

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6068846号  
(P6068846)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C 1 1 D 17/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 17/00
<b>C 1 1 D 3/395</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 3/395
<b>C 1 1 D 3/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 3/24
<b>C 1 1 D 3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 3/08
<b>C 1 1 D 3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 D 3/12

請求項の数 15 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-152494 (P2012-152494)  
 (22) 出願日 平成24年7月6日(2012.7.6)  
 (65) 公開番号 特開2013-60579 (P2013-60579A)  
 (43) 公開日 平成25年4月4日(2013.4.4)  
 審査請求日 平成27年6月10日(2015.6.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-182845 (P2011-182845)  
 (32) 優先日 平成23年8月24日(2011.8.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1  
 〇号  
 (74) 代理人 100087642  
 弁理士 古谷 聡  
 (74) 代理人 100076680  
 弁理士 溝部 孝彦  
 (74) 代理人 100098408  
 弁理士 義経 和昌  
 (72) 発明者 鈴木 信行  
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会  
 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体漂白剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物を1.5質量%以上、5質量%以下、(B) 非晶質シリカ、及び結晶性珪酸カルシウムから選ばれる1種以上の液体担持能を有する粉体、(C) 無機アルカリ金属塩の無水物を20質量%以上、60質量%以下、並びに、(D) ノニオン性界面活性剤を0.5質量%以上、2.5質量%以下配合してなり、水分量が5質量%以上、10質量%以下である固体漂白剤組成物。

【請求項2】

(C) が、(C1) 珪酸アルカリ金属塩の無水物及び(C2) 炭酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる1種以上である請求項1記載の固体漂白剤組成物。

【請求項3】

(C) が、(C1) 珪酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる1種以上及び(C2) 炭酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる1種以上であり、(C1) の配合量と(C2) の配合量の質量比(C1)/(C2) が10/90以上、50/50以下である請求項2記載の固体漂白剤組成物。

【請求項4】

(C1) が無水珪酸ナトリウムであり、(C2) が無水炭酸ナトリウムである請求項2又は3記載の固体漂白剤組成物。

【請求項5】

更に、(E) 4級アンモニウム基を有するモノマー及びアミノ基を有するモノマーから

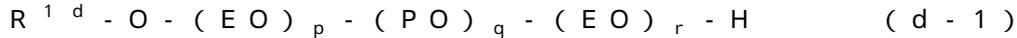
10

20

選ばれる1種以上のモノマーに由来するモノマー単位(e1)を有する高分子化合物を配合してなる、請求項1~4の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【請求項6】

(D)成分が、下記一般式(d-1)で表されるノニオン性界面活性剤、及び一般式(d-2')で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる1種以上のノニオン性界面活性剤である請求項1~5の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。



〔式中、 $R^{1d}$ は炭素数8以上、18以下の炭化水素基を示し、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を示す。p、q、rはそれぞれ平均付加モル数を表し、pは1以上、10以下、qは0.5以上、5以下、rは1以上、10以下である。「 $-(EO)_p - (PO)_q - (EO)_r -$ 」はブロック結合である。〕



〔式中、 $R^{2'd}$ は炭素数8以上、18以下の分岐鎖のアルキル基もしくは分岐鎖のアルケニル基、また、炭素数8~18の分岐鎖のアルキル基もしくは分岐鎖のアルケニル基を示し、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を示す。 $s_1$ 、 $t_1$ はそれぞれ平均付加モル数を表し、 $s_1$ は4以上、10以下、 $t_1$ は2以上、10以下であり、 $t_1/s_1$ は0.3以上、1.5以下、また、 $s_1 = 4 \sim 10$ 、 $t_1 = 2 \sim 10$ であり、 $0.3 < (t_1/s_1) < 1.5$ である。「 $-(EO)_{s1} - (PO)_{t1} -$ 」はブロック結合である。〕

【請求項7】

(A)の配合量と(D)の配合量の質量比(A)/(D)が0.6以上、5以下である請求項1~6の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【請求項8】

(A)の配合量と(B)の配合量の質量比(A)/(B)が0.3以上、5以下である請求項1~7の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【請求項9】

(C)の配合量と(D)の配合量の質量比(C)/(D)が5以上、60以下である請求項1~8の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【請求項10】

(E)が、 $-SO_2-$ で表されるモノマー単位(e2)を有する、請求項5~9の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【請求項11】

モノマー単位(e2)/モノマー単位(e1)のモル比が0.01以上、1以下である請求項10記載の固体漂白剤組成物。

【請求項12】

(A)の配合量と(E)の配合量の質量比(A)/(E)が1以上、10以下である請求項5~11の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【請求項13】

(D)の配合量と(E)の配合量の合計が0.6質量%以上、3質量%以下である請求項5~12の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【請求項14】

(A)ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物を1.5質量%以上、5質量%以下、(B)非晶質シリカ、及び結晶性珪酸カルシウムから選ばれる1種以上の液体担持能を有する粉体、(C)無機アルカリ金属塩の無水物を2.0質量%以上、6.0質量%以下、並びに、(D)ノニオン性界面活性剤を0.5質量%以上、2.5質量%以下含有し、水分量が5質量%以上、10質量%以下である固体漂白剤組成物。

【請求項15】

トリポリリン酸ナトリウムの含有量が0質量%以上、20質量%未満である、請求項1~14の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は固体漂白剤組成物に関する。特に、業務用の食器洗浄機での使用に適した固体漂白剤組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

食器洗浄機は、汚れた皿、グラス、料理器具などの食器を洗浄する設備であり、家庭やレストラン、喫茶店などの厨房で使用されている。通常、食器洗浄は、洗浄工程 濯ぎ工程の順で行われ、洗浄工程では、手洗い用食器洗浄剤と異なる無泡性或いは低泡性の食器洗浄機用洗浄剤が使用されている。更に食器洗浄機用洗浄剤では、茶渋、コーヒー等の変色した汚れに対する漂白性能や及び、洗浄液中に存在する色素汚れの再付着防止性のため漂白剤が配合されることがある。

10

## 【0003】

業務用食器洗浄機での洗浄の場合、洗浄槽内に持ち込まれた食材や飲料汚れ（タンパク、脂質、色素）が存在する洗浄液にて、繰り返して洗浄が行われている。その為、汚れ（色素）が食器等へ徐々に再付着を起し、漂白処理を必要とする状態に迄進展する。業務用食器洗浄剤においては、洗浄液中に存在する色素汚れの再付着防止性が重要である。

## 【0004】

特許文献1には、次亜塩素酸ナトリウムを含有する、カビに対する漂白力に優れる、漂白剤組成物が記載されている。また、特許文献2には、水和ジ（ジクロロイソシアヌル酸）カルシウムの塩素供与体固形組成物が開示され、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムの二水和物には、自己分解等の問題がある旨の記載がある。また、特許文献3には、特定の有機又は無機洗剤ビルダー、アルカリ金属珪酸塩、非イオン界面活性剤、塩素系漂白化合物、シリカ系消泡剤等を含有する自動食器洗浄機用粉末洗浄剤組成物が記載されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2008-133453

【特許文献2】特開昭52-127483号公報

【特許文献3】米国特許第5205954号明細書

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献1は液体系であり、更に次亜塩素酸ナトリウム比率が73%（固型分換算）と高く、かびの漂白力に特化した組成となっており、洗浄性を維持する事は難しい。又、特許文献2では比較例としてジクロロイソシアヌル酸ナトリウムの二水和物と無水メタケイ酸ナトリウムとを含有する組成物が示されているが、これは無水原料を主体として構成されており、この比較例からは、水の影響を受け難い好適な条件ではジクロロイソシアヌル酸ナトリウムの二水和物が比較的安定であることが示唆されるにすぎない。しかも、この比較例はもとより、特許文献2の実施例などからは、食器に付着する複合的な汚れに対する洗浄力は予見できない。また、特許文献3は、食器に付着する複合的な汚れに対する洗浄力を何ら開示していない。

40

## 【0007】

すなわち、特許文献1、2、3は、食器汚れに対する優れた洗浄性を得るための構成を示唆しておらず、また、特許文献2では、残存塩素確保の為、無水原料を主体とした組成にする必要がある。

