「TexCare SRN-170C」、質量平均分子量：2000～3000、pH（20℃の5質量%水溶液）：4、粘度（20℃）：300 mPa・s）。TexCare SRN-170Cは、商品名：TexCare SRN-100（クラリアントジャパン社製、質量平均分子量：2000～3000）の70質量%水溶液である。
- ・HP-20：ポリエチレンイミンのエチレンオキシド付加体（BASF社製、商品名「Sokalan HP20」）。
- ・水酸化ナトリウム：鶴見曹達株式会社製、商品名「水酸化ナトリウム」。
- ・ダイクロサン（抗菌剤）：4, 4'-ジクロロ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル（BASF社製、商品名「Tinosan HP100」）。
- ・アルカラーゼ（酵素）：ノボザイムズ社製、商品名「Alcalase 2.5L」。
- ・色素（着色剤）：癸巳化成株式会社製、商品名「緑色3号」。
- ・MEA（アルカリ剤）：モノエタノールアミン（株式会社日本触媒製、商品名「モノエタノールアミン」）。
- ・精製水：関東化学株式会社製。

[0117] 「実施例1～9、比較例1、2」

＜液体洗浄剤の調製＞

表1、2に示す配合組成に従い、（A）成分、（B）成分、（C）成分及び任意成分（ただし、水酸化ナトリウム及びMEAを除く。）を添加し、混合した後、水酸化ナトリウム及びMEAを用いて混合液の25℃におけるpHを7に調整して、液体洗浄剤を調製した。なお、pHの測定には、pHメーター（東亜ディーケーケー社製の製品名「HM-30G」）を用いた。

得られた各例の液体洗浄剤について、以下のようにして、再汚染防止性、塗布洗浄性及び通常洗浄性を評価した。結果を表1、2に示す。

[0118] ＜評価＞

（再汚染防止性の評価）

各例の液体洗浄剤を用いて、以下に示す洗浄工程、すすぎ工程、乾燥工程をこの順序で3回繰り返す洗濯処理を行った。なお、被洗物として、下記の綿布、ポリエステル（PE）布、湿式人工汚染布及び肌シャツを用いた。

綿布：再汚染判定布として綿メリヤス（谷頭商店製）5 cm×5 cmを5枚。

PE布：再汚染判定布としてポリエステルトロピカル（谷頭商店製）5×5 cmを5枚。

湿式人工汚染布：財団法人洗濯科学協会製の汚染布（オレイン酸28.3%、トリオレイン15.6%、コレステロールオレート12.2%、流動パラフィン2.5%、スクアレン2.5%、コレステロール1.6%、ゼラチン7.0%、泥29.8%、カーボンブラック0.5%（質量比）の組成の汚れが付着した布）を20枚。

肌シャツ：BVD肌シャツ（LLサイズ、富士紡ホールディングス株式会社製）を細かく（3 cm×3 cm程度）裁断したもの。

[0119] 洗浄工程：

Terg-o-meter（UNITED STATES TESTING社製）内に、25℃の3°DH硬水900 mLを入れ、ここに各例の液体洗浄剤0.6 gを加え、次いで、前記被洗物を入れた。その後、3°DH硬水で浴比を20倍に調整し、120 rpm、25℃で10分間洗浄した。

[0120] すすぎ工程：

洗浄後の被洗物を1分間脱水した後、25℃の3°DH硬水900 mLを入れ、120 rpm、25℃で3分間すすいだ。この操作（脱水、すすぎ）を2回繰り返した。2回目には、25℃の3°DH硬水900 mLに、所定量の柔軟剤を添加してすすぎを行った。柔軟剤には、部屋干しソフラン（ライオン社製）を用いた。

[0121] 乾燥工程：

すすいだ被洗物を1分間脱水した後、再汚染判定布（綿布）のみを取り出

し、濾紙に挟み、アイロンで乾燥した。

別途、再汚染判定布（P E 布）のみを取り出し、濾紙に挟み、アイロンで乾燥した。

- [0122] 分光式色差計（日本電色工業株式会社製、製品名「S E 2 0 0」）を用い、洗濯処理前後の再汚染判定布（綿布）の反射率（Z 値）を測定し、下式より ΔZ を求めた。同様に、洗濯処理前後の再汚染判定布（P E 布）の反射率（Z 値）を測定し、下式より ΔZ を求めた。

$$\Delta Z = (\text{洗濯処理前の Z 値}) - (\text{洗濯処理後の Z 値})$$

- [0123] 綿布の再汚染判定布における ΔZ について、5 枚の平均値を求め、下記基準に基づいて液体洗剤による綿布への再汚染防止性を評価した。◎又は○であれば、綿布への再汚染防止性が良好であると判断した。

◎： ΔZ （平均値）が 5 未満。

○： ΔZ （平均値）が 5 以上 7 未満。

△： ΔZ （平均値）が 7 以上 9 未満。

×： ΔZ （平均値）が 9 以上。

- [0124] 同様に、P E 布の再汚染判定布における ΔZ について、5 枚の平均値を求め、下記基準に基づいて液体洗剤による P E 布への再汚染防止性を評価した。◎又は○であれば、P E 布への再汚染防止性が良好であると判断した。

