

明 細 書

発明の名称： 繊維用洗浄剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、繊維用洗浄剤組成物、及び繊維の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、アニオン性界面活性剤、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩は、洗浄力及び起泡力に優れていることから家庭用及び工業用の洗浄成分として広く用いられている。アルキルベンゼンスルホン酸塩以外のアニオン性界面活性剤の一つとして、オレフィンスルホン酸塩、特に二重結合をオレフィン鎖の末端ではなく内部に有する内部オレフィンを原料として得られる内部オレフィンスルホン酸塩が報告されている。また、洗浄水中の硬度成分を捕捉することでアニオン界面活性剤の洗浄力を向上させる為に、ゼオライト等の金属イオンキレート剤を使用することが知られている。繊維に付着した汚れの洗浄力を向上させる為に、ポリオキシアルキレン基を有するノニオン界面活性剤を含有することも知られている。

[0003] 特開 2 0 1 4 - 7 6 9 8 8 号公報には、(A) 炭素数 1 6 の内部オレフィンスルホン酸塩及び／又は (B) 炭素数 1 8 の内部オレフィンスルホン酸塩を含有し、当該 (A) 成分と (B) 成分の含有質量比 (A / B) が 0 / 1 0 0 ~ 7 0 / 3 0 であり、とりわけ毛髪洗浄時の起泡性、泡質、速泡性、泡切れ性、特に泡質に優れた内部オレフィンスルホン酸塩組成物が開示されている。

[0004] 欧州特許公開公報 3 7 7 2 6 1 号には、 β -ヒドロキシ体を 2 5 % 以上含有する内部オレフィンスルホン酸塩を含有する、洗浄性に優れた洗浄剤組成物が開示されている。内部オレフィンスルホン酸塩の炭素数は 1 2 ~ 2 0 が好ましい事が記載されている。具体例に、炭素数 1 8 の内部オレフィンスルホン酸塩とゼオライト A を 2 5 質量% 含む粒状洗濯洗剤組成物が記載されている。

[0005] 特開 2 0 0 3 - 8 1 9 3 5 号公報には、二重結合が 2 位に存在する割合の

合計が20～95%でありかつシス体／トランス体の比率が1／9～6／4である炭素数8～30の内部オレフィンをスルホン化し、中和し、加水分解して得られることを特徴とする内部オレフィンスルホン酸塩を含む洗浄剤組成物が記載されている。処方例1には、内部オレフィンスルホン酸塩と、ポリオキシエチレン基を有するノニオン界面活性剤、及びゼオライトを25質量%含む衣料用粒状洗剤組成物が記載されている。

[0006] 特開平3-126793号公報には、炭素数12～18の内部オレフィンから誘導された内部オレフィンスルホン酸塩と、HLB値が10.5以下の非イオン性界面活性剤を特定比で含む洗剤組成物が記載されている。実施例では、比較例として炭素数18の内部オレフィンスルホン酸塩を用いて、塩化ナトリウムと炭酸ナトリウムでイオン強度を調節した水での洗浄評価が記載されている。

発明の概要

[0007] しかしながら特開2014-76988号公報、欧州特許公開公報377261号、特開2003-81935号公報、特開平3-126793号公報のいずれにも、繊維に付着した汚れの洗浄力を維持しつつ、繊維を柔らかくする課題の記載はない。また特開平3-126793号公報には、HLBが低いノニオン界面活性剤と内部オレフィンスルホン酸塩を併用することで、洗浄力が増強する技術が開示されているが、HLBが低いノニオン界面活性剤は、特定の炭素数を有する内部オレフィンスルホン酸塩による繊維の柔軟化効果を阻害していることを本発明者らは見出した。

[0008] 本発明は、繊維に付着した汚れの洗浄力を維持しつつ、繊維を柔らかく仕上げる事が出来る、繊維用洗浄剤組成物、及び繊維の洗浄方法に関する。

[0009] 本発明者らは、特定の炭素鎖長を有する内部オレフィンスルホン酸塩に繊維を柔らかくする効果があることを見出し、更には、繊維用洗浄剤組成物中に金属イオンキレート剤が特定量以上含有することで、特定の炭素鎖長を有する内部オレフィンスルホン酸塩の繊維の柔軟化効果を阻害することを見出した。また本発明者らは、特定の炭素鎖長を有する内部オレフィンスルホン酸

塩を含有する繊維用洗浄剤組成物において、従来から洗浄力の向上の為に一般的に用いられる成分の量を制限することで、繊維に付着した汚れの洗浄力を維持しつつ、繊維を柔らかく仕上げる事が出来ることを見出した。

[0010] 本発明は、下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含有する繊維用洗浄剤組成物であって、（Ｂ）成分と（Ａ）成分の質量比（Ｂ）／（Ａ）が０以上１．０以下であり、該組成物が（Ｂ）成分を含む場合は、（Ｂ）成分がＨＬＢ１０．５を超えるノニオン界面活性剤であり、（Ｃ）成分の含有量が２０質量％以下であり、該組成物が硬度成分を含む水中での繊維の洗浄に用いる為の組成物である、繊維用洗浄剤組成物に関する。

（Ａ）成分：炭素数１７以上２４以下の内部オレフィンスルホン酸塩

（Ｂ）成分：ノニオン界面活性剤

（Ｃ）成分：金属イオンキレート剤

[0011] すなわち、本発明は、下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含有する繊維用洗浄剤組成物であって、（Ｂ）成分と（Ａ）成分の質量比（Ｂ）／（Ａ）が０以上１．０以下であり、該組成物が（Ｂ）成分を含む場合は、ＨＬＢ１０．５を超えるノニオン界面活性剤〔以下、（Ｂ１）成分という〕を含有し、（Ｃ）成分の含有量が２０質量％以下であり、該組成物が硬度成分を含む水中での繊維の洗浄に用いる為の組成物である、繊維用洗浄剤組成物に関する。

（Ａ）成分：炭素数１７以上２４以下の内部オレフィンスルホン酸塩

（Ｂ）成分：ノニオン界面活性剤

（Ｃ）成分：金属イオンキレート剤

[0012] また、本発明は、下記（Ａ）成分及び水を含有する洗浄液で繊維を洗浄する方法であって、洗浄液の硬度が０° d Hを超える、繊維の洗浄方法に関する。

（Ａ）成分：炭素数１７以上２４以下の内部オレフィンスルホン酸塩

[0013] また、本発明は、下記（Ａ）成分及び水を含有する洗浄液で繊維を洗浄する方法であって、洗浄液中の水の硬度が０° d Hを超える、繊維の洗浄方法

に関する。

(A) 成分：炭素数 17 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩

[0014] 本発明によれば、繊維に付着した汚れの洗浄力を維持しつつ、繊維を柔らかく仕上げる事が出来る繊維用洗浄剤組成物、及び繊維の洗浄方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] < (A) 成分 >

本発明の (A) 成分は、炭素数 17 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩であり、繊維の柔軟性を向上する作用を有する。炭素数 17 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩の炭素数は、スルホン酸塩が共有結合した内部オレフィンの炭素数を表す。炭素数 17 以上 24 以下の内部オレフィンスルホン酸塩の炭素数は、繊維を柔らかくする観点から、17 以上、好ましくは 18 以上、そして、24 以下、好ましくは 22 以下、より好ましくは 20 以下である。

[0016] 本発明の内部オレフィンスルホン酸塩は、原料として、炭素数 17 以上 24 以下の内部オレフィン（二重結合をオレフィン鎖の内部に有するオレフィン）をスルホン化、中和及び加水分解することにより得られるスルホン酸塩である。

かかる内部オレフィンには、二重結合の位置が炭素鎖の 1 位に存在する、いわゆるアルファオレフィン（以下、 α -オレフィンともいう。）を微量に含有するものも含まれる。また、内部オレフィンをスルホン化すると、定量的に β -サルトンが生成し、 β -サルトンの一部は、 γ -サルトン、オレフィンスルホン酸へと変化し、更にこれらは中和・加水分解工程においてヒドロキシアлкァンスルホン酸塩と、オレフィンスルホン酸塩へと転換する（例えば、J. Am. Oil Chem. Soc. 69, 39(1992)）。ここで、得られるヒドロキシアлкァンスルホン酸塩のヒドロキシ基は、アルカン鎖の内部にあり、オレフィンスルホン酸塩の二重結合はオレフィン鎖の内部にある。また、得られる生成物は、主にこれらの混合物であり、またその一部には、炭素鎖の末端

にヒドロキシ基を有するヒドロキシアルカンスルホン酸塩、又は炭素鎖の末端に二重結合を有するオレフィンスルホン酸塩が微量に含まれる場合もある。

。本明細書では、これらの各生成物及びそれらの混合物を総称して内部オレフィンスルホン酸塩（（A）成分）という。また、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩を内部オレフィンスルホン酸塩のヒドロキシ体（以下、HASともいう。）、オレフィンスルホン酸塩を内部オレフィンスルホン酸塩のオレフィン体（以下、IOSともいう。）という。

なお、（A）成分中の化合物のHASとIOSの質量比は、高速液体クロマトグラフィー質量分析計（以下、HPLC-MSと省略）により測定できる。具体的には、（A）成分のHPLC-MSピーク面積から質量比を求めることができる。

[0017] 内部オレフィンスルホン酸塩の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属（1／2原子）塩、アンモニウム塩又は有機アンモニウム塩が挙げられる。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩が挙げられる。有機アンモニウム塩としては炭素数2以上6以下のアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。内部オレフィンスルホン酸塩の塩は、汎用性の観点から、好ましくはアルカリ金属塩であり、より好ましくはナトリウム塩、カリウム塩である。

[0018] （A）成分の内部オレフィンスルホン酸塩のスルホン酸基は、上記の製法から明らかなように、内部オレフィンスルホン酸塩の炭素鎖、すなわちオレフィン鎖又はアルカン鎖の内部に存在し、その一部に炭素鎖の末端にスルホン酸基が存在するものも微量に含まれる場合もある。本発明においては、（A）成分中における、スルホン酸基が2位に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量は、繊維の柔軟性向上の観点から、（A）成分中に、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは35質量%以上、より更に好ましくは40

質量%以上、そして、好ましくは60質量%以下である。

[0019] (A) 成分中における、スルホン酸基が6位以上に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量は、繊維の柔軟性向上の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