## 【0008】

本発明の目的は、含水原料及び液体成分が配合された固体漂白剤組成物が過酷な状態で保存された場合でも保存安定性に優れ、且つ、優れた洗浄性及び色素汚れの再付着防止性を有する固体漂白剤組成物を提供することにある。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、(A)ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物を1.5～5質量%、(B)非晶質シリカ、及び結晶性珪酸カルシウムから選ばれる1種以上の液体担持能を有する粉体、並びに、(C)無機アルカリ金属塩の無水物を配合してなる固体漂白剤組成物であって、水分量が5～10質量%である固体漂白剤組成物に関する。また、(D)ノニオン性界面活性剤を配合してなる前記固体漂白剤組成物に関する。

## 【0010】

また、本発明は、(A)ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物〔以下、(A)成分という〕を1.5質量%以上、5質量%以下、(B)非晶質シリカ、及び結晶性珪酸カルシウムから選ばれる1種以上の液体担持能を有する粉体〔以下、(B)成分という〕、(C)無機アルカリ金属塩の無水物〔以下、(C)成分という〕、並びに、(D)ノニオン性界面活性剤〔以下、(D)成分という〕を0.5質量%以上、2.5質量%以下配合してなり、水分量が5質量%以上、10質量%以下である固体漂白剤組成物に関する。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、過酷な状態で保存された場合でも保存安定性に優れ、且つ、優れた洗浄性と、漂白性及び色素汚れの再付着防止性を有する固体漂白剤組成物が提供される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

<(A)成分>

本発明の固体漂白剤組成物は(A)成分としてジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物を配合する。ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムには、無水物も知られているが、2水和物を用いることにより、優れる漂白性と保存安定性が得られる。

## 【0013】

<(B)成分>

本発明の固体漂白剤組成物は(B)成分として、非晶質シリカ、結晶性珪酸カルシウムから選ばれる1種以上の液体担持能を有する粉体を配合する。(B)成分が担持できる液体としては、水分、ポリマー成分、界面活性剤などが挙げられる。また、本発明において、(B)成分の「液体担持能を有する」とは、JIS K6220(-1995)の記載の方法による吸油能が120ml/100g以上のものを示す。(B)成分は、前記吸油能が120ml/100g以上、そして、1000ml/100g以下、更に600ml/100g以下であるものが好ましい。また、(B)成分は、前記吸油能が120～1000ml/100g、更に120～600ml/100gであるものが好ましい。

## 【0014】

(B)成分の平均粒径は、0.5μm以上、更に1μm以上が好ましく、そして、300μm以下、更に150μm以下が好ましい。また、(B)成分の平均粒径は、0.5～300μm、更に1～150μmが好ましい。この粒径は、乾式振とうフルイ法(ロータップ)によって測定されたものである。

## 【0015】

(B)成分の比表面積は、30(m<sup>2</sup>/g)以上、更に50(m<sup>2</sup>/g)以上が好ましく、そして、600(m<sup>2</sup>/g)以下、更に400(m<sup>2</sup>/g)以下が好ましい。また、(B)成分の比表面積は、30～600(m<sup>2</sup>/g)、更に50～400(m<sup>2</sup>/g)が好ましい。このBET式表面積計によって測定されたものである。

## 【0016】

本発明の(B)成分の非晶質シリカとしては、トクシール・シリーズ及びファインシール・シリーズ((株)トクヤマ)として種々市販されている合成非晶質シリカを使用できる。ここで、非晶質シリカとはSi-Oの網目状構造からなり、一定の結晶構造を持たないものをいう。

## 【0017】

10

20

30

40

50

本発明の（Ｂ）成分の結晶性珪酸カルシウムとしては、 $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $m, n$ は $1 < m < 2$ 、 $2 < n < 3$ の数）で表されるものが好ましく、フローライト・シリーズ（（株）トクヤマ）として種々市販されている結晶性珪酸カルシウムを使用できる。

【００１８】

これらの中では、保存安定性の観点から、（Ｂ）成分として非晶質シリカを用いるのが好ましい。

【００１９】

<（Ｃ）成分>

本発明の固体漂白剤組成物は（Ｃ）成分として、無機アルカリ金属塩の無水物を配合する。（Ｃ）成分としては、珪酸アルカリ金属塩の無水物及び炭酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる１種以上が好ましい。具体的には、無水炭酸ナトリウム、無水炭酸カリウム、無水珪酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の無水物を挙げることができる。更に、無水炭酸ナトリウム、無水炭酸カリウム、及び無水珪酸ナトリウムから選ばれる１種又は２種以上を用いることができる。

【００２０】

洗浄性及び保存安定性の観点から、（Ｃ）成分は、（Ｃ１）珪酸アルカリ金属塩の無水物、中でも無水珪酸ナトリウムと、（Ｃ２）炭酸アルカリ金属塩の無水物、中でも無水炭酸ナトリウムとを併用することが好ましい。すなわち、洗浄性及び保存安定性の観点から、（Ｃ）成分は、（Ｃ１）珪酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる１種以上、中でも無水珪酸ナトリウム、及び（Ｃ２）炭酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる１種以上、中でも無水炭酸ナトリウムであることが好ましい。（Ｃ１）と（Ｃ２）とを併用する場合は、（Ｃ１）の配合量と（Ｃ２）の配合量との質量比（Ｃ１）／（Ｃ２）は、 $10/90$ 以上、更に $20/80$ 以上が好ましく、そして、 $50/50$ 以下、更に $40/60$ 以下が好ましい。また、（Ｃ１）と（Ｃ２）とを併用する場合は、（Ｃ１）の配合量と（Ｃ２）の配合量との質量比は、 $(\text{C}1)/(\text{C}2) = 10/90 \sim 50/50$ が好ましく、 $20/80 \sim 40/60$ がより好ましい。

【００２１】

<（Ｄ）成分>

本発明の固体漂白剤組成物は、洗浄性の観点から、（Ｄ）成分としてノニオン性界面活性剤を配合することが好ましい。従って、本発明は、（Ｄ）成分を含有する固体漂白剤組成物も開示する。

【００２２】

（Ｄ）成分のノニオン性界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、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アルキルエーテル、ポリオキシエチレンジアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、及びポリオキシプロピレンオキシエチレンオキシプロピレングリコールから選ばれる１種又は２種以上を用いることができる。ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、及びポリオキシプロピレンオキシエチレンオキシプロピレングリコールから選ばれる１種又は２種以上を用いることが好ましい。

【００２３】

（Ｄ）成分は、仕上がり性の観点から、下記一般式（ $d-1$ ）で表されるノニオン性界面活性剤、及び一般式（ $d-2$ ）で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる１種以上のノニオン性界面活性剤が好ましい。また、一般式（ $d-2$ ）で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる１種以上のノニオン性界面活性剤が好ましく、一般式（ $d-2'$ ）で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる１種以上のノニオン性界面活性剤がより好ましい。

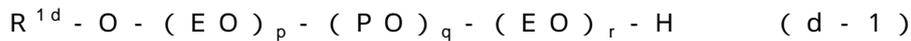
10

20

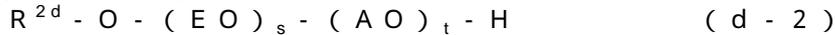
30

40

50



〔式中、 $R^{1d}$ は炭素数8以上、18以下の炭化水素基、また、炭素数8～18の炭化水素基を示し、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を示す。p、q、rはそれぞれ平均付加モル数を表し、pは1以上、10以下、qは0.5以上、5以下、rは1以上、10以下、また、 $p = 1 \sim 10$ 、 $q = 0.5 \sim 5$ 、 $r = 1 \sim 10$ である。「 $-(EO)_p - (PO)_q - (EO)_r -$ 」はブロック結合である。〕



〔式中、 $R^{2d}$ は炭素数8以上、18以下の炭化水素基、また、炭素数8～18の炭化水素基を示し、EOはオキシエチレン基、AOはオキシプロピレン基又はオキシブチレン基を示す。s、tはそれぞれ平均付加モル数を表し、sは1以上、20以下、tは0.5以上、20以下である。「 $-(EO)_s - (AO)_t -$ 」はブロック結合である。〕

【0024】

一般式(d-1)において、qは0.5以上であり、1以上が好ましく、そして、5以下であり、4.5以下、更に3以下、更に2以下が好ましい。p+rは2以上であり、3以上が好ましく、4以上がより好ましく、そして、20以下であり、18以下が好ましく、16以下がより好ましい。