◎： ΔZ （平均値）が 3 未満。

○： ΔZ （平均値）が 3 以上 4 未満。

△： ΔZ （平均値）が 4 以上 5 未満。

×： ΔZ （平均値）が 5 以上。

- [0125] （洗剤力の評価：インク汚れに対する塗布洗剤性）

5 c m × 5 c m にカットした綿布（綿メリヤス、谷頭商店製）1 0 枚を評価用布とし、油性ボールペン（Z E B R A 社製、商品名「C l i p - o n - S l i m 油性ボールペン」）の油性インクを塗り付けて、油性インク汚れが付着したインク汚布を作製した。この際、綿布の中央に直径 2 c m の円となるように油性インクを塗り付けた。

このインク汚垢布を、各例の液体洗浄剤を用いて以下の手順で洗浄した。

- [0126] インク汚垢布に付着させた油性インク汚れに各例の液体洗浄剤 0.05 mL を塗布し、3 分間放置した後、水 15 L に対して各例の液体洗浄剤 6 mL を溶解した洗濯液を使用し、下記洗濯方法により洗浄した。

洗浄試験器として T e r g - O - T o m e t e r (UNITED STATES TESTING 社製) を用いた。各例の液体洗浄剤を塗布し 3 分間放置した後の上記インク汚垢布 10 枚と、前記洗濯液とを洗浄試験器に入れ、浴比 30 倍に合わせて、120 rpm、15℃で 10 分間洗浄した。次に、二槽式洗濯機（三菱電機株式会社製、品番「CW-C30A1-H1」）に移し、1 分間脱水後、水道水（15℃、4°DH）30 L 中で 3 分間濯ぎ、風乾した。

油性インク汚れを付けなかった評価用布、洗浄前のインク汚垢布及び洗浄後のインク汚垢布について、それぞれ反射率を色差計（日本電色工業株式会社製、製品名「SE200」）で測定し、下記式（1）より洗浄率（%）を算出した。

$$\text{洗浄率 (\%)} = \{ (\text{洗浄前のインク汚垢布の } K/S - \text{洗浄後のインク汚垢布の } K/S) / (\text{洗浄前のインク汚垢布の } K/S - \text{評価用布の } K/S) \} \times 100 \quad \dots (1)$$

ただし、 K/S は式： $(1 - R/100)^2 / (2R/100)$ で求められる値であり、 R は評価用布、洗浄前のインク汚垢布又は洗浄後のインク汚垢布の反射率（%）である。

- [0127] インク汚垢布 10 枚について洗浄率（%）を算出し、その平均値を求め、下記基準に基づいてインク汚れに対する塗布洗浄性を評価した。◎又は○であれば、塗布洗浄性が良好であると判断した。

◎：洗浄率（平均値）が 40% 以上。

○：洗浄率（平均値）が 35% 以上 40% 未満。

△：洗浄率（平均値）が 30% 以上 35% 未満。

×：洗浄率（平均値）が 30% 未満。

[0128] (洗浄力の評価：リップスティック汚れに対する通常洗浄性)

洗浄力評価の污垢として、落としにくい油性状複合汚れの代表例であるリップスティック（口紅）を用いた。リップスティック（株式会社資生堂製、商品名「マキアージュ モイスチャールージュカラーオンタイプ赤」）を指に移しとり、それをPE布（ポリエステルトロピカル、谷頭商店製）10枚の布地表面に塗り付けて、リップスティック汚れが付着したリップスティック污垢布を作製した。この際、PE布の中央に直径3cmの円となるようにリップスティックを塗り付けた。

このリップスティック污垢布を、水15Lに対して各例の液体洗浄剤6mLを溶解した洗濯液を使用し、下記洗濯方法により洗浄した。

[0129] 洗浄試験器としてTerg-O-Tometer（UNITED STATES TESTING社製）を用いた。上記リップスティック污垢布10枚と、洗浄メリヤス布と、前記洗濯液とを洗浄試験器に入れ、浴比30倍に合わせて、120rpm、15℃で20分間洗浄した。次に、二槽式洗濯機（三菱電機株式会社製、品番「CW-C30A1-H1」）に移し、1分間脱水後、水道水（15℃、4°DH）30L中で3分間濯ぎ、風乾した。

洗浄前のリップスティック污垢布及び洗浄後のリップスティック污垢布について、それぞれa値を色差計（日本電色工業株式会社製、製品名「SE200」）で測定し、下記式2）より洗浄率（%）を算出した。

洗浄率（%）＝{（洗浄前のリップスティック污垢布のa値－洗浄後のリップスティック污垢布のa値）／洗浄前のリップスティック污垢布のa値}×100・・・（2）

[0130] リップスティック污垢布10枚について洗浄率（%）を算出し、その平均値を求め、下記基準に基づいてリップスティック汚れに対する通常洗浄性を評価した。◎又は○であれば、通常洗浄性が良好であると判断した。