[0020] (A) 成分中における、スルホン酸基が5位以上に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量は、繊維の柔軟性向上の観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下、より更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下であり、製造の容易性の観点から、好ましくは0質量%を超え、より好ましくは5質量%以上である。

[0021] (A) 成分中における、スルホン酸基が2位以上4位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量と、スルホン酸基が5位以上9位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量との質量比である、(スルホン酸基が2位以上4位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量) / (スルホン酸基が5位以上9位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量) は、繊維の柔軟性向上の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.8以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは1.5以上、より更に好ましくは2以上、より更に好ましくは2.5以上、より更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上、より更に好ましくは4.5以上であり、製造の容易性の観点から、好ましくは20以下であり、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下、より更に好ましくは6以下である。

尚、(A) 成分中における、スルホン酸基の位置の異なる各化合物の含有

量は、HPLC-MSにより測定できる。本明細書におけるスルホン酸基の位置の異なる各化合物の含有量は、(A)成分の全HAS体における、スルホン酸基が各位置にある化合物のHPLC-MSピーク面積に基づく質量比として求めるものとする。

- [0022] (A)成分中における、スルホン酸基が1位に存在するオレフィンスルホン酸塩の含有量は、洗浄に用いる水の温度が0℃以上15℃以下の低温であっても、繊維に良好な柔軟性を付与できる観点から、(A)成分中に、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、そして、生産コストの低減、及び生産性向上の観点から、好ましくは0.01質量%以上である。

これらの化合物のスルホン酸基の位置は、オレフィン鎖又はアルカン鎖における位置である。

- [0023] 前記の内部オレフィンスルホン酸塩は、ヒドロキシ体とオレフィン体の混合物であることが出来る。(A)成分中の内部オレフィンスルホン酸塩のオレフィン体の含有量と内部オレフィンスルホン酸塩のヒドロキシ体の含有量との質量比(オレフィン体/ヒドロキシ体)は、0/100以上、更に5/95以上、そして、50/50以下、更に40/60以下、更に30/70以下、更に25/75以下であることが出来る。

- [0024] (A)成分中における内部オレフィンスルホン酸塩のヒドロキシ体の含有量と内部オレフィンスルホン酸塩のオレフィン体の含有量との質量比は、(A)成分から、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によりヒドロキシ体とオレフィン体を分離した後、実施例に記載の方法により測定することができる。

- [0025] (A)成分は、原料である炭素数17以上24以下の内部オレフィンをスルホン化、中和及び加水分解することにより製造することができる。スルホン化反応は、内部オレフィン1モルに対し三酸化硫黄ガスを1.0～1.2モル反応させることにより行うことができる。反応温度は、20～40℃で行うことができる。

中和は、スルホン酸基の理論値に対し1.0～1.5モル倍量の水酸化ナトリウム、アンモニア、2-アミノエタノール等のアルカリ水溶液を反応させることにより行なわれる。加水分解反応は、水の存在下、90～200℃で30分～3時間反応を行えばよい。これらの反応は、連続して行うことができる。また反応終了後は、抽出、洗浄等により精製することができる。

なお、内部オレフィンスルホン酸塩（A）を製造するにあたり、炭素数17以上24以下に分布を有する原料内部オレフィンを用いてスルホン化、中和、加水分解の処理を行ってもよく、単一の炭素数を有する原料内部オレフィンを用いてスルホン化、中和、加水分解の処理を行ってもよく、また必要に応じて予め製造した異なる炭素数を有する複数種の内部オレフィンスルホン酸塩を混合してもよい。

[0026] 本発明において内部オレフィンとは、上記の如く、二重結合をオレフィン鎖の内部に有するオレフィンをいう。（A）成分の内部オレフィンの炭素数は、17以上24以下である。（A）成分に使用される内部オレフィンは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0027] 原料内部オレフィンをスルホン化し、中和し、加水分解して、（a1）成分を特定量含む（A）成分の内部オレフィンスルホン酸塩を得る場合、原料内部オレフィン中における二重結合が2位に存在する内部オレフィンの合計含有量は、繊維の柔軟性向上の観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは35質量%以上、より更に好ましくは40質量%以上、そして、好ましくは60質量%以下である。

[0028] 原料内部オレフィン中における二重結合が1位に存在するオレフィン、いわゆるアルファオレフィンの合計含有量は、洗浄に用いる水の温度が0℃以上15℃以下の低温であっても、繊維に良好な柔軟性を付与できる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、そして、生産コストの

低減、及び生産性向上の観点から、好ましくは0.01質量%以上である。

[0029] 原料内部オレフィン中における二重結合が6位以上に存在するオレフィンの含有量は、繊維の柔軟性向上の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。なお、原料内部オレフィン中における二重結合の位置の最大値は、炭素数により異なる。

[0030] 原料内部オレフィン中における二重結合の分布は、例えば、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC-MSと省略）により測定することができる。具体的には、ガスクロマトグラフ分析計（以下、GCと省略）により炭素鎖長及び二重結合位置の異なる各成分を正確に分離し、それぞれを質量分析計（以下、MSと省略）にかけることで、その二重結合位置を同定することができ、そのGCピーク面積から各々の割合を求めることができる。

[0031] < (B) 成分 >

(B) 成分は、ノニオン界面活性剤である。(B) 成分は任意の成分であるが、本発明の繊維用洗浄剤組成物が(B) 成分を含有する場合は、HLBが10.5を超えるノニオン界面活性剤〔(B1) 成分〕を含有する。

好ましい(B1) 成分はポリオキシエチレン基を含みHLBが10.5を超え19以下のノニオン界面活性剤である。本発明に配合される(B1) 成分のHLBは、(A) 成分の繊維の柔軟化効果向上の観点から、好ましくは11以上、より好ましくは12以上、更に好ましくは13以上、より更に好ましくは14以上、より更に好ましくは15以上、より更に好ましくは16以上、そして、好ましくは19以下である。

本発明における(B1) 成分のHLBの値は、(B1) 成分がポリオキシエチレン基を含む場合、下記式で算出されるHLBを言う。ポリオキシエチレン基の平均分子量とは、オキシエチレン基の付加モル数が分布を有する場

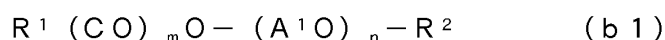
合、平均付加モル数から算出された平均分子量を表す。また（B 1）成分の平均分子量とは、炭化水素基などの疎水基が分布を有する場合やポリオキシエチレン基の付加モル数が分布を有する場合は、平均値で算出される分子量である。

$$HLB = \left[\left(\text{ポリオキシエチレン基の平均分子量} \right) / \left[\left(B 1 \right) \text{成分の平均分子量} \right] \right] \times 20$$

尚、以下に具体的なノニオン界面活性剤を例示するが、前記のオキシエチレン基をエチレンオキシ基と称する場合がある。

また、本発明において、ノニオン界面活性剤がポリオキシエチレン基を含まない場合、ノニオン界面活性剤のHLBは、“Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 107, No. 1, September 1985”に記載された国枝らの方法に従って測定されたものを言う。この文献には、特定の温度（ T_{HLB} ）とグリフィン（Griffin）によるHLB数とが線形関係にあるという知見に基づくHLBの測定法である。

[0032] （B 1）成分は、HLBが10.5を超え、好ましくは19以下であり、且つ下記一般式（b 1）で表されるノニオン界面活性剤が好適である。



〔式中、 R^1 は炭素数9以上16以下の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、COはカルボニル基であり、mは0又は1の数であり、 A^1O 基はエチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる1種以上の基であり、nは平均付加モル数であって、6以上50以下の数である。〕

[0033] 一般式（b 1）中、 R^1 は炭素数9以上16以下の脂肪族炭化水素基である。 R^1 の炭素数が長くなるほどHLBの値は低くなり、また短い方がHLBの値が高くなる。繊維に付着した汚れをより落としやすくする点で、 R^1 の炭素数は、9以上、好ましくは10以上、より好ましくは11以上、そして、繊維の柔軟化効果をより高める点で、16以下、好ましくは15以下、より好ましくは14以下である。

R¹の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基及びアルケニル基から選ばれる基が好ましい。

[0034] 一般式 (b 1) 中、A¹O基は、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる1種以上の基である。エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基を含む場合は、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基は、ブロック型結合でもランダム型結合であっても良い。A¹O基は、(A)成分による繊維の柔軟化効果を阻害させない観点から、エチレンオキシ基を含む基であることが好ましい。A¹O基がエチレンオキシ基の場合、プロピレンオキシ基の場合よりもHLBの値が高くなる。

[0035] 一般式 (b 1) 中、nは平均付加モル数であって、6以上50以下の数である。nの数が大きくなる程HLBの値は高くなり、小さくなる程HLBの値は低くなる。nは、(A)成分による繊維の柔軟化効果を阻害させない観点から、6以上、好ましくは6.5以上、より好ましくは7以上、更に好ましくは8以上、より更に好ましくは9以上、より更に好ましくは10以上、より更に好ましくは12以上、そして、繊維に付着した汚れの洗浄性の観点から、50以下、好ましくは45以下が好ましく、より好ましくは40以下、更に好ましくは35以下、より更に好ましくは26以下、より更に好ましくは24以下である。

[0036] 本発明の繊維用洗浄剤組成物が(B)成分を含有する場合、必ず(B1)成分も含有する。本発明の繊維用洗浄剤組成物が(B)成分を含有する場合、(B)成分中、(B1)成分の含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下であり、100質量%であってもよい。

本発明の繊維用洗浄剤組成物は、(B)成分として、(B1)成分以外のノニオン界面活性剤、すなわち、HLB10.5以下のノニオン界面活性剤を含有してもよい。HLB10.5以下のノニオン界面活性剤としては、前記一般式 (b 1) で表されるノニオン界面活性剤であって、HLBが10.