【0025】

一般式(d-1)において、 $R^{1d}$ は炭素数10～14の炭化水素基、更に炭素数10～14の直鎖のアルキル基が好ましく、 $p = 2 \sim 8$ が好ましく、 $q = 0.5 \sim 4.5$ 、更に1～3、より更に1～2が好ましく、 $r = 2 \sim 8$ が好ましく、 $p + r = 4 \sim 16$ が好ましく、4～15がより好ましい。一般式(d-1)のノニオン性界面活性剤の具体例として、ポリオキシエチレン(3)ポリオキシプロピレン(1.5)ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(5)ポリオキシプロピレン(1.5)ポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテル、及びポリオキシエチレン(5)ポリオキシプロピレン(4.5)ポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテルから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。ここで、当該化合物に関し、( )内はエチレンオキシド又はプロピレンオキシドの平均付加モル数である(以下同様)。

【0026】

一般式(d-2)において、 $R^{2d}$ は直鎖もしくは分岐鎖の炭素数8以上、18以下のアルキル基、より好ましくは直鎖もしくは分岐鎖の炭素数8以上、16以下のアルキル基、特に好ましくは直鎖もしくは分岐鎖の炭素数8以上、14以下のアルキル基である。

【0027】

また、一般式(d-2)中、sは好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、mは好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下、特に好ましくは14以下の数である。

【0028】

また、一般式(d-2)中、tは好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2以上、nは好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは15以下、特に好ましくは10以下の数である。

【0029】

一般式(d-2)で表されるノニオン性界面活性剤は、仕上がり性に加え、洗浄性の観点からも好ましい。

【0030】

一般式(d-2)の化合物は、 $R^{2d}$ の炭化水素基を有するアルコールにEOを付加した後、POを付加することで合成できる。

【0031】

一般式(d-2)で表されるノニオン性界面活性剤としては、更に、下記一般式(d-2')



〔式中、 $R^{2'd}$ は炭素数8以上、18以下の分岐鎖のアルキル基もしくは分岐鎖のアルケ

10

20

30

40

50

ニル基、また、炭素数 8 ~ 18 の分岐鎖のアルキル基もしくは分岐鎖のアルケニル基を示し、EO はオキシエチレン基、PO はオキシプロピレン基を示す。s<sub>1</sub>、t<sub>1</sub> はそれぞれ平均付加モル数を表し、s<sub>1</sub> は 4 以上、10 以下、t<sub>1</sub> は 2 以上、10 以下であり、t<sub>1</sub> / s<sub>1</sub> は 0.3 以上、1.5 以下、また、s<sub>1</sub> = 4 ~ 10、t<sub>1</sub> = 2 ~ 10 であり、0.3 (t<sub>1</sub> / s<sub>1</sub>) - 1.5 である。「- (EO)<sub>s<sub>1</sub></sub> - (PO)<sub>t<sub>1</sub></sub> -」はブロック結合である。]

【0032】

一般式 (d - 2') において、R<sup>2'd</sup> は炭素数 10 ~ 14 の分岐鎖のアルキル基又は分岐鎖のアルケニル基、更に炭素数 10 ~ 14 の分岐鎖のアルキル基が好ましい。また、R<sup>2'd</sup> の炭素数 10 ~ 14 の分岐鎖のアルキル基又は分岐鎖のアルケニル基の中でも、炭素数 10 ~ 14 の 2 級のア  
ルキル基又はアルケニル基が好ましい。一般式 (d - 2') 中、s<sub>1</sub> = 5 ~ 9 が好ましく、t<sub>1</sub> = 5 ~ 9 が好ましい。一般式 (d - 2') のノニオン性界面活性剤の具体例として、ポリオキシエチレン (7) ポリオキシプロピレン (8.5) - sec - ドデシルエーテル、ポリオキシエチレン (7) ポリオキシプロピレン (8.5) - sec - トリデシルエーテル、及びポリオキシエチレン (7) ポリオキシプロピレン (8.5) - sec - テトラデシルエーテルから選ばれる 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

10

【0033】

また、一般式 (d - 2') の化合物は、R<sup>2'd</sup> の分岐鎖 (好ましくは 2 級) 炭化水素基を有する分岐鎖 (好ましくは 2 級) アルコールに EO を付加した後、PO を付加することで合成できる。

20

【0034】

(D) 成分は、仕上がり性の観点から、前記一般式 (d - 1) で表されるノニオン性界面活性剤、及び前記一般式 (d - 2') で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる 1 種以上のノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0035】

また、(D) 成分として、洗浄性、無泡性や低泡性の観点から、下記一般式 (d - 3) で表されるノニオン性界面活性剤、及び一般式 (d - 4) で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる 1 種以上のノニオン性界面活性剤が好ましい。



30

[式中、EO はオキシエチレン基、PO はオキシプロピレン基を示す。a、b、c、d、e 及び f は平均付加モル数であり、それぞれ独立して、1 以上、更に 2 以上、更に 3 以上、そして、350 以下、更に 200 以下、更に 100 以下の数、また、1 ~ 350、更に 2 ~ 200、更に 3 ~ 100 の数である。]

【0036】

一般式 (d - 3)、(d - 4) において、EO と PO の合計中、EO を 10 モル% 以上含むことが好ましく、これを満たすように a、b、c、d、e 及び f を選定することが好ましい。

また、低泡性の観点から、一般式 (d - 4) で表されるノニオン性界面活性剤がより好ましい。

40

【0037】

また、(D) 成分が一般式 (d - 1)、(d - 2) で表されるノニオン性界面活性剤の場合、(D) 成分の重量平均分子量は、200 以上が好ましく、そして、5,000 以下、更に 2,000 以下が好ましい。また、(D) 成分の重量平均分子量は、200 ~ 5,000 が好ましく、より好ましくは 200 ~ 2,000 である。

【0038】

また、(D) 成分が一般式 (d - 3)、(d - 4) で表されるノニオン性界面活性剤の場合、(D) 成分の重量平均分子量は、1,000 ~ 15,000 が好ましく、より好ましくは 1,500 ~ 6,000 である。

【0039】

50

(D)成分の中で、一般式(d-1)の化合物は「ソフタノール」の商品名で(株)日本触媒から入手可能である。一般式(d-2')の化合物は「エマルゲン」の商品名で花王(株)から入手可能である。一般式(d-3)の化合物は「プルロニック」の商品名で(株)ADEKAから入手可能である。一般式(d-4)の化合物は「プルロニックR」の商品名でBASF社から入手可能である。

**【0040】**

<固体漂白剤組成物>

本発明の固体漂白剤組成物における(A)成分の配合量(全配合成分中の割合、以下同様)は、漂白性の観点から、1.5質量%以上であり、更に2質量%以上、更に3質量%以上が好ましく、そして、5質量%以下であり、更に4.5質量%以下、更に4質量%以下が好ましい。また、本発明の固体漂白剤組成物における(A)成分の配合量(全配合成分中の割合、以下同様)は、漂白性の観点から、1.5~5質量%であり、好ましくは2~5質量%、より好ましくは3~5質量%である。

10

**【0041】**

本発明の固体漂白剤組成物における(B)成分の配合量は、保存安定性の観点から、1質量%以上が好ましく、そして、10質量%以下、更に5質量%以下、更に3質量%以下が好ましい。また、本発明の固体漂白剤組成物における(B)成分の配合量は、保存安定性の観点から、1~10質量%が好ましく、より好ましくは1~5質量%、更に好ましくは、1~3質量%である。

**【0042】**

20

本発明の固体漂白剤組成物における(C)成分の配合量、好ましくは珪酸アルカリ金属塩の無水物塩と炭酸アルカリ金属塩の無水物塩の合計配合量は、洗浄性及び保存安定性の観点から、20質量%以上、更に40質量%以上が好ましく、そして、60質量%以下が好ましい。また、本発明の固体漂白剤組成物における(C)成分の配合量、好ましくは珪酸アルカリ金属塩の無水物塩と炭酸アルカリ金属塩の無水物塩の合計配合量は、洗浄性及び保存安定性の観点から、20~60質量%が好ましく、40~60質量%がより好ましい。