◎：洗浄率（平均値）が60%以上。

○：洗浄率（平均値）が50%以上60%未満。

△：洗浄率（平均値）が40%以上50%未満。

×：洗浄率（平均値）が40%未満。

[0131] [表1]

配合組成 [質量%]			実施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) 成分	A-1		30	30	30	30	30	45	30	26	10
	A-2		0	5	0	5	0	0	0	0	0
	A-3		5	0	5	0	5	0	5	0	0
	A-4		0	0	0	0	0	5	0	8	11
(B) 成分	B-1		5	5	5	5	15	5	5	8.5	12
	B-2		10	10	10	10	15	12	10	7	2
(C) 成分	C-1		5	5	6	6	6	6	5	4	6
任意 成分	椰子脂肪酸		2	2	2	2	5	2	2	2	4
	エタノール		1	1	0	0	0	0	1	2	2
	PPG4000		1	1	1	1	1	1	1	1	0
	PTSH		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0
	乳酸ナトリウム		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
	MGDA		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0
	塩化カルシウム		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0
	安息香酸 ナトリウム		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5
	香料		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8
	SR剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	HP-20		1	1	1	1	1	1	1	1	0
	水酸化ナトリウム		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.2	0
	ダイクロサン		0	0	0	0	0	0	0.2	0	0
	アルカラーゼ		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
	色素		0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
MEA		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	3.5	
精製水			バランス								
合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100
割合 [質量%]	(B)成分		15.00	15.00	15.00	15.00	30.00	17.00	15.00	15.50	14.00
	A+B		50.00	50.00	50.00	50.00	65.00	67.00	50.00	49.50	35.00
質量比	A/B比		2.33	2.33	2.33	2.33	1.17	2.94	2.33	2.19	1.50
	B/C比		3.00	3.00	2.50	2.50	5.00	2.83	3.00	3.88	2.33
	B-2/B-1比		2.00	2.00	2.00	2.00	1.00	2.40	2.00	0.82	0.17
再汚染 防止性	対 綿布	ΔZ	3.5	3.5	3.5	3.5	2.0	5.5	3.5	3.5	5.0
		評価	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
	対 PE布	ΔZ	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	2.5	2.5	2.5	3.0
		評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
塗布洗浄性の評価			○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
通常洗浄性の評価			◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○

[0132]

[表2]

配合組成[質量%]		比較例		
		1	2	
(A) 成分	A-1	50	30	
	A-2	0	0	
	A-3	0	0	
	A-4	0	5	
(B) 成分	B-1	5	5	
	B-2	5	10	
(C) 成分	C-1	6	0	
任意 成分	椰子脂肪酸	2	2	
	エタノール	0	6	
	PPG4000	1	1	
	PTSH	0.2	0.2	
	乳酸ナトリウム	0.5	0.5	
	MGDA	0.5	0.5	
	塩化カルシウム	0.01	0.01	
	安息香酸 ナトリウム	0.3	0.3	
	香料	0.445	0.5	
	SR剤	0.5	0.5	
	HP-20	1.15	1.15	
	水酸化ナトリウム	0.75	0.75	
	ダイクロサン	0	0	
	アルカラーゼ	0.3	0.3	
	色素	0.0003	0.0003	
	MEA	0.5	0.5	
精製水		バランス		
合計		100	100	
割合 [質量%]	(B)成分	10.00	15.00	
	A+B	60.00	50.00	
質量比	A/B比	5.00	2.33	
	B/C比	1.67	—	
	B-2/B-1比	1.00	2.00	
再汚染 防止性	対綿布	Δ Z	7.5	
		評価	Δ	○
	対PE布	Δ Z	4.0	3.5
		評価	Δ	○
塗布洗浄性の評価		○	Δ	
通常洗浄性の評価		Δ	Δ	

[0133] 表 1、2 中、「バランス」とは、液体洗浄剤全体で 100 質量%とするのに必要な水（精製水）の配合量（質量%）である。

また、「A + B」は、液体洗浄剤中の（A）成分及び（B）成分の含有量の合計である。「A / B 比」は、（A）成分 / （B）成分で表される質量比である。「B / C 比」は、（B）成分 / （C）成分で表される質量比である。「B - 2 / B - 1 比」は、B - 2 / B - 1 で表される質量比である。

[0134] 表 1 から明らかなように、各実施例の液体洗浄剤は、再汚染防止性に優れ、かつ塗布洗浄性も良好であった。また、各実施例の液体洗浄剤は、比較例 1、2 の液体洗浄剤に比べて通常洗浄性にも優れていた。

一方、表 2 から明らかなように、A / B 比が 5.00 である比較例 1 の液体洗浄剤は、再汚染防止性に劣っていた。

（C）成分を含まない比較例 2 の液体洗浄剤は、塗布洗浄性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0135] 本発明の液体洗浄剤は、再汚染防止性に優れ、かつ塗布洗浄性も良好である。