5以下となるように構造を変更したノニオン界面活性剤などが挙げられる。

[0037] < (C) 成分 >

(C) 成分は、金属イオンキレート剤である。本発明の繊維用洗浄剤組成物は、任意に (C) 成分である、金属イオンキレート剤を含有する。繊維用洗浄剤組成物の洗浄性の向上を目的に、金属イオンキレート剤を含有することが一般的に行われている。しかしながら、本発明者らは、繊維用洗浄剤組成物中の含有量を制限することで、繊維を柔らかく仕上げることができることを見出した。本発明の (C) 成分は、2価以上の金属イオンをキレートすることが出来る金属イオンキレート剤が好ましい。また本発明の (C) 成分は、(C 1) 無機化合物である金属イオンキレート剤及び (C 2) 有機化合物である金属イオンキレート剤から選ばれる1種以上の金属イオンキレート剤が好ましい。

[0038] [(C 1) 無機化合物である金属イオンキレート剤]

(C 1) 成分は、(C 1-1) アルカリ金属ケイ酸塩、(C 1-2) アルミノケイ酸塩及び (C 1-3) トリポリリン酸塩から選ばれる1種以上が好ましい。

[0039] [(C 1-1) アルカリ金属ケイ酸塩]

アルカリ金属ケイ酸塩は、ケイ酸(SiO_2)のアルカリ金属塩であり、アルカリ金属ケイ酸塩の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、Mはアルカリ金属を表す) が0.5~2.6の化合物が一般的に用いられる。より具体的には、次の一般式(c 1-1)で示される組成を有するものである。



[式中、Mはアルカリ金属からなる群より選択される1種又は2種以上の組み合わせを示し、Meは元素の周期律表でのII族、III族、IV族及びVIII族から選ばれる1種又は2種以上の元素であり、 $y/x = 0.5$ 以上2.6以下、 $z/x = 0.01$ 以上1.0以下、 $w = 0$ 以上2.0以下、 $n/m = 0.5$ 以上2.0以下である。]

[0040] 一般式(c 1-1)において、Mであるアルカリ金属としては、Na、K等

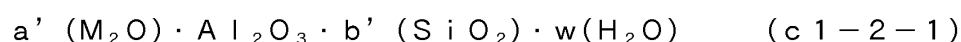
が挙げられる。これらは単独で或いは例えば Na_2O と K_2O とが混合して M_2O 成分を構成してもよい。Me は Mg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe 等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくは Mg、Ca である。また、これらは単独で或いは 2 種以上混合していてもよく、例えば MgO 、 CaO 等が混合して Me_mO_n 成分を構成していてもよい。

[0041] また、一般式 (c 1 - 1) において、 y/x は 0.5 以上、好ましくは 1.5 以上、そして、2.6 以下、2.2 以下である。 y/x が 2.6 を超えるとイオン交換能も低くなる。また、一般式 (c 1 - 1) において、 z/x が 1.0 を超えるとイオン交換能が低くなる。 x 、 y 、 z は前記の y/x 比、 z/x 比に示されるような関係であれば特に限定されるものではない。なお、前記のように $x(\text{M}_2\text{O})$ が例えば $x'(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x''(\text{K}_2\text{O})$ となる場合は、 x は $x' + x''$ となる。このような関係は、 $z(\text{Me}_m\text{O}_n)$ 成分が 2 種以上のものからなる場合における z においても同様である。また、 n/m は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には 0.5、1.0、1.5、2.0 の値から選ばれる。

[0042] 一般式 (c 1 - 1) で表されるアルカリ金属ケイ酸塩は、イオン交換容量として、好ましくは $100 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 以上、より好ましくは $200 \sim 600 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ を有するものである。一般式 (c 1 - 1) で表されるアルカリ金属ケイ酸塩は、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。

[0043] [(C 1 - 2) アルミノケイ酸塩]

アルミノケイ酸塩としては結晶性又は非結晶性のいずれでもよいが、2 価の金属イオン交換捕捉能が高い化合物として、結晶性のアルミノケイ酸塩が好ましい。結晶性のアルミノケイ酸塩は、一般にゼオライトと言われているものであり、より具体的には、次の一般式 (c 1 - 2 - 1) で示される組成を有するものである。



〔式中、Mはアルカリ金属原子、 a' 、 b' 、 w は各成分のモル数を表し、一般的には a' は0.7以上1.5以下、 b' は0.8以下6未満であり、 w は任意の正数である。〕

[0044] 一般式(c 1 - 2 - 1)中、次の一般式(c 1 - 2 - 2)で表されるものが好ましい。



〔式中、 n は1.8以上3.0以下、 w は1以上6以下の数を表す。〕

結晶性のアルミノケイ酸塩（ゼオライト）としては、A型、X型、P型ゼオライトに代表される平均一次粒径0.1 μm 以上10 μm 以下の合成ゼオライトが好適に使用される。ゼオライトは粉末及び／又はゼオライトスラリーを乾燥して得られるゼオライト凝集乾燥粒子として配合してもよい。

[0045] 〔(C 1 - 3) トリポリリン酸塩〕

無機化合物である金属イオンキレート剤の具体例の一つとして、1種以上のトリポリリン酸塩が挙げられる。トリポリリン酸塩の塩を形成する対イオンとしては、ナトリウムイオン及びカリウムイオンから選ばれるイオンが挙げられる。

[0046] 〔(C 2) 有機化合物である金属イオンキレート剤〕

本発明に用いることができる有機化合物である金属イオンキレート剤としては、

(C 2 - 1) アミノ基を含まない、炭素数4以上12以下の、2価以上4価以下のカルボン酸又はその塩、

(C 2 - 2) アミノ基を含み、炭素数4以上10以下の、2価以上4価以下のカルボン酸又はその塩、並びに

(C 2 - 3) 分子内にホスホン酸基又はその塩を有する化合物から選ばれる1種以上の有機化合物が挙げられる。

[0047] (C 2 - 1) 成分としては、具体的にはクエン酸、酒石酸、コハク酸及びリンゴ酸から選ばれる1種以上のカルボン酸又はその塩が挙げられる。

(C 2 - 2) 成分としては、具体的には、ニトリロトリ酢酸、エチレンジ

アミン四酢酸、3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノジコハク酸、ジエチレントリアミン五酢酸及びヒドロキシメチルエチレンジアミン三酢酸から選ばれる1種以上のカルボン酸又はその塩が挙げられる。

(C 2-3) 成分としては、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-ヒドロキシエチリデン-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、ニトリロトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸等の有機ホスホン酸誘導体等が挙げられる。

(C 2-1) 成分～(C 2-3) 成分の塩としては、Na、K等のアルカリ金属塩、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等の炭素数2以上6以下のアルカノールアミンを塩とすることが汎用性の点から好ましい。

[0048] <組成等>

本発明の繊維用洗浄剤組成物中の(A)成分の含有量は、繊維の洗浄に際し、繊維用洗浄剤組成物の質量あたりの繊維への柔軟性の付与効果がより向上する観点から、好ましくは4質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは6質量%以上、より更に好ましくは7質量%以上、より更に好ましくは8質量%以上、より更に好ましくは9質量%以上、そして、配合コストの観点から、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

なお繊維用洗浄剤組成物に含まれる(A)成分の含有量は、対イオンをナトリウムイオンと仮定して算出した値に基づくものとする。すなわちナトリウム塩換算の含有量である。

[0049] 本発明の繊維用洗浄剤組成物において、(B)成分の含有量と(A)成分の含有量の質量比(B)/(A)は、繊維用洗浄剤組成物の質量あたりの繊維に付着した汚れの洗浄性がより向上する観点から、0以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.08以上、更に好ましくは0.1以上、よ

り更に好ましくは0.15以上、より更に好ましくは0.2以上、そして、繊維の洗浄に際し、繊維用洗浄剤組成物の質量あたりの繊維への柔軟性の付与効果がより向上する観点から、1.0以下、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下、より更に好ましくは0.45以下、より更に好ましくは0.40以下、より更に好ましくは0.35以下、より更に好ましくは0.30以下である。

[0050] 本発明の繊維用洗浄剤組成物中の(C)成分の含有量は、繊維の洗浄に際し、繊維用洗浄剤組成物の質量あたりの繊維への柔軟性の付与効果がより向上する観点から、20質量%以下、好ましくは18質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下、そして、繊維に付着した汚れの洗浄性をより向上させる観点から、好ましくは0質量%を超える量であり、より好ましくは0.5質量%以上である。本発明の繊維用洗浄剤組成物中の(C)成分の含有量は、0質量%、すなわち(C)成分を含まないことが好ましい。

なお繊維用洗浄剤組成物に含まれる(C)成分の含有量は、対イオンをH、即ち酸型と仮定して算出した値に基づくものとする。

[0051] 本発明の繊維用洗浄剤組成物において、(C)成分の含有量と(A)成分の含有量の質量比(C)/(A)は、繊維用洗浄剤組成物の質量あたりの繊維への柔軟性の付与効果がより向上する観点から、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.8以下、より更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下であり、そして、0以上であり、0であってもよい。

[0052] 本発明の繊維用洗浄剤組成物は、硬度成分を含む水中での繊維の洗浄に適

している。前記の「硬度成分を含む水中での繊維の洗浄に適している。」とは、本発明の繊維用洗浄剤組成物を用いて硬度成分を含む水中で繊維を洗浄することにより、繊維が柔らかく仕上がり、且つ繊維に付着した汚れを洗浄できることを意味する。

洗浄に使用する硬度成分を含有する水において、水の硬度は、繊維への柔軟性付与効果がより向上する観点から、ドイツ硬度で、好ましくは 1°dH 以上、より好ましくは 2°dH 以上、更に好ましくは 3°dH 以上、そして、好ましくは 20°dH 以下、より好ましくは 18°dH 以下、更に好ましくは 15°dH 以下である。ここで、本明細書におけるドイツ硬度($^{\circ} \text{dH}$)とは、水中におけるカルシウム及びマグネシウムの濃度を、 CaCO_3 換算濃度で $1 \text{ mg/L (ppm)} = \text{約} 0.056^{\circ} \text{dH}$ ($1^{\circ} \text{dH} = 17.8 \text{ ppm}$)で表したものを指す。

このドイツ硬度のためのカルシウム及びマグネシウムの濃度は、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩を使用したキレート滴定法で求められる。

本明細書における水のドイツ硬度の具体的な測定方法を下記に示す。

[0053] <水のドイツ硬度の測定方法>

[試薬]