**【0043】**

本発明の固体漂白剤組成物における(D)成分の配合量は、洗浄性や保存安定性の観点から、0.5質量%以上であり、1.0質量%以上、更に1.5質量%以上が好ましく、そして、2.5質量%以下である。また、本発明の固体漂白剤組成物における(D)成分の配合量は、洗浄性や保存安定性の観点から、0.5~2.5質量%であり、1.0~2.5質量%がより好ましく、1.5~2.5質量%が更に好ましい。

30

**【0044】**

以下に記載の質量比は特に断らない限り、それぞれの成分の配合量に基づく。また、以下に記載の質量比は含有量に基づくことができる。

**【0045】**

(A)/(B)の質量比は、漂白性、保存安定性、塩素残存率の観点から、0.3以上、更に0.5以上、更に1以上が好ましく、そして、5以下、更に4以下、更に2以下が好ましい。また、(A)/(B)の質量比は、漂白性、保存安定性、塩素残存率の観点から、0.5~5が好ましく、更に1~4、より更に1~2、が好ましい。

40

**【0046】**

(A)/(C)の質量比は、漂白性、保存安定性、有効塩素残存率の観点から、0.01以上、更に0.03以上、更に0.05以上が好ましく、そして、0.15以下、更に0.1以下が好ましい。また、(A)/(C)の質量比は、漂白性、保存安定性、有効塩素残存率の観点から、0.01~0.15が好ましく、更に0.03~0.1、より更に0.05~0.1、が好ましい。

**【0047】**

(A)/(D)の質量比は、漂白性、洗浄性の観点から、0.6以上、更に0.8以上、更に1以上が好ましく、そして、5以下、更に4以下、更に2以下が好ましい。また、

50

(A) / (D) の質量比は、漂白性、洗浄性の観点から、0.6 ~ 5 が好ましく、更に 0.8 ~ 4、より更に 1 ~ 2、が好ましい。

【0048】

(B) / (C) の質量比は、保存安定性、有効塩素残存率、洗浄性の観点から、0.01 以上が好ましく、そして、0.1 以下、更に 0.07 以下、更に 0.05 以下が好ましい。また、(B) / (C) の質量比は、保存安定性、有効塩素残存率、洗浄性の観点から、0.01 ~ 0.1 が好ましく、更に 0.01 ~ 0.07、より更に 0.01 ~ 0.05 が好ましい。

【0049】

(B) / (D) の質量比は、保存安定性、有効塩素残存率、洗浄性の観点から、0.1 以上、更に 0.3 以上、更に 0.5 以上が好ましく、そして、3 以下、更に 2 以下、更に 1.5 以下が好ましい。また、(B) / (D) の質量比は、保存安定性、有効塩素残存率、洗浄性の観点から、0.1 ~ 3 が好ましく、更に 0.3 ~ 2、より更に 0.5 ~ 1.5、が好ましい。

10

【0050】

(C) / (D) の質量比は、洗浄性、保存安定性の観点から、5 以上、更に 10 以上、更に 20 以上が好ましく、そして、60 以下、更に 50 以下、更に 30 以下が好ましい。また、(C) / (D) の質量比は、洗浄性、保存安定性の観点から、5 ~ 60 が好ましく、更に 10 ~ 50、より更に 20 ~ 30、が好ましい。

【0051】

20

本発明の固体漂白剤組成物におけるトリポリリン酸ナトリウムの含有量は、製剤化の観点から、20 質量%未満が好ましく、更に 18 質量%以下、更に 16 質量%以下、更に 14 質量%以下であることが好ましい。トリポリリン酸ナトリウムの含有量の下限値は 0 質量%である。本発明の固体漂白剤組成物におけるトリポリリン酸ナトリウムの含有量は、0 質量%であってよい。このような含有量は、含リン化合物を低減した組成物やいわゆる無リン系の組成物とするのに適している。

【0052】

本発明の固体漂白剤組成物における水分量は、漂白性、保存安定性、有効塩素残存率の観点から、5 質量%以上であり、そして、10 質量%以下であり、8 質量%以下が好ましい。また、本発明の固体漂白剤組成物における水分量は、漂白性、保存安定性、有効塩素残存率の観点から、5 ~ 10 質量%であり、5 ~ 8 質量%が好ましい。

30

【0053】

本発明における組成物中の水分量とは、結晶水と付着水の合計量を意味する。組成物中の付着水の量はカールフィッシャー法 (JIS K 0068) にて測定できる。また、組成物中の結晶水の量は、組成物を分級した各成分から、示差走査熱量測定 (DSC) 法 (セイコー電子社製：形式 DSC 6200 温度範囲ファレンス：アルミナ。サンプル量：約 10 mg。昇温速度：5 / min。測定温度範囲：30 ~ 350。N<sub>2</sub> 流量：100 ml / min) にて測定することができる。このような方法で測定された組成物中の付着水と結晶水の合計量を組成物中の水分量とすることができる。

【0054】

40

また、組成物中の水分量は、配合成分から取り込まれる量に基づいて計算より求めることができる。例えば、配合に用いる原料について、結晶水、付着水、及び水溶液中の水 (組成物中では結晶水又は付着水となる) について、それぞれの分析値又は計算値を用い、各々の成分の配合量から、各々の成分由来の水の量を求め、それらの合計として、本発明の固体漂白剤組成物の水分量を計算することができる。

【0055】

実施例、比較例に基づき更に詳しく説明すると、実施例、比較例で用いた配合成分中、結晶水を含有する成分としては、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物、クエン酸ナトリウム 3Na・2水塩、珪酸ナトリウム・5水塩があげられる。ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物の結晶水の量は、JIS K 0068 - 7 準拠より求めた

50

ところ、13.0質量%であった。又、クエン酸ナトリウム3Na・2水塩の結晶水の量は、「食添七」「クエン酸ナトリウム」法、即ち「食品添加物公定書（第7版）」に記載された乾燥減量試験法により、「クエン酸三ナトリウム」の項に記載の条件で乾燥減量を求めたところ、12.3質量%であった。又、珪酸ナトリウム・5水塩の結晶水の量は、分子構造から計算により求め、42.5質量%であった。

【0056】

また、実施例、比較例で用いた配合成分中、付着水を含有する成分としては、ポリアクリル酸、アクリル酸-マレイン酸共重合体があげられる。これら固形分質量%「ISO 3251(5g/150/16h)」の差分を、付着水として求めたところ、ポリアクリル酸は8.0質量%、アクリル酸-マレイン酸共重合体は8.0質量%であった。

10

【0057】

また、実施例、比較例で用いた配合成分中、水溶液で用いた成分は高分子化合物(1)、(2)であり、カールフィッシャー法により測定を行った。測定は、平沼微量水分測定装置AQ7を用い、発生液としてクーロマットAK(林純薬工業(株))、対極液としてクーロマットCGK(林純薬工業(株))を用いた。その結果、高分子化合物(1)の水溶液の水分量は65.0質量%、有効分は35.0質量%であった。高分子化合物(2)の水溶液の水分量は60.0質量%、有効分は40.0質量%であった。

【0058】

<(E)成分>

本発明の固体漂白剤組成物には(E)成分として、高分子化合物を配合することが好ましい。色素汚れ付着防止性の観点から、(E)成分として、4級アンモニウム基を有するモノマー及びアミノ基を有するモノマーから選ばれる1種以上のモノマーに由来するモノマー単位(e1)を有する高分子化合物を配合することが好ましい。(E)成分の高分子化合物としては、仕上がり性の観点から、モノマー単位(e1)及び-SO<sub>2</sub>-で表されるモノマー単位(e2)を有することが好ましい。

20

【0059】

(E)成分がモノマー単位(e1)及びモノマー単位(e2)を有する場合、仕上がり性の観点から、モノマー単位(e2)/モノマー単位(e1)のモル比は0.01以上、更に0.03以上、更に0.05以上が好ましく、そして、1以下、更に0.75以下、更に0.5以下が好ましい。また、(E)成分がモノマー単位(e1)及びモノマー単位(e2)を含む場合、仕上がり性の観点から、モノマー単位(e2)/モノマー単位(e1)のモル比は0.01~1が好ましく、より好ましくは0.03~0.75、更に好ましくは0.05~0.5である。