・ 0.01 mol/l EDTA・ 2 Na 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの 0.01 mol/l 水溶液（滴定用溶液、 0.01 M EDTA-Na_2 、シグマアルドリッチ（SIGMA-ALDRICH）社製）

・Universal BT指示薬（製品名：Universal BT、（株）同仁化学研究所製）

・硬度測定用アンモニア緩衝液（塩化アンモニウム 67.5 g を 28 w/v %アンモニア水 570 ml に溶解し、イオン交換水で全量を 1000 ml とした溶液）

[硬度の測定]

（１）試料となる水 20 ml をホールピペットでコニカルビーカーに採取する。

(2) 硬度測定用アンモニア緩衝液 2 ml 添加する。

(3) Universal BT 指示薬を 0.5 ml 添加する。添加後の溶液が赤紫色であることを確認する。

(4) コニカルビーカーをよく振り混ぜながら、ビュレットから 0.01 mol/l EDTA・2Na 溶液を滴下し、試料となる水が青色に変色した時点を滴定の終点とする。

(5) 全硬度は下記の算出式で求める。

$$\text{硬度 (°dH)} = T \times 0.01 \times F \times 56.0774 \times 100 / A$$

T : 0.01 mol/l EDTA・2Na 溶液の滴定量 (mL)

A : サンプル容量 (20 mL、試料となる水の容量)

F : 0.01 mol/l EDTA・2Na 溶液のファクター

[0054] <繊維>

本発明の繊維用洗浄剤組成物で洗浄する繊維は、疎水性繊維、親水性繊維のいずれでも良い。疎水性繊維としては、例えば、タンパク質系繊維（牛乳タンパクガゼイン繊維、プロミックスなど）、ポリアミド系繊維（ナイロンなど）、ポリエステル系繊維（ポリエステルなど）、ポリアクリロニトリル系繊維（アクリルなど）、ポリビニルアルコール系繊維（ビニロンなど）、ポリ塩化ビニル系繊維（ポリ塩化ビニルなど）、ポリ塩化ビニリデン系繊維（ビニリデンなど）、ポリオレフィン系繊維（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリウレタン系繊維（ポリウレタンなど）、ポリ塩化ビニル／ポリビニルアルコール共重合系繊維（ポリクレラールなど）、ポリアルキレンパラオキシベンゾエート系繊維（ベンゾエートなど）、ポリフルオロエチレン系繊維（ポリテトラフルオロエチレンなど）、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリコーンカーバイト繊維、岩石繊維（ロックファイバー）、鉍滓繊維（スラッグファイバー）、金属繊維（金糸、銀糸、スチール繊維）等が例示される。親水性繊維としては、例えば、種子毛繊維（綿、もめん、カボックなど）、靱皮繊維（麻、亜麻、苧麻、大麻、黄麻など）、葉脈繊維（マニラ麻、サイザル麻など）、やし繊維、いぐさ、わら、獣毛繊維（羊毛

、モヘア、カシミア、らくだ毛、アルパカ、ビキューナ、アンゴラなど）、絹繊維（家蚕絹、野蚕絹）、羽毛、セルロース系繊維（レーヨン、ポリノジック、キュプラ、アセテートなど）等が例示される。

本発明の繊維用洗浄剤組成物で洗浄した後の繊維の柔らかさが、より実感しやすい観点から、繊維は木綿繊維を含む繊維であることが好ましい。繊維中の木綿繊維の含有量は、より繊維の柔らかさが向上する観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

[0055] <繊維製品>

本発明において繊維製品とは、前記の疎水性繊維や親水性繊維を用いた織物、編物、不織布等の布帛及びそれを用いて得られたアンダーシャツ、Ｔシャツ、Ｙシャツ、ブラウス、スラックス、帽子、ハンカチ、タオル、ニット、靴下、下着、タイツ等の製品を意味する。本発明の繊維用洗浄剤組成物で洗浄した後の繊維の柔らかさが、より実感しやすい観点から、繊維製品は木綿繊維を含む繊維製品であることが好ましい。繊維製品中の木綿繊維の含有量は、より繊維の柔らかさが向上する観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

[0056] <任意成分>

〔（Ｄ）成分：（Ａ）成分以外の界面活性剤〕

本発明の繊維用洗浄剤組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、（Ｄ）成分として（Ａ）成分以外の界面活性剤を使用することが出来る。（Ｄ）成分としては、下記（ｄ１）成分、（ｄ２）成分、（ｄ３）成分及び（ｄ４）成分から選ばれる１種以上のアニオン界面活性剤が挙げられる。また、他の（Ｄ）成分としては、（ｄ５）成分として水酸基又はポリオキシアルキレン基を有するノニオン界面活性剤が挙げられる。

（ｄ１）成分：アルキル又はアルケニル硫酸エステル塩

(d 2) 成分：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又は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塩

(d 3) 成分：スルホン酸塩基を有するアニオン界面活性剤（但し、(A) 成分を除く）

(d 4) 成分：脂肪酸又はその塩

[0057] (d 1) 成分として、より具体的には、アルキル基の炭素数が10以上18以下のアルキル硫酸エステル塩、及びアルケニル基の炭素数が10以上18以下のアルケニル硫酸エステル塩から選ばれる1種以上のアニオン界面活性剤が挙げられる。洗浄性向上の観点から、(d 1) 成分は、アルキル基の炭素数が12以上14以下のアルキル硫酸塩から選ばれる1種以上のアニオン界面活性剤が好ましく、アルキル基の炭素数が12以上14以下のアルキル硫酸ナトリウムから選ばれる1種以上のアニオン界面活性剤がより好ましい。

[0058] (d 2) 成分として、より具体的には、アルキル基の炭素数が10以上18以下、アルキレンオキシドの平均付加モル数が1以上3以下のポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、及びアルケニル基の炭素数が10以上18以下、アルキレンオキシドの平均付加モル数が1以上3以下の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塩から選ばれる1種以上のアニオン界面活性剤が挙げられる。洗浄性向上の観点から、(d 2) 成分は、エチレンオキシドの平均付加モル数が1以上2.2以下であるポリオキシエチレンアルキル硫酸塩が好ましく、アルキル基の炭素数が12以上14以下でかつ、エチレンオキシドの平均付加モル数が1以上2.2以下であるポリオキシエチレンアルキル硫酸塩がより好ましく、さらに、これらのナトリウム塩が更に好ましい。

[0059] (d 3) 成分であるスルホン酸塩基を有するアニオン界面活性剤とは、親水基としてスルホン酸塩を有するアニオン界面活性剤を表す（但し、(A) 成分を除く）。

(d 3) 成分として、より具体的には、アルキル基の炭素数が10以上1

8以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルケニル基の炭素数が10以上18以下のアルケニルベンゼンスルホン酸塩、アルキル基の炭素数が10以上18以下のアルカンスルホン酸塩、 α -オレフィン部分の炭素数が10以上18以下の α -オレフィンスルホン酸塩、脂肪酸部分の炭素数が10以上18以下の α -スルホ脂肪酸塩、脂肪酸部分の炭素数が10以上18以下であり、エステル部分の炭素数が1以上5以下である α -スルホ脂肪酸低級アルキルエステル塩、及び炭素数が12以上16以下の内部オレフィンスルホン酸塩から選ばれる1種以上のアニオン界面活性剤が挙げられる。洗浄性向上の観点から、(d3)成分は、アルキル基の炭素数が11以上14以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、アルキル基の炭素数が11以上14以下のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムがより好ましい。

[0060] (d4)成分である脂肪酸又はその塩としては、炭素数10以上20以下の脂肪酸又はその塩が挙げられる。(A)成分による繊維の柔軟化効果をより高める観点から、(d4)成分の炭素数は、10以上、好ましくは12以上、より好ましくは14以上、そして、20以下、好ましくは18以下である。

[0061] (d1)成分～(d4)成分であるアニオン界面活性剤の塩としては、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩又はカリウム塩がより好ましく、ナトリウム塩が更に好ましい。

[0062] 本発明の繊維用洗浄剤組成物が(d1)成分、(d2)成分、(d3)成分及び(d4)成分から選ばれる1種以上のアニオン界面活性剤を含む場合は、(A)成分と(d1)成分～(d4)成分の合計質量中の(A)成分の含有量は、繊維の柔軟性向上の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上であり、そして100質量%以下である。

尚、(A)成分又は(A)成分以外のアニオン界面活性剤の質量は、アニオン界面活性剤の対イオンをナトリウムイオンに換算した値で計算する。

[0063] [(E) 成分：アルカリ剤]

本発明の繊維用洗浄剤組成物には、繊維に付着した汚れの洗浄性をより向上させる観点から、(E) 成分としてアルカリ剤を含有することが出来る。アルカリ剤の具体例として、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムから選ばれる1種以上の無機のアルカリ剤を挙げることが出来る。無機のアルカリ剤は、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムから選ばれる1種以上のアルカリ剤が好ましく、炭酸ナトリウムがより好ましい。また、他のアルカリ剤として、窒素原子に結合する基のうち、1つ以上、3つ以下が炭素数2以上4以下のアルカノール基であり、残りが炭素数1以上4以下のアルキル基又は水素原子であるアルカノールアミンを挙げることができる。このうちアルカノール基はヒドロキシアルキル基、更にヒドロキシエチル基であるものが好ましい。アルカノール基以外は水素原子、又はメチル基が好ましく、特に水素原子が好ましい。アルカノールアミンとしては、2-アミノエタノール、N-メチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類が挙げられる。本発明では、(E) 成分として、モノエタノールアミン及びトリエタノールアミンから選ばれるアルカノールアミンが好ましく、モノエタノールアミンがより好ましい。

[0064] <(F) 成分>

本発明の繊維用洗浄剤組成物は(F) 成分として、水酸基を1つ以上有する有機溶剤を更に含有することが出来る。水酸基を1つ以上有する有機溶剤としては、炭素数2以上6以下の脂肪族炭化水素基を有する1価以上6価以下のアルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、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、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールから選ばれる1種以上の有機溶剤が挙げられる。

[0065] <水>

本発明の繊維用洗浄剤組成物の4℃以上40℃以下における性状を液体状態とする為に、水を含有することが出来る。水は脱イオン水（イオン交換水とも言う場合もある）や次亜塩素酸ソーダをイオン交換水に対して1mg/kg以上5mg/kg以下、添加した水を使用することが出来る。また、水道水も使用できる。