30

【0060】

(E)成分としては、モノマー単位(e1)を全モノマー単位に対して10モル%以上、更に30モル%以上、更に50モル%以上、更に60モル%以上、そして、99モル%以下、更に90モル%以下、更に80モル%以下含む高分子化合物であって、モノマー単位(e1)及びモノマー単位(e2)を有し、モノマー単位(e2)/モノマー単位(e1)のモル比が0.01以上、更に0.03以上、更に0.05以上、そして、1以下、更に0.75以下、更に0.5以下である高分子化合物が好ましい。また、(E)成分としては、モノマー単位(e1)を全モノマー単位に対して10~99モル%含み、かつモノマー単位(e2)/モノマー単位(e1)のモル比が0.01~1である高分子化合物が好ましい。

40

【0061】

モノマー単位(e1)を構成するために用いられるモノマーとしては、下記一般式(e1-1)の化合物及び一般式(e1-2)の化合物から選ばれる1種以上が好適である。

【0062】



ルメチルアミン、ジアリルアミン、アクリロイル（又はメタクリロイル）アミノプロピル-N, N-ジメチルアミン、及びアクリロイル（又はメタクリロイル）オキシエチル-N, N-ジメチルアミンから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

【0066】

表面吸着力の観点から、(E)成分はモノマー単位(e1)を全モノマー単位に対して好ましくは10モル%以上、更に30モル%以上、更に50モル%以上、更に60モル%以上含み、そして、好ましくは99モル%以下、更に90モル%以下、更に80モル%以下含む。また、表面吸着力の観点から、(E)成分はモノマー単位(e1)を全モノマー単位に対して好ましくは10~99モル%、より好ましくは30~90モル%、更に好ましくは50~90モル%、より更に好ましくは60~80モル%含む。このモル%は、〔モノマー単位(e1)のモル数/全モノマー単位のモル数〕×100により算出される。

10

【0067】

(E)成分の高分子化合物が有する好ましいモノマー単位(e2)は-SO<sub>2</sub>-であり、このようなモノマー単位を高分子化合物に導入する方法としては、所定量のSO<sub>2</sub>ガスを、一般式(e1-1)の化合物及び一般式(e1-2)の化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する溶液に吹き込み、過酸化ベンゾイル、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレルニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、過酢酸、過安息香酸、過硫酸塩、過酸化水素から選ばれる重合開始剤を用いて重合することで得られる。重合時には溶媒を用いることができ、具体的には水、メタノール、エタノール、プロパノールから選ばれるアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンから選ばれるケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルイミダゾリジノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、トルエン、キシレン、ヘキサンを用いることが可能である。重合温度は溶媒や開始剤の組み合わせにより異なり、好ましくは-20~200、好ましくは-10~100である。また、本発明では光や放射線によっても重合することが可能であり、特に300~450nmの波長の光を照射することで効率良く重合することができる。

20

【0068】

本発明の(E)成分は、陰イオン性の基を有するモノマーに由来する構成単位〔以下、モノマー単位(e3)という〕を含むことができる。その場合、モノマー単位(e1)とモノマー単位(e3)のモル比は、モノマー単位(e1)/モノマー単位(e3)=10/90以上、更に30/70以上、更に50/50以上が好ましく、そして、90/10以下、更に85/15以下、更に80/20以下が好ましい。また、モノマー単位(e1)とモノマー単位(e3)のモル比は、モノマー単位(e1)/モノマー単位(e3)=10/90~90/10、更に30/70~85/15、特に50/50~80/20であることが好ましい。陰イオン性の基を有するモノマーとしては、下記(e3-1)が挙げられる。

30

【0069】

(e3-1)アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、マレイン酸及びその塩、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩、アリルスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、並びに、リン酸モノ- -メタクリロイルオキシアルキル(炭素数1~12)から選ばれる化合物

40

【0070】

モノマー単位(e3)は、仕上がり性の観点から、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、マレイン酸及びその塩、並びに無水マレイン酸から選ばれる陰イオン性の基を有するモノマーに由来する陰イオン性のモノマー単位が好ましい。

【0071】

50

モノマー単位 ( e 3 ) は、仕上がり性の観点から、アクリル酸又はそのナトリウム塩もしくはカリウム塩、メタクリル酸又はそのナトリウム塩もしくはカリウム塩、マレイン酸又はそのナトリウム塩もしくはカリウム塩が好ましい。

【 0 0 7 2 】

モノマー単位 ( e 3 ) の有する陰イオン性の基の対イオンは、モノマー単位 ( e 1 ) の有するカチオン基 ( 4 級アンモニウム基及びアミノ基から選ばれるカチオン基 ) 部分であっても良い。

【 0 0 7 3 】

また、本発明の ( E ) 成分は、ノニオン性モノマーに由来する構成単位 [ 以下、モノマー単位 ( e 4 ) という ] を有することもできる。ノニオン性モノマーとしては、下記 ( e 4 - 1 ) ~ ( e 4 - 3 ) から選ばれるモノマーが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

( e 4 - 1 ) アクリル ( 又はメタクリル ) アミド、 N , N - ジメチルアミノプロピルアクリル酸 ( 又はメタクリル酸 ) アミド、 N , N - ジメチルアクリル ( 又はメタクリル ) アミド、 N , N - ジメチルアミノエチルアクリル酸 ( 又はメタクリル酸 ) アミド、 N , N - ジメチルアミノメチルアクリル酸 ( 又はメタクリル酸 ) アミド、 N - ビニル - 2 - カプロラクタム、及び、 N - ビニル - 2 - ピロリドンから選ばれるアミド基含有化合物

【 0 0 7 5 】

( e 4 - 2 ) アクリル酸 ( 又はメタクリル酸 ) アルキル ( 炭素数 1 ~ 5 ) 、アクリル酸 ( 又はメタクリル酸 ) 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 ( 又はメタクリル酸 ) - N , N - ジメチルアミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 5 ) 、及び、酢酸ビニルから選ばれるエステル基含有化合物

【 0 0 7 6 】

( e 4 - 3 ) エチレン、プロピレン、 n - ブチレン、イソブチレン、 n - ペンテン、イソペンテン、2 - メチル - 1 - ブテン、 n - ヘキセン、2 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、2 - エチル - 1 - ブテン、スチレン、ビニルトルエン、及び、 $\alpha$  - メチルスチレンから選ばれるオレフィン系化合物

【 0 0 7 7 】

モノマー単位 ( e 4 ) としては、仕上がり性の観点から、( e 4 - 1 ) のモノマー由来のモノマー単位が好ましい。

【 0 0 7 8 】

( E ) 成分がモノマー単位 ( e 4 ) を有する場合、モノマー単位 ( e 4 ) / モノマー単位 ( e 1 ) のモル比は、仕上がり性の観点から、0 . 0 5 以上、更に 0 . 1 以上、更に 0 . 2 以上が好ましく、そして、1 以下、更に 0 . 7 5 以下、更に 0 . 5 以下が好ましい。また、( E ) 成分がモノマー単位 ( e 4 ) を有する場合、モノマー単位 ( e 4 ) / モノマー単位 ( e 1 ) のモル比は、仕上がり性の観点から、0 . 0 5 ~ 1、更には 0 . 1 ~ 0 . 7 5、より更には 0 . 2 ~ 0 . 5 が好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明の ( E ) 成分の高分子化合物は、重量平均分子量が好ましくは 1 , 0 0 0 以上、更に 5 , 0 0 0 であり、そして、好ましくは 6 , 0 0 0 , 0 0 0 以下、更に 5 0 0 , 0 0 0 以下、更に 1 0 0 , 0 0 0 以下、更に 6 0 , 0 0 0 以下である。また、本発明の ( E ) 成分の高分子化合物は、重量平均分子量が好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 6 , 0 0 0 , 0 0 0、より好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0、更に好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0、より更に好ましくは 5 , 0 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0 である。この重量平均分子量はアセトニトリルと水の混合溶媒 ( リン酸緩衝液 ) を展開溶媒とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリエチレングリコールを標準物質として求めたものである。