本発明の繊維用洗浄剤組成物中、水の含有量は、好ましくは4質量%以上、より好ましくは5質量%以上、そして、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

[0066] この他に、本発明の繊維用洗浄剤組成物には、下記（g1）～（g7）成分を配合しても良い。

（g1）ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、カルボキシメチルセルロースなどの再汚染防止剤及び分散剤を0.01質量%以上10質量%以下

（g2）過酸化水素、過炭酸ナトリウム又は過硼酸ナトリウム等の漂白剤を0.01質量%以上10質量%以下

（g3）テトラアセチルエチレンジアミン、特開平6-316700号の一般式（1-2）～（1-7）で表される漂白活性化剤等の漂白活性化剤を0.01質量%以上10質量%以下

（g4）セルラーゼ、アミラーゼ、ペクチナーゼ、プロテアーゼ及びリパーゼから選ばれる1種以上の酵素、好ましくはアミラーゼ及びプロテアーゼから選ばれる1種以上の酵素を0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、そして、2質量%以下、好ましくは1質量%以下

（g5）蛍光染料、例えばチノパールCBS（商品名、チバスペシャルティケミカルズ製）やホワイテックスSA（商品名、住友化学社製）として市販されている蛍光染料を0.001質量%以上1質量%以下

（g6）ブチルヒドロキシトルエン、ジスチレン化クレゾール、亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウム等の酸化防止剤を0.01質量%以上2質

量%以下

(g 7) 色素、香料、抗菌防腐剤、シリコーン等の消泡剤を適量

[0067] 本発明の繊維用洗浄剤組成物の20℃におけるpHは、繊維に付着した汚れの洗浄性能がより向上する観点から、好ましくは3以上、より好ましくは3.5以上、そして、好ましくは9以下、より好ましくは8以下である。

[0068] <繊維の洗浄方法>

本発明の繊維の洗浄方法は、(A)成分及び水を含有する洗浄液で繊維を洗浄する方法であって、洗浄液の硬度が0° dHを超える、繊維の洗浄方法である。

[0069] また本発明の繊維の洗浄方法は、(A)成分および水を混合して得た洗浄液で繊維を洗浄する方法であって、前記水の硬度が0° dHを超える、繊維の洗浄方法である。

[0070] また本発明の繊維の洗浄方法は、(A)成分と水を含有し、硬度が0° dHを超える、洗浄液で繊維を洗浄する方法である。

[0071] これら本発明の繊維の洗浄方法において、洗浄液の硬度は、前記の「水のドイツ硬度の測定方法」を用いて算出した値である。また、洗浄液の硬度は、本発明の繊維用洗浄剤組成物で説明した硬度成分を含む水の硬度の好ましい範囲から選択できる。洗浄液の硬度の測定法も前記水の硬度と同様に測定できる。また、洗浄方法に用いる水、例えば洗浄液の調製に用いる水、すすぎに用いる水などの水の硬度も、本発明の繊維用洗浄剤組成物で説明した硬度成分を含む水の硬度の好ましい範囲から選択できる。水の硬度の測定法も前記水の硬度と同様に測定できる。

[0072] 本発明の繊維の洗浄方法において、前記洗浄液は、前記本発明の繊維用洗浄剤組成物を用いて得られたものであることが好ましい。

[0073] 本発明の繊維の洗浄方法には、本発明の繊維用洗浄剤組成物で述べた事項を適宜適用することができる。

[0074] 前記洗浄液中の(A)成分の含有量は、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.008質量%以上、そして、好ましくは1.0質量%

以下、より好ましくは0.8質量%以下である。

[0075] 前記洗浄液は、任意に前記(B)成分、(C)成分を含有する。

前記洗浄液は、(B)成分の含有量と(A)成分の含有量の質量比(B)/(A)が、該洗浄液の質量あたりの繊維に付着した汚れの洗浄性がより向上する観点から、0以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.08以上、更に好ましくは0.1以上、より更に好ましくは0.15以上、より更に好ましくは0.2以上、そして、繊維の洗浄に際し、該洗浄液の質量あたりの繊維への柔軟性の付与効果がより向上する観点から、1.0以下、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下、より更に好ましくは0.45以下、より更に好ましくは0.40以下、より更に好ましくは0.35以下、より更に好ましくは0.30以下である。

また、前記洗浄液は、(C)成分の含有量と(A)成分の含有量の質量比(C)/(A)が、繊維用洗浄剤組成物の質量あたりの繊維への柔軟性の付与効果がより向上する観点から、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.8以下、より更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下であり、そして、0以上であり、0であってもよい。

[0076] 洗浄液の温度は、繊維に付着した汚れの洗浄性がより向上できる観点から、好ましくは0℃以上、より好ましくは3℃以上、更に好ましくは5℃以上、そして、衣料を構成する繊維自身に含まれる油剤を落としすぎず、繊維をより柔らかく仕上げる事が出来る観点から、好ましくは40℃以下、より好ましくは35℃以下である。

[0077] 洗浄液の20℃におけるpHは、繊維に付着した汚れの洗浄性がより向上できる観点から、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、そして、繊維をより柔らかく仕上げる事が出来る観点から、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。pHは以下の測定法で測定することが出来る。

<pHの測定法>

pHメーター（H O R I B A製 pH／イオンメーター F－23）にpH測定用複合電極（H O R I B A製 ガラス摺り合わせスリーブ型）を接続し、電源を投入する。pH電極内部液としては、飽和塩化カリウム水溶液（3.33モル／L）を使用する。次に、pH4.01標準液（フタル酸塩標準液）、pH6.86（中性リン酸塩標準液）、pH9.18標準液（ホウ酸塩標準液）をそれぞれ100mLビーカーに充填し、25℃の恒温槽に30分間浸漬する。恒温に調整された標準液にpH測定用電極を3分間浸し、pH6.86→pH9.18→pH4.01の順に校正操作を行う。測定対象となるサンプルを25℃に調整し、前記のpHメーターの電極をサンプルに浸漬し、1分後のpHを測定する。

[0078] 近年、洗濯機が大型化し、衣料の質量（kg）と洗浄液の水量（リットル）の比で表される浴比の値、すなわち洗浄液の水量（リットル）／衣料の質量（kg）（以下、この比を浴比とする場合もある）の値が小さくなる傾向にある。家庭用洗濯機を用いた場合に浴比が小さくなると、洗浄時の攪拌により繊維同士の擦れが大きくなり、繊維の柔らかさが損なわれる場合がある。本発明の繊維の洗浄方法は、浴比が小さい洗浄条件下でも、繊維を柔らかく仕上げることができる。浴比は、繊維がより柔らかく仕上がる観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、より更に好ましくは5以上、そして、洗浄力を維持する観点から、好ましくは45以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下、より更に好ましくは20以下である。

[0079] 本発明の繊維の洗浄方法は、洗浄時間が短くても、繊維をより柔らかく仕上げることができる。洗浄時間は、繊維に付着した汚れを落としやすくする点又は繊維をより柔らかく仕上げる事が出来る観点から、好ましくは1分以上、より好ましくは2分以上、更に好ましくは3分以上、繊維をより柔らかく仕上げる事が出来る観点から、好ましくは1時間以下、より好ましくは30分以下、更に好ましくは20分以下、より更に好ましくは15分以下である。

[0080] 本発明の繊維の洗浄方法は、ローラー等で繊維を送りながら、精練に使用する液に浸漬する方法、回転式洗浄方法に適している。回転式洗浄方法とは、回転機器に固定されていない繊維が洗浄液と共に、回転軸の周りに回転する洗浄方法を意味する。回転式洗浄方法は回転式洗濯機により実施できる。従って、本発明では、繊維がより柔らかく仕上げる点で、繊維の洗浄を、回転式洗濯機を用いて行うことが好ましい。回転式の洗濯機としては、具体的には、ドラム式洗濯機、パルセータ式洗濯機又はアジテータ式洗濯機が挙げられる。これらの回転式洗濯機は、それぞれ、家庭用として市販されているものを使用することができる。

[0081] <本発明の態様>

以下に、本発明の態様を例示する。これらの態様には、本発明の繊維用洗浄剤組成物及び繊維の洗浄方法で述べた事項を適宜適用することができる。

[0082] <1>

下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含有する繊維用洗浄剤組成物であって、（Ｂ）成分と（Ａ）成分の質量比（Ｂ）／（Ａ）が０以上１．０以下であり、該組成物が（Ｂ）成分を含む場合は、ＨＬＢ１０．５を超えるノニオン界面活性剤〔以下、（Ｂ１）成分という〕を含有し、（Ｃ）成分の含有量が２０質量％以下であり、該組成物が硬度成分を含む水中での繊維の洗浄に用いる為の組成物である、繊維用洗浄剤組成物。

（Ａ）成分：炭素数１７以上２４以下の内部オレフィンスルホン酸塩

（Ｂ）成分：ノニオン界面活性剤

（Ｃ）成分：金属イオンキレート剤

[0083] <2>

（Ａ）成分中における、スルホン酸基が５位以上に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量が、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５５質量％以下、更に好ましくは４５質量％以下、より更に好ましくは４０質量％以下、より更に好ましくは３５質量％以下、より更に好ましくは３０質量％以下、より更に好ましくは２５質量％以下、より更に好ましくは２０質

量%以下、そして、好ましくは0質量%を超え、より好ましくは5質量%以上である、＜1＞に記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0084] ＜3＞

（A）成分中における、スルホン酸基が2位以上4位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量と、スルホン酸基が5位以上9位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量との質量比である、（スルホン酸基が2位以上4位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量）／（スルホン酸基が5位以上9位以下に存在する内部オレフィンスルホン酸塩の含有量）が、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.8以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは1.5以上、より更に好ましくは2以上、より更に好ましくは2.5以上、より更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上、より更に好ましくは4.5以上、そして、好ましくは20以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下、より更に好ましくは6以下である、＜1＞又は＜2＞に記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0085] ＜4＞

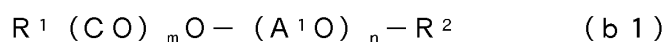
（A）成分中における、スルホン酸基が1位に存在するオレフィンスルホン酸塩の含有量が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、そして、好ましくは0.01質量%以上である、＜1＞～＜3＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0086] ＜5＞

（B1）成分のHLBが、好ましくは11以上、より好ましくは12以上、更に好ましくは13以上、より更に好ましくは14以上、より更に好ましくは15以上、より更に好ましくは16以上、そして、好ましくは19以下である、＜1＞～＜4＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0087] ＜6＞

（B1）成分が、下記一般式（b1）で表されるノニオン界面活性剤である、＜1＞～＜5＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。



〔式中、 R^1 は炭素数9以上16以下の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、COはカルボニル基であり、 m は0又は1の数であり、 A^1O 基はエチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる1種以上の基であり、 n は平均付加モル数であって、6以上50以下の数である。〕

[0088] <7>

一般式 (b1) 中、 R^1 の炭素数が、9以上、好ましくは10以上、より好ましくは11以上、そして、16以下、好ましくは15以下、より好ましくは14以下である、<6>に記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0089] <8>

R^1 の脂肪族炭化水素基が、アルキル基及びアルケニル基から選ばれる基である、<6>又は<7>に記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0090] <9>

一般式 (b1) 中、 A^1O 基が、エチレンオキシ基を含む基である、<6>～<8>の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0091] <10>

一般式 (b1) 中、 n が、6以上、好ましくは6.5以上、より好ましくは7以上、更に好ましくは8以上、より更に好ましくは9以上、より更に好ましくは10以上、より更に好ましくは12以上、そして、50以下、好ましくは45以下が好ましく、より好ましくは40以下、更に好ましくは35以下、より更に好ましくは26以下、より更に好ましくは24以下である、<6>～<9>の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0092] <11>

(C)成分が、(C1)無機化合物である金属イオンキレート剤及び(C2)有機化合物である金属イオンキレート剤から選ばれる1種以上の金属イオンキレート剤である、<1>～<10>の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0093] < 1 2 >

(C 1) 無機化合物である金属イオンキレート剤が、(C 1-1) アルカリ金属ケイ酸塩、(C 1-2) アルミノケイ酸塩及び(C 1-3) トリポリリン酸塩から選ばれる1種以上である、< 1 1 >に記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0094] < 1 3 >

(C 2) 有機化合物である金属イオンキレート剤が、
(C 2-1) アミノ基を含まない、炭素数4以上12以下の、2価以上4価以下のカルボン酸又はその塩、
(C 2-2) アミノ基を含み、炭素数4以上10以下の、2価以上4価以下のカルボン酸又はその塩、並びに
(C 2-3) 分子内にホスホン酸基又はその塩を有する化合物
から選ばれる1種以上の有機化合物である、< 1 1 >又は< 1 2 >に記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0095] < 1 4 >

更に、水を含有する、< 1 >~< 1 3 >の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0096] < 1 5 >

(B) 成分と(A)成分の質量比(B)/(A)が0以上1.0以下である、< 1 >~< 1 4 >の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0097] < 1 6 >

(B)成分を含有し、(B)成分中、(B 1)成分の含有量が、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下である、又は100質量%である、< 1 >~< 1 5 >の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0098] < 1 7 >

(B)成分の含有量と(A)成分の含有量の質量比(B)/(A)が、好

ましくは0.05以上、より好ましくは0.08以上、更に好ましくは0.1以上、より更に好ましくは0.15以上、より更に好ましくは0.2以上、そして、1.0以下、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下、より更に好ましくは0.45以下、より更に好ましくは0.40以下、より更に好ましくは0.35以下、より更に好ましくは0.30以下である、＜1＞～＜16＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0099] ＜18＞

(C) 成分の含有量が、好ましくは18質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下、そして、好ましくは0質量%を超える量であり、より好ましくは0.5質量%以上である、＜1＞～＜17＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0100] ＜19＞

(C) 成分の含有量が、0質量%、すなわち(C)成分を含まない、＜1＞～＜18＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0101] ＜20＞

(C) 成分の含有量と(A)成分の含有量の質量比(C)/(A)が、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.8以下、より更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下であり、そして、0以上であり、0である、＜1＞～＜19＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0102] ＜21＞

(D) (A)成分以外の界面活性剤〔以下、(D)成分という〕を含有す

る、＜１＞～＜２０＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0103] ＜２２＞

（Ｄ）成分が、下記（ｄ１）成分、（ｄ２）成分、（ｄ３）成分及び（ｄ４）成分のアニオン界面活性剤、並びに下記（ｄ５）成分のノニオン界面活性剤から選ばれる１種以上の界面活性剤である、＜２１＞に記載の繊維用洗浄剤組成物。

（ｄ１）成分：アルキル又はアルケニル硫酸エステル塩

（ｄ２）成分：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又は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塩

（ｄ３）成分：スルホン酸塩基を有するアニオン界面活性剤（但し、（Ａ）成分を除く）

（ｄ４）成分：脂肪酸又はその塩

（ｄ５）成分：水酸基又はポリオキシアルキレン基を有するノニオン界面活性剤

[0104] ＜２３＞

（Ｄ）成分として、前記（ｄ１）成分、（ｄ２）成分、（ｄ３）成分及び（ｄ４）成分から選ばれる１種以上のアニオン界面活性剤を含有し、（Ａ）成分と（ｄ１）成分～（ｄ４）成分の合計質量中の（Ａ）成分の含有量が、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、より更に好ましくは７０質量％以上、より更に好ましくは８０質量％以上、より更に好ましくは９０質量％以上であり、そして、１００質量％以下である、＜２２＞に記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0105] ＜２４＞

前記繊維が、木綿を含む繊維である、＜１＞～＜２３＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0106] ＜２５＞

前記の繊維が繊維製品である、＜１＞～＜２４＞の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物。

[0107] <26>

下記（Ａ）成分及び水を含有する洗浄液で繊維を洗浄する方法であって、
洗浄液中の水の硬度が 0° dHを超える、繊維の洗浄方法。

（Ａ）成分：炭素数17以上24以下の内部オレフィンスルホン酸塩

[0108] <27>

前記洗浄液が、<1>～<25>の何れかに記載の繊維用洗浄剤組成物を用いて得られたものである、<26>に記載の繊維の洗浄方法。

[0109] <28>

前記繊維が、木綿を含む繊維である<26>又は<27>に記載の繊維の洗浄方法。

[0110] <29>

前記の繊維が繊維製品である、<26>～<28>の何れかに記載の繊維の洗浄方法。

[0111] <30>

前記洗浄液において、（Ｃ）成分の含有量と（Ａ）成分の含有量の質量比（Ｃ）／（Ａ）が、好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.8以下、より更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下であり、そして、0以上であり、0である、<26>～<29>の何れかに記載の繊維の洗浄方法。

実施例

[0112] <配合成分>

実施例及び比較例では、以下の成分を用いた。

[0113] 〔（Ａ）成分〕及び〔（Ａ'）成分〕の合成

（Ａ）成分及び（Ａ'）成分（Ａ成分の比較成分）の原料となる内部オレフィンA～Eを下記の通り合成した。

[0114] 炭素数が18の内部オレフィンA～Cの合成（製造例A～C）

攪拌装置付きフラスコに1-オクタデカノール（製品名：カルコール80

98、花王株式会社製) 7000 g (25.9モル)、固体酸触媒として γ -アルミナ (STREM Chemicals, Inc社) 700 g (原料アルコールに対して10質量%) を仕込み、攪拌下、280℃にて系内に窒素 (7000 mL/min.) を流通させながら反応時間を製造例A~Cごとにそれぞれ変化させて反応を行った。得られた粗内部オレフィン蒸留用フラスコに移し、148-158℃/0.5 mmHgで蒸留することでオレフィン純度100%の炭素数18の内部オレフィンA~Cを得た。得られた内部オレフィンの二重結合分布を表1に示す。

[0115] 炭素数が16の内部オレフィンDの合成 (製造例D)

特開2014-76988号の製造例Cに記載の方法を用いて得られた内部オレフィンを使用した。内部オレフィンの二重結合分布を表1に示す。

[0116] [表1]

		内部オレフィン			
		A	B	C	D
炭化水素基の炭素数		18	18	18	16
オレフィン中の組成 (質量%)	直鎖のオレフィン	99.8	99.3	99.0	99.5
	分岐鎖のオレフィン	0.2	0.7	1.0	0.5
直鎖オレフィン中の二重結合分布 (質量%)	1位	1.6	0.9	0.3	0.9
	2位	41.7	25.0	13.3	29.8
	3位	29.3	21.9	12.6	24.4
	4位	15.7	19.0	13.9	18.4
	5位	6.3	13.6	14.8	13.0
	6位	3.9	8.6	13.7	7.1
	7位	1.1	5.6	12.6	3.2
	8位	0.2	2.7	9.4	3.2
	9位	0.2	2.7	9.4	0.0
	5位~9位の合計	11.7	33.2	59.9	26.5

[0117] 内部オレフィンの二重結合分布は、ガスクロマトグラフィー (以下、GCと省略) により測定した。具体的には、内部オレフィンに対しジメチルジスルフィドを反応させることでジチオ化誘導体とした後、各成分をGCで分離した。結果、それぞれのピーク面積より内部オレフィンの二重結合分布を求めた。なお、炭素数18のオレフィンでは、二重結合が8位に存在する内部

オレフィンと二重結合が9位に存在する内部オレフィンとは構造上区別できないが、スルホン化された場合には区別されるため、便宜的に、二重結合が8位に存在する内部オレフィンの量を2で割った値を、8位、9位のそれぞれの欄に示した。同様に、炭素数16のオレフィンでは、便宜的に、二重結合が7位に存在する内部オレフィンの量を2で割った値を、7位、8位のそれぞれの欄に示した。

尚、測定に使用した装置及び分析条件は次の通りである。GC装置「HP 6890」（HEWLETT PACKARD社製）、カラム「Ultra-Alloy-1HTキャピラリーカラム」（30m×250μm×0.15μm、フロンティア・ラボ株式会社製）、検出器（水素炎イオン検出器（FID））、インジェクション温度300℃、ディテクター温度350℃、He流量4.6mL/分