【 0 0 8 0 】

本発明で用いる ( E ) 成分の高分子化合物は、モノマー単位 ( e 1 ) 、モノマー単位 ( e 2 ) 及び好ましくはモノマー単位 ( e 3 ) 、( e 4 ) が、高分子化合物中の主鎖又は側鎖のいずれに存在していても構わない。これらはランダム重合したもの、ブロック重合し

10

20

30

40

50

たものでも、グラフト重合したものなどでも構わない。本発明ではモノマー単位 ( e 1 ) 、モノマー単位 ( e 2 ) 及びモノマー単位 ( e 3 ) のみから構成される高分子化合物を用いることが最も好ましい。

【 0 0 8 1 】

( E ) 成分は、ハンドリング性の観点から 2 5 ~ 4 0 質量 % 濃度の水溶液として用いることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

本発明で用いる ( E ) 成分の高分子化合物のラジカル開始剤としては、分子中にアゾ基を有する水溶性ラジカル開始剤や過硫酸塩系ラジカル開始剤を好ましく用いる事ができる。ラジカル開始剤として過硫酸塩系ラジカル開始剤が好ましい。

10

【 0 0 8 3 】

過硫酸塩系ラジカル開始剤としては、過硫酸アンモニウム塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムが挙げられ、これらは、単独で使用してもよいし、2種類以上組み合わせてもよい。特に、過硫酸ナトリウムが好ましい。

【 0 0 8 4 】

本発明の固体漂白剤組成物における ( E ) 成分の配合量は、仕上がり性の観点から、好ましくは 0 . 1 質量 % 以上、更に 0 . 3 質量 % 以上、更に 0 . 5 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 5 質量 % 以下、更に 4 . 5 質量 % 以下、更に 3 質量 % 以下、更に 2 質量 % 以下である。また、本発明の固体漂白剤組成物における ( E ) 成分の配合量は、仕上がり性の観点から、好ましくは 0 . 1 ~ 5 質量 % 、より好ましくは 0 . 3 ~ 4 . 5 質量 % 、更に好ましくは 0 . 5 ~ 3 質量 % 、より更に好ましくは 0 . 5 ~ 2 質量 % である。

20

【 0 0 8 5 】

本発明の固体漂白剤組成物における ( D ) 成分の配合量と ( E ) 成分の配合量の合計は、洗浄性又は仕上がり性の観点から、好ましくは 0 . 6 質量 % 以上、より好ましくは 0 . 8 質量 % 以上、更に好ましくは 1 質量 % 以上であり、そして、保存安定性の観点から、好ましくは 3 質量 % 以下、より好ましくは 2 . 5 質量 % 以下、更に好ましくは 2 質量 % 以下である。

【 0 0 8 6 】

( A ) / ( E ) の質量比は、漂白性、仕上がり性の観点から、1以上、更に 1 . 4 以上、更に 2 以上が好ましく、そして、10以下、更に 8 以下、更に 7 以下が好ましい。また、( A ) / ( E ) の質量比は、漂白性、仕上がり性の観点から、1 ~ 10 が好ましく、更に 1 . 4 ~ 8 、より更に 2 ~ 7 が好ましい。

30

【 0 0 8 7 】

( B ) / ( E ) の質量比は、保存安定性、有効塩素残存率、仕上がり性の観点から、0 . 5 以上、更に 0 . 8 以上、更に 1 . 4 以上が好ましく、そして、15以下、更に 12 以下、更に 10 以下が好ましい。また、( B ) / ( E ) の質量比は、保存安定性、有効塩素残存率、仕上がり性の観点から、0 . 5 ~ 15 が好ましく、更に 0 . 8 ~ 12 、より更に 1 . 4 ~ 10 が好ましい。

【 0 0 8 8 】

( C ) / ( E ) の質量比は、洗浄性の観点から、15以上、更に 30 以上が好ましく、そして、100以下、更に 80 以下、更に 60 以下が好ましい。また、( C ) / ( E ) の質量比は、洗浄性の観点から、15 ~ 100 が好ましく、更に 30 ~ 80 、より更に 30 ~ 60 が好ましい。

40

【 0 0 8 9 】

( D ) / ( E ) の質量比は、洗浄性の観点から、0 . 1 以上、更に 0 . 3 以上、更に 0 . 4 以上が好ましく、そして、8以下、更に 6 以下、更に 4 以下が好ましい。また、( D ) / ( E ) の質量比は、洗浄性の観点から、0 . 1 ~ 8 が好ましく、更に 0 . 3 ~ 6 、より更に 0 . 4 ~ 4 が好ましい。

【 0 0 9 0 】

< その他の成分 >

50

本発明の固体漂白剤組成物には、ポリアクリル酸、アクリル酸 - マレイン酸共重合体及びこれらの塩から選ばれる高分子化合物を配合することができる。また、本発明の固体漂白剤組成物には、ビルダーと称される化合物、特に有機化合物を配合することができる。

【0091】

本発明の固体漂白剤組成物には、ポリアクリル酸、アクリル酸 - マレイン酸共重合体及びこれらの塩から選ばれる高分子化合物を配合することができる。ポリアクリル酸又はその塩の重量平均分子量は、色素汚れ付着防止性の観点から、1000以上、更に2000以上、更に3000以上が好ましく、そして、20000以下、更に15000以下、更に10000以下、更に5000以下が好ましい。また、アクリル酸 - マレイン酸共重合体又はその塩の重量平均分子量は、色素汚れ付着防止性の観点から、2000以上、更に10000以上、更に60000以上が好ましく、そして、100000以下、更に90000以下、更に80000以下が好ましい。この重量平均分子量は、アセトニトリルと水の混合溶媒（リン酸緩衝溶液）を展開溶媒とし、ゲルパーミテーションクロマトグラフィーでポリアクリル酸を標準物質として求めることができる。塩は、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

10

【0092】

アクリル酸 - マレイン酸の共重合体又はその塩では、アクリル酸 / マレイン酸のモル比は、90 / 10以上、更に75 / 25が好ましく、そして、50 / 50以下、更に65 / 35以下が好ましい。また、塩は、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属が好ましい。アクリル酸 / マレイン酸のモル比は、熱分解ガスクロマトグラフィー（PGC）で、共重合体の熱分解物を検出することにより求めることができる。

20

【0093】

本発明の固体漂白剤組成物におけるポリアクリル酸、アクリル酸 - マレイン酸共重合体及びこれらの塩から選ばれる高分子化合物の配合量は、色素汚れ付着防止性の観点から、好ましくは8質量%以上、更に8.5質量%以上、更に9質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、更に15質量%以下、更に10質量%以下である。

【0094】

また、本発明では、ポリアクリル酸又はその塩と、アクリル酸 - マレイン酸共重合体又はその塩との両方を配合することが好ましい。ポリアクリル酸又はその塩の配合量とアクリル酸 - マレイン酸共重合体又はその塩の配合量との質量比（ポリアクリル酸又はその塩） / （アクリル酸 - マレイン酸共重合体又はその塩）は、色素汚れ付着防止性の観点から、3以上、更に3.5以上、更に4以上が好ましく、そして、20以下、更に15以下、更に10以下が好ましい。

30

【0095】

ビルダーの作用機構としては、金属キレート作用、アルカリ緩衝作用、及び固体粒子分散作用が重要である。なかでも、キレート剤を配合することが好ましい。また、ポリアクリル酸、アクリル酸 - マレイン酸共重合体及びこれらの塩から選ばれる高分子化合物がビルダーとしての作用を有するものであってもよい。

【0096】

ビルダー成分の有機酸アルカリ金属塩の有機酸としては、ジカルボン酸、トリカルボン酸が挙げられる。また、有機酸の種類としては、アミノ酸、ヒドロキシカルボン酸が挙げられ、ヒドロキシカルボン酸が好ましい。ビルダー成分の分子量は1000未満が好ましい。

40

【0097】

ビルダー成分の有機酸のうち、ジカルボン酸としては、琥珀酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、アスパラギン酸、グルタル酸、グルタミン酸、アジピン酸、スペリン酸、イタコン酸、テレフタル酸などが、トリカルボン酸としては、クエン酸などが、アミノ酸としては、フェニルアラニン、トリプトファン、アスパラギン、グルタミン、バリン、イソロイシン、ロイシン、ヒスチジン、メチオニン、チロシンなどが挙げられる。

【0098】

50

アルカリ金属塩の種類は、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられ、好ましくはナトリウム塩である。