[0118] (a-1)成分～(a-3)成分、(a'-1)成分の合成（製造例1～4）

内部オレフィンA～Dを、外部にジャケットを有する薄膜式スルホン化反応器を使用して三酸化硫黄ガス、反応器外部ジャケットに20℃の冷却水を通液することでスルホン化反応を行った。スルホン化反応の際のSO₃/内部オレフィンのモル比は1.09に設定した。得られたスルホン化物を、理論酸価に対し1.5モル倍量の水酸化ナトリウムで調製したアルカリ水溶液へ添加し、攪拌しながら30℃、1時間中和させた。中和物をオートクレーブ中で160℃、1時間加熱することで加水分解を行い、各内部オレフィンスルホン酸ナトリウム粗生成物を得た。該粗生成物300gを分液漏斗に移し、エタノール300mLを加えた後、1回あたり石油エーテル300mLを加えて油性の不純物を抽出除去した。この際、エタノールの添加により油水面に析出した無機化合物（主成分は芒硝）も、油水分離操作により水相から分離除去した。この抽出除去操作を3回おこなった。水相側を蒸発乾固することで、下記の各内部オレフィンスルホン酸ナトリウムを得た。オレフィン体（オレフィンスルホン酸ナトリウム）／ヒドロキシ体（ヒドロキシアルカ

ンスルホン酸ナトリウム)の各質量比は下記の通りである。

[0119] [(A)成分]

(a-1) : 内部オレフィンAから得られた内部オレフィンスルホン酸ナトリウム塩

内部オレフィンスルホン酸ナトリウム中のオレフィン体(オレフィンスルホン酸ナトリウム)／ヒドロキシ体(ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム)の質量比は18／82。

(a-2) : 内部オレフィンBから得られた内部オレフィンスルホン酸ナトリウム塩

内部オレフィンスルホン酸ナトリウム中のオレフィン体(オレフィンスルホン酸ナトリウム)／ヒドロキシ体(ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム)の質量比は17／83。

(a-3) : 内部オレフィンCから得られた内部オレフィンスルホン酸ナトリウム塩

内部オレフィンスルホン酸ナトリウム中のオレフィン体(オレフィンスルホン酸ナトリウム)／ヒドロキシ体(ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム)の質量比は17／83。

[0120] [(A')成分] (A成分の比較成分)

(a'-1) : 内部オレフィンDから得られた内部オレフィンスルホン酸ナトリウム塩

内部オレフィンスルホン酸ナトリウム中のオレフィン体(オレフィンスルホン酸ナトリウム)／ヒドロキシ体(ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム)の質量比は16／84。

[0121] オレフィン体／ヒドロキシ体の質量比は、高速液体クロマトグラフィー／質量分析計(HPLC-MS)により測定した。具体的には、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によりヒドロキシ体とオレフィン体を分離し、それぞれを質量分析計(MS)にかけることで同定した。結果、そのHPLC-MSピーク面積から各々の割合を求めた。

尚、測定に使用した装置及び条件は次の通りである。HPLC装置「アジレントテクノロジー1100」（アジレントテクノロジー社製）、カラム「L-columnODS」（4.6×150mm、一般財団法人化学物質評価研究機構製）、サンプル調製（メタノールで1000倍希釈）、溶離液A（10mM酢酸アンモニウム添加水）、溶離液B（10mM酢酸アンモニウム添加メタノール）、グラジエント（0分（A/B=30/70%）→10分（30/70%）→55分（0/100%）→65分（0/100%）→66分（30/70%）→75分（30/70%）、MS装置「アジレントテクノロジー1100MSSL（G1946D）」（アジレントテクノロジー社製）、MS検出（陰イオン検出m/z60-1600、UV240nm）

[0122] スルホン酸基が結合している内部オレフィンスルホン酸塩の含有割合は、高速液体クロマトグラフィー／質量分析計（HPLC-MS）により測定した。具体的には、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によりスルホン酸基が結合しているヒドロキシ体を分離し、それぞれを質量分析計（MS）にかけることで同定した。結果、そのHPLC-MSピーク面積から各々の割合を求めた。本明細書においては、ピーク面積から求めた各々の割合を質量割合として算出した。

尚、測定に使用した装置及び条件は次の通りである。HPLC装置「LC-20ASXR」（（株）島津製作所製）、カラム「ODS Hyper sil（登録商標）」（4.6×250mm、粒子サイズ：3μm、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）、サンプル調製（メタノールで1000倍希釈）、溶離液A（10mM酢酸アンモニウム添加水）、溶離液B（10mM酢酸アンモニウム添加 メタクリロニトリル／水=95/5（v/v）溶液）、グラジエント（0分（A/B=60/40）→15.1～20分（30/70）→20.1～30分（60/40）、MS装置「LCMS-2020」（（株）島津製作所製）、ESI検出（陰イオン検出m/z：349.15（炭素数18の（A）成分）、321.10（炭素数16の（

A') 成分)、カラム温度 (40℃)、流速 (0.5 mL/min)、インジェクション容量 (5 μL)

得られた (a-1)、(a-2)、(a-3) 及び (a'-1) のスルホン酸基が結合した炭素の位置分布を表2に示す。

[0123] [表2]

		内部オレフィンスルホン酸塩			
		(a-1)	(a-2)	(a-3)	(a'-1)
炭化水素基の炭素数		18	18	18	16
スルホン酸基 の分布 (質量%)	1位	1.7	1.4	0.6	1.5
	2位	31.5	22.1	12.8	24.1
	3位	25.1	17.3	10.7	19.9
	4位	24.7	21.8	16.6	24.6
	5位	10.2	13.5	15.2	14.1
	6位～9位	6.8	23.9	44.1	15.8
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0
	2位～4位の合計	81.3	61.2	40.1	68.6
	5位～9位の合計	17.0	37.4	59.3	29.9
	(2位～4位の合計) ／(5位～9位の合計) (質量比)	4.8	1.6	0.68	2.3

[0124] [(B) 成分]

(b-1) : ポリオキシエチレンラウリルエーテル (オキシエチレン基の平均付加モル数は10モル、HLB=14.0、一般式 (b1) において、R¹ : ラウリル基、m : 0、A¹O : エチレンオキシ基、n : 10、R² : 水素原子の化合物)

(b-2) : ポリオキシエチレンラウリルエーテル (オキシエチレン基の平均付加モル数は21モル、HLB=16.6、一般式 (b1) において、R¹ : ラウリル基、m : 0、A¹O : エチレンオキシ基、n : 21、R² : 水素原子の化合物)

(b-3) : ポリオキシアルキレンラウリルエーテル (ラウリルアルコール1モルに対し、エチレンオキシ基を平均で9モル付加した後、プロピレンオキシ基を平均で2モル

付加した後、エチレンオキシ基を平均で9モル付加した化合物、HLB=14.5、一般式(b1)において、R¹:ラウリル基、m:0、A¹O:エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基、n:20、R²:水素原子の化合物)
 (b-4):ポリオキシエチレンアルキルエーテル(オキシエチレン基の平均付加モル数は6モル、HLB=12.1、一般式(b1)において、R¹:ラウリル基とミリスチル基の混合アルキル基であり、ラウリル基の質量とミリスチル基の質量との比である、ラウリル基/ミリスチル基=9/1、m:0、A¹O:エチレンオキシ基、n:6、R²:水素原子の化合物)
 (b-5):ポリオキシエチレンアルキルエーテル(オキシエチレン基の平均付加モル数は5モル、HLB=10.7、一般式(b1)において、R¹:ラウリル基とミリスチル基の混合アルキル基であり、ラウリル基の質量とミリスチル基の質量との比である、ラウリル基/ミリスチル基=9/1、m:0、A¹O:エチレンオキシ基、n:5、R²:水素原子の化合物)

[0125] [(B')成分] (B成分の比較成分)

(b'-1):ポリオキシエチレンラウリルエーテル(オキシエチレン基の平均付加モル数は3モル、HLB=8.3、一般式(b1)において、R¹:ラウリル基、m:0、A¹O:エチレンオキシ基、n:3、R²:水素原子の化合物)

[0126] [(C)成分]

(c1-2-1):ゼオライト(ゼオライトA、ゼオビルダー社製)

(c1-3-1):トリポリリン酸ナトリウム(Thai polyphosphate& Chemicals Co., Ltd.製)

(c2-1-1):エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩(和光純薬工業(株)製)

[0127] [任意成分]

[(D)成分]

(d-1):アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アルキル組成:C10/C11/C12/C13=11/29/34/26(質量比)、質量平

均炭素数 = 17.75)

〔(E)成分〕

(e-1) : 炭酸ナトリウム

[0128] 〔水〕

イオン交換水

[0129] <繊維用洗浄剤組成物の調製>

上記の配合成分を用いて、表3 (表3 a、b)、表4、及び表5に示す繊維用洗浄剤組成物を調製し、以下の項目について評価を行った。結果を表3～5に示す。

表3～5に示す繊維用洗浄剤組成物の調製方法は、具体的には下記の通り調製した。200 mL容量のガラス製ビーカーに長さ5 cmのテフロン (登録商標) 製スターラーピースを投入し質量を測定した。次に20℃のイオン交換水80 g、(A)成分、(D)成分のいずれかと、(B)成分、(B')成分のいずれかを投入し、その後、(C)成分を使用する場合は(C)成分を投入し、ビーカーの上面をサランラップ (登録商標) で封をした。内容物が入ったビーカーをマグネチックスターラーに設置した60℃のウォーターバスに入れ、ウォーターバス内の水の温度が $60 \pm 2^\circ\text{C}$ の温度範囲内で、100 r/minで30分間攪拌した。次に、ウォーターバス内の水を、5℃の水道水に替え、ビーカー内の該組成物の温度が20℃になるまで冷却した。次に、サランラップ (登録商標) を外し、内容物の質量が100 gになるように、イオン交換水を入れ、再度、100 r/minで30秒間攪拌し、表3～5に記載の繊維用洗浄剤組成物を得た。