【0099】

ビルダー成分は、ヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩が好ましく、酒石酸、リンゴ酸、及びクエン酸から選ばれるヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩が更に好ましく、クエン酸のアルカリ金属塩がより好ましい。金属イオン捕捉能の観点からクエン酸ナトリウムが更に好ましい。

【0100】

キレート剤を配合するときの配合量は、本発明の固体漂白剤組成物中、20質量%以上、更に25質量%以上が好ましく、そして、60質量%以下、更に40質量%以下が好ましい。また、キレート剤を配合するときの配合量は、本発明の固体漂白剤組成物中、20~60質量%が好ましく、25~40質量%がより好ましい。

10

【0101】

本発明の組成物には、更に水素結合による吸水性を有する粉体の有機高分子化合物を配合することができる。具体的には、デキストリン、カラギーナン、キサンタンガム、グァーガム、ペクチン、ローカストビンガム、あるいはこれらの誘導体、加工デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの多糖類、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシドなどの合成高分子化合物などが挙げられる。これら吸水性を有する粉体の有機高分子化合物の配合量は、保存安定性の観点から、本発明の固体漂白剤組成物中、好ましくは0.1質量%以上、更に0.5質量%以上、更に1質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、更に15質量%以下、更に10質量%以下である。また、これら吸水性を有する粉体の有機高分子化合物の配合量は、保存安定性の観点から、本発明の固体漂白剤組成物中、好ましくは0.1~20質量%、更に好ましくは0.5~15質量%、特に好ましくは1~10質量%である。

20

【0102】

本発明の固体漂白剤組成物は、アニオン性界面活性剤（例えば、国際公開第99/58633号パンフレットに記載されているアニオン性界面活性剤）、両性界面活性剤、酵素、漂白剤〔(A)成分以外のもの〕、消泡剤、防錆剤、ハイドロトロープ剤、表面改質剤、香料などを配合することができる。

【0103】

本発明の固体漂白剤組成物は、粉末状、顆粒状、ペレット状、錠剤状等の形態である。

30

【0104】

本発明の固体漂白剤組成物は、使用にあたっては水等で適当な濃度に希釈した洗浄液として用いることができ、その場合には、0.05~0.5質量%に希釈して用いることができる。

【0105】

本発明の固体漂白剤組成物は、業務用及び家庭用の食器洗浄機用として使用することができるが、特に一度に大量に、かつ1日に何度も洗浄する業務用として適している。

【0106】

業務用の食器洗浄機で洗浄するときには、例えば、業務用食器洗浄機専用ホッパーに食器洗浄機用の固体漂白剤組成物が充填されたプラスチック等の容器ごと決められた方向にセットして、或いはパウチ容器等に充填された固体漂白剤組成物を業務用食器洗浄機専用ホッパーに移しかえる。そして、セットされた組成物に対して水や温水をスプレーやシャワーなどが噴霧され、溶解された洗浄液が業務用食器洗浄機内部へ供給され、食器の洗浄に使用される。

40

【0107】

業務用食器洗浄機では、食器を連続洗浄する場合、洗浄液はポンプで循環させて繰り返し使用されることになる。本発明の組成物から調製された洗浄液は、保存安定性に優れ、有効塩素濃度の低下が少ないため、このような連続して循環させる使用態様においても優れた洗浄効果を得ることができる。

50

## 【0108】

本発明の固体漂白剤組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含む配合成分を、最終組成物中の水分量が5～10質量%となるように用いて製造することができる。この場合、各成分から取り込まれる水分量を前記の方法で確認し、計算により、最終組成物中の水分量を求めることができる。なお、前記配合成分の混合は、任意の順序で行うことができる。

## 【0109】

本発明の固体漂白剤組成物は、(A)成分1.5～5質量%、(B)成分、及び(C)成分を含有し、水分量が5～10質量%である固体漂白剤組成物であってもよい。また、本発明の固体漂白剤組成物は、(A)成分を1.5～5質量%、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分を0.5質量%以上、2.5質量%以下含有し、水分量が5質量%以上、10質量%以下である固体漂白剤組成物であってもよい。また、本発明の固体漂白剤組成物は、(A)成分を1.5～5質量%、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分を0.5質量%以上、2.5質量%以下含有し、トリポリリン酸ナトリウムの含有量が0質量%以上、20質量%未満であり、水分量が5質量%以上、10質量%以下である固体漂白剤組成物であってもよい。これらの組成物についても、(A)～(D)成分、水分量、任意成分等の好ましい態様は、前述のものを採用できる。その際、配合量は含有量と読み替えても良い。

## 【0110】

本発明の実施態様を以下に示す。

<項1>

(A)ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物〔以下、(A)成分という〕を1.5質量%以上、5質量%以下、(B)非晶質シリカ、及び結晶性珪酸カルシウムから選ばれる1種以上の液体担持能を有する粉体〔以下、(B)成分という〕、(C)無機アルカリ金属塩の無水物〔以下、(C)成分という〕、並びに、(D)ノニオン性界面活性剤〔以下、(D)成分という〕を0.5質量%以上、2.5質量%以下配合してなり、水分量が5質量%以上、10質量%以下である固体漂白剤組成物。

## 【0111】

<項2>

(B)成分が、JIS K6220(-1995)の記載の方法による吸油能が、120ml/100g以上、そして、1000ml/100g以下、更に600ml/100g以下、又は、120～1000ml/100g、更に120～600ml/100gの粉体である、<項1>記載の固体漂白剤組成物。

## 【0112】

<項3>

(B)成分が、比表面積が、30(m<sup>2</sup>/g)以上、更に50(m<sup>2</sup>/g)以上、そして、600(m<sup>2</sup>/g)以下、更に400(m<sup>2</sup>/g)以下、又は30～600(m<sup>2</sup>/g)、更に50～400(m<sup>2</sup>/g)の粉体である、<項1>又は<項2>記載の固体漂白剤組成物。

## 【0113】

<項4>

(B)成分が、非晶質シリカである、<項1>～<項3>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0114】

<項5>

(C)成分が、(C1)珪酸アルカリ金属塩の無水物及び(C2)炭酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる1種以上である、<項1>～<項4>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0115】

<項6>

10

20

30

40

50

(C)成分が、(C1)珪酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる1種以上及び(C2)炭酸アルカリ金属塩の無水物から選ばれる1種以上であり、(C1)の配合量と(C2)の配合量の質量比(C1)/(C2)が10/90以上、更に20/80以上、そして、50/50以下、更に40/60以下である、<項1>~<項5>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【0116】

<項7>

(C1)が無水珪酸ナトリウムであり、(C2)が無水炭酸ナトリウムである、<項5>又は<項6>記載の固体漂白剤組成物。

【0117】

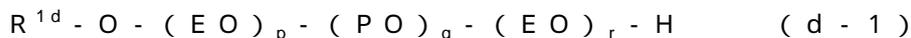
<項8>

(C)成分が、無水炭酸ナトリウム、無水炭酸カリウム、及び無水珪酸ナトリウムから選ばれる1種又は2種以上である、<項1>~<項4>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【0118】

<項9>

(D)成分が、下記一般式(d-1)で表されるノニオン性界面活性剤、及び一般式(d-2')で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる1種以上のノニオン性界面活性剤である、<項1>~<項8>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。



[式中、R<sup>1d</sup>は炭素数8以上、18以下の炭化水素基、また、炭素数8~18の炭化水素基を示し、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を示す。p、q、rはそれぞれ平均付加モル数を表し、pは1以上、10以下、qは0.5以上、5以下、rは1以上、10以下、また、p=1~10、q=0.5~5、r=1~10である。「-(EO)<sub>p</sub>-(PO)<sub>q</sub>-(EO)<sub>r</sub>-」はブロック結合である。]



[式中、R<sup>2'd</sup>は炭素数8以上、18以下の分岐鎖のアルキル基もしくは分岐鎖のアルケニル基、また、炭素数8~18の分岐鎖のアルキル基もしくは分岐鎖のアルケニル基を示し、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を示す。s<sub>1</sub>、t<sub>1</sub>はそれぞれ平均付加モル数を表し、s<sub>1</sub>は4以上、10以下、t<sub>1</sub>は2以上、10以下であり、t<sub>1</sub>/s<sub>1</sub>は0.3以上、1.5以下、また、s<sub>1</sub>=4~10、t<sub>1</sub>=2~10であり、0.3<(t<sub>1</sub>/s<sub>1</sub>)<1.5である。「-(EO)<sub>s1</sub>-(PO)<sub>t1</sub>-」はブロック結合である。]