尚、(C)成分としてゼオライトを含む繊維用洗浄剤組成物は、秤量する前に充分攪拌し、ゼオライトが均一に分散している状態で秤量した。

[0130] <柔軟性の評価方法>

(1) 評価繊維の前処理

(1-1) 綿メリヤスの前処理

あらかじめ、木綿メリヤス1.7 kg ((株)色染社製、綿ニット未シル

(シルケット加工されていないもの)、木綿100%)を、全自動洗濯機(National製NA-F702P)の標準コースで2回累積洗濯(洗浄時にエマルゲン108(花王(株)製)4.7g、水量47L、洗い9分・すすぎ2回・脱水3分)後、水のみで3回累積洗濯(水量47L、洗い9分・すすぎ2回・脱水3分)を行い、23℃、45%RHの環境下で24時間乾燥させた。

[0131] (1-2) ポリエステル布の前処理

あらかじめ、非イオン性界面活性剤(ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物(平均付加モル数8))を用いて、市販のポリエステルジャージ(染色試材株式会社谷頭商店、ポリエステル100%、30cm×30cmに裁断したもの)1.6kgを、日立自動洗濯機NW-6CYの洗濯工程を5回繰り返した(非イオン界面活性剤使用量4.5g、標準コース、水量45L、水温20℃、洗浄時間10分、ため濯ぎ2回)。その後、20℃、43%RHの条件下で1日間、乾燥した。

[0132] (2) 評価繊維の洗浄

National製電気バケツ式洗濯機(型番「N-BK2」)に、市水(3.5° dH、前記の水の硬度の測定方法で算出、20℃)を6.0L注水し、表3~5に記載の繊維用洗浄剤組成物12gを投入し、1分間攪拌した。その後前記の方法で前処理した綿メリヤス4枚(約140g)又はポリエステルジャージ170gを投入し、10分間洗浄した。洗浄後、日立製二層式洗濯機(型番「PS-H35L」)を用いて1分間脱水を行った。次に前記のバケツ洗濯機に前記の市水を6.0L注水し、さらに日立製二層式洗濯機で脱水した後の綿メリヤス又はポリエステルジャージを投入して3分間すすぎ処理を行った。その後二層式洗濯機を用いて同様の脱水処理を1分間行った。このすすぎ処理を合計2回行った後、20℃、43%RHの条件下で12時間放置し乾燥させた。なお表4中の比較例8については、市水に代えてイオン交換水(0° dH、前記の水の硬度の測定方法で算出、20℃)を用いて洗浄を行った。

[0133] (3) 柔軟性の評価

表3～5に記載の組成の繊維用洗浄剤組成物で洗浄、濯ぎ、乾燥した綿メリヤス又はポリエステルジャージの柔軟性を、繊維の風合い評価の熟練者6名で下記の基準で点数づけし、6人の平均点を算出した。結果を表3～5に示した。

－1…比較例1の組成物で処理した綿メリヤス又はポリエステルジャージよりも柔らかく仕上がらない。

0…比較例1の組成物で処理した綿メリヤス又はポリエステルジャージと同等の柔らかさに仕上がった。

1…比較例1の組成物で処理した綿メリヤス又はポリエステルジャージと比較してやや柔らかく仕上がった。

2…比較例1の組成物で処理した綿メリヤス又はポリエステルジャージと比較して柔らかく仕上がった。

3…比較例1の組成物で処理した綿メリヤス又はポリエステルジャージと比較して非常に柔らかく仕上がった。

なお、表4については、比較例9の組成物を基準に評価し、表5については、洗浄した繊維の種類が綿メリヤスものは比較例10を、ポリエステルのものは比較例11の組成物を基準に評価した。

[0134] <洗浄性の評価方法>

(1) モデル皮脂人工汚染布の調製

下記組成のモデル皮脂人工汚染液を布（木綿2003（谷頭商店製））に付着してモデル皮脂人工汚染布を調製した。モデル皮脂人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。モデル皮脂人工汚染液を布に付着させモデル皮脂人工汚染液を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 $58\text{ cm}^3/\text{m}^2$ 、塗布速度 $1.0\text{ m}/\text{min}$ 、乾燥温度 100°C 、乾燥時間 1 min で行った。布は木綿2003（谷頭商店製）を使用した。

*モデル皮脂人工汚染液の組成：ラウリン酸0.4質量%、ミリスチン酸

3. 1 質量%、ペンタデカン酸 2. 3 質量%、パルミチン酸 6. 2 質量%、ヘプタデカン酸 0. 4 質量%、ステアリン酸 1. 6 質量%、オレイン酸 7. 8 質量%、トリオレイン 1 3. 0 質量%、パルミチン酸 n-ヘキサデシル 2. 2 質量%、スクアレン 6. 5 質量%、卵白レシチン液晶物 1. 9 質量%、鹿沼赤土 8. 1 質量%、カーボンブラック 0. 0 1 質量%、水残部（合計 1 0 0 質量%）

[0135] (2) 洗浄力の評価

上記で作製したモデル皮脂人工汚染布（6 c m × 6 c m）5 枚を、ターゲットメーター（Ueshima, MS-8212）にて、8 5 r p m で 5 分間又は 1 0 分間洗浄した。洗浄条件は、何れも、表 3 ～ 5 記載の繊維用洗浄剤組成物濃度が 0. 0 3 3 質量%になるように市水（3. 5 ° d H、前記の水の硬度の測定方法で算出、2 0 ° C）を注入し、水温は 2 0 ° C で洗浄を行った。洗浄後、市水（2 0 ° C）で 3 分間すすいだ。なお表 4 中の比較例 8 については、市水に代えてイオン交換水（0 ° d H、前記の水の硬度の測定方法で算出、2 0 ° C）を用いて洗浄を行った。

洗浄率（%）を下記の方法にて測定し、5 枚の平均値を求めた。結果を表 3、4 に示した。

汚染前の原布、及び洗浄前後の 5 5 0 n m における反射率を測色色差計（日本電色株式会社製、Z-3 0 0 A）にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求めた（表中の値は 5 枚の洗浄率の平均値）。

洗浄率（%）= 1 0 0 × [（洗浄後の反射率－洗浄前の反射率）／（原布の反射率－洗浄前の反射率）]

[0136]

[表3a]

実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(A) 成分	(a-1)											10		
	(a-2)	5	6	7	7.5	8	9	9.8	8	8	9		10	
	(a-3)													10
(A') 成分	(a'-1)													
(B) 成分	(b-1)	5	4	3	2.5	2	1	0.2						
	(b-2)										1			
	(b-3)													
	(b-4)								2					
	(b-5)									2				
(B') 成分	(b'-1)													
(C) 成分	(c 1-2-1)													
	(c 1-3-1)													
	(c 2-1-1)													
(D) 成分	(d-1)													
イオン交換水		残部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	残部	残部
合計														
(B)/(A) (質量比)		1.00	0.67	0.43	0.33	0.25	0.11	0.020	0.25	0.25	0.11	0	0	0
感触性能 (綿メリヤス)		1.2	1.5	2.0	2.2	2.4	2.5	2.9	2.2	1.8	2.5	3.0	2.9	2.7
評価結果	洗浄性能 (%)	38	38	40	40	40	39	35	38	26	39	35	33	25

[0137]

[表3b]

			実施例										比較例						
			14	15	16	17	18	19	20	21	1	2	3	4	5	6	7		
纖維用洗淨剤組成物	(A) 成分	(a-1)	9.5																
		(a-2)		9.5		9	8	8	6	10		5	3	10	10	10			
		(a-3)			9.5														
	(A') 成分	(a'-1)															10		
		(b-1)	0.5	0.5	0.5						5		7						
	(B) 成分	(b-2)																	
		(b-3)				1	2												
		(b-4)																	
	(B') 成分	(b-5)																	
		(b'-1)										5							
(C) 成分	(c 1 -2-1)									5			25						
	(c 1 -3-1)													25					
	(c 2 -1-1)														25				
(D) 成分	(d-1)										5								
イオン交換水			残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部			
合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
(B) / (A) (質量比)			0.053	0.053	0.053	0.11	0.25	0	0	0	-	-	2.33	0	0	0			
評価結果	感觸性能 (綿メリヤス)		3.0	2.9	2.7	2.2	2.0	2.2	1.8	2.5	基準	0.2	-1	0.5	0.5	-0.5	0		
	洗淨性能 (%)		39	37	30	34	36	31	30	33	41	33	44	38	39	34	34		

[0138] （考察）

表3において、本発明の特定の炭素数の（A）成分を含む繊維用洗浄剤組成物は、繊維を柔らかく仕上げる事が出来る。また、本発明の繊維用洗浄剤組成物は、繊維に付着した汚れを洗浄することが出来る。

[0139] [表4]

				実施例	比較例	
				22	8	9
繊維用 洗浄剤組成物	含有量（質量％）	（A）成分	（a-2）	7	7	
		（B）成分	（b-1）	3	3	5
		（D）成分	（d-1）			5
		イオン交換水		残部	残部	残部
		合計		100	100	100
		（B）／（A）（質量比）		0.43	0.43	－
洗浄に用いた水の硬度（° dH）				3.5	0	3.5
評価 結果	感触性能 （綿メリヤス）			2.9	-1	0 （基準）
	洗浄性			38	40	41

[0140] (考察)

表4において、市水の替りにイオン交換水を使用した場合は、硬度が0° dHであるイオン交換水を使用して洗浄した評価繊維は柔らかく仕上がらなかった。本発明の繊維用洗浄剤組成物は硬度成分を含む水での洗浄に適している。

[0141]

[表5]

				実施例	比較例	実施例	比較例
				23	10	24	11
繊維用洗淨剤組成物	含有量（質量％）	(A) 成分	(a - 2)	10		10	
		(D) 成分	(d - 1)		10		10
		(E) 成分	(e - 1)	1	1	1	1
		水		残部	残部	残部	残部
		合計		100	100	100	100
	界面活性剤中の (A) 成分の含有量（質量％）		100	0	100	0	
	(B) / (A) （質量比）		0	0	0	0	
評価結果	洗淨した繊維の種類			綿メリヤス	綿メリヤス	ポリエステル	ポリエステル
	感触性能			2.2	0 (基準)	1.0	0 (基準)

[0142] （考察）

表5において、評価繊維が綿メリヤスの場合には、実施例23と比較例10の柔らかさの評価点の差は2.2であった。一方、評価繊維がポリエステルの場合、実施例24と比較例11の柔らかさの評価点の差は1.0であった。本発明の繊維用洗淨剤組成物は木綿繊維の洗淨において、より繊維を柔らかくする性能に優れた組成物である。