【0119】

<項10>

(D)成分が、下記一般式(d-3)で表されるノニオン性界面活性剤、及び一般式(d-4)で表されるノニオン性界面活性剤から選ばれる1種以上のノニオン性界面活性剤である、<項1>~<項8>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。



[式中、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を示す。a、b、c、d、e及びfは平均付加モル数であり、それぞれ独立して、1以上、更に2以上、更に3以上、そして、350以下、更に200以下、更に100以下の数である。]

【0120】

<項11>

(A)成分の配合量(全配合成分中の割合、以下同様)が、1.5質量%以上、更に2質量%以上、更に3質量%以上、そして、5質量%以下、更に4.5質量%以下、更に4質量%以下である、又は、(A)成分の配合量が、1.5~5質量%、更に2~5質量%、更に3~5質量%である、<項1>~<項10>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 1 】

&lt; 項 1 2 &gt;

( B ) 成分の配合量が、1 質量%以上、そして、10 質量%以下、更に5 質量%以下、更に3 質量%以下である、又は、1 ~ 10 質量%、更に1 ~ 5 質量%、更に1 ~ 3 質量%である、< 項 1 > ~ < 項 1 1 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

## 【 0 1 2 2 】

&lt; 項 1 3 &gt;

( C ) 成分の配合量、更に珪酸アルカリ金属塩の無水物塩と炭酸アルカリ金属塩の無水物塩の合計配合量が、20 質量%以上、更に40 質量%以上、そして、60 質量%以下である、又は、20 ~ 60 質量%、40 ~ 60 質量%である、< 項 1 > ~ < 項 1 2 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

10

## 【 0 1 2 3 】

&lt; 項 1 4 &gt;

( D ) 成分の配合量が、0.5 質量%以上、1.0 質量%以上、更に1.5 質量%以上、そして、2.5 質量%以下である、又は、0.5 ~ 2.5 質量%、更に1.0 ~ 2.5 質量%、更に1.5 ~ 2.5 である、< 項 1 > ~ < 項 1 3 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

## 【 0 1 2 4 】

&lt; 項 1 5 &gt;

( A ) 成分の配合量と( B ) 成分の配合量の質量比( A ) / ( B ) が0.3 以上、更に0.5 以上、更に1 以上、そして、5 以下、更に4 以下、更に2 以下である、又は、0.5 ~ 5、更に1 ~ 4、更に1 ~ 2 である、< 項 1 > ~ < 項 1 4 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

20

## 【 0 1 2 5 】

&lt; 項 1 6 &gt;

( A ) 成分の配合量と( C ) 成分の配合量の質量比( A ) / ( C ) が0.01 以上、更に0.03 以上、更に0.05 以上、そして、0.15 以下、更に0.1 以下である、又は、0.01 ~ 0.15、更に0.03 ~ 0.1、更に0.05 ~ 0.1 である、< 項 1 > ~ < 項 1 5 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

## 【 0 1 2 6 】

&lt; 項 1 7 &gt;

( A ) 成分の配合量と( D ) 成分の配合量の質量比( A ) / ( D ) が0.6 以上、更に0.8 以上、更に1 以上、そして、5 以下、更に4 以下、更に2 以下である、又は、0.1 ~ 5、更に0.5 ~ 4、更に1 ~ 2 である、< 項 1 > ~ < 項 1 6 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

30

## 【 0 1 2 7 】

&lt; 項 1 8 &gt;

( B ) 成分の配合量と( D ) 成分の配合量の質量比( B ) / ( D ) が0.1 以上、更に0.3 以上、更に0.5 以上、そして、3 以下、更に2 以下、更に1.5 以下である、又は、0.1 ~ 3、更に0.3 ~ 2、更に0.5 ~ 1.5 である、< 項 1 > ~ < 項 1 7 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

40

## 【 0 1 2 8 】

&lt; 項 1 9 &gt;

( C ) 成分の配合量と( D ) 成分の配合量の質量比( C ) / ( D ) が5 以上、更に10 以上、更に20 以上、そして、60 以下、更に50 以下、更に30 以下である、又は、5 ~ 60、更に10 ~ 50、更に20 ~ 30 である、< 項 1 > ~ < 項 1 8 > の何れか1 項記載の固体漂白剤組成物。

## 【 0 1 2 9 】

&lt; 項 2 0 &gt;

更に、( E ) 4 級アンモニウム基を有するモノマー及びアミノ基を有するモノマーから

50



Z<sup>-</sup>の陰イオンとしては、たとえばハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオン、ヒドロキシイオンを挙げることができる。R<sup>10e</sup>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又はR<sup>7e</sup>R<sup>8e</sup>C=C(R<sup>9e</sup>)-Y-である。R<sup>11e</sup>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基である。]

【0135】

<項24>

(E)成分が、陰イオン性の基を有するモノマーに由来する構成単位〔以下、モノマー単位(e3)という〕を含む、<項20>～<項23>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

10

【0136】

<項25>

モノマー単位(e1)とモノマー単位(e3)のモル比が、モノマー単位(e1)/モノマー単位(e3)=10/90以上、更に30/70以上、更に50/50以上、そして、90/10以下、更に85/15以下、更に80/20以下である、又は10/90～90/10、更に30/70～85/15、更に50/50～80/20である、<項24>記載の固体漂白剤組成物。

【0137】

<項26>

モノマー単位(e3)が、下記下記(e3-1)の化合物から選ばれる1種以上のモノマーから構成される、<項24>又は<項25>記載の固体漂白剤組成物。

20

(e3-1)アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、マレイン酸及びその塩、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩、アリルスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、並びに、リン酸モノ- -メタクリロイルオキシアルキル(炭素数1～12)から選ばれる化合物

【0138】

<項27>

(E)成分の重量平均分子量が、1,000以上、更に5,000であり、そして、6,000,000以下、更に500,000以下、更に100,000以下、更に60,000以下である、又は、1,000～6,000,000、更に1,000～500,000、更に1,000～100,000、更に5,000～60,000である、<項20>～<項26>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

30

【0139】

<項28>

(E)成分の配合量が、0.1質量%以上、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、そして、5質量%以下、好ましくは4.5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である、又は、0.1～5質量%、好ましくは0.3～4.5質量%、より好ましくは0.5～3質量%、より更に好ましくは0.5～2質量%である、<項20>～<項27>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

40

【0140】

<項29>

(D)成分の配合量と(E)成分の配合量の合計が、0.6質量%以上、好ましくは0.8質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、そして、3質量%以下、好ましくは2.5質量%以下、より好ましくは2質量%以下である、<項20>～<項28>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【0141】

<項30>

(A)の配合量と(E)の配合量の質量比(A)/(E)が1以上、更に1.4以上、

50

更に2以上、そして、10以下、更に8以下、更に7以下である、又は、1～10、更に1.4～8、更に2～7である、<項20>～<項29>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0142】

<項31>

(B)の配合量と(E)の配合量の質量比(B)/(E)が0.5以上、更に0.8以上、更に1.4以上、そして、15以下、更に12以下、更に10以下である、又は、0.5～15、更に0.8～12、更に1.4～10である、<項20>～<項30>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0143】

<項32>

(C)の配合量と(E)の配合量の質量比(C)/(E)が15以上、更に30以上、そして、100以下、更に80以下、更に60以下である、又は、15～100、更に30～80、更に30～60である、<項20>～<項31>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0144】

<項33>

(D)の配合量と(E)の配合量の質量比(D)/(E)が0.1以上、更に0.3以上、更に0.4以上、そして、8以下、更に6以下、更に4以下である、又は、0.1～8、更に0.3～6、更に0.4～4である、<項1>～<項32>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0145】

<項34>

更に、ポリアクリル酸、アクリル酸 - マレイン酸共重合体及びこれらの塩から選ばれる高分子化合物〔以下、アクリル酸系高分子化合物という〕を配合してなる、<項1>～<項33>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0146】

<項35>

アクリル酸系高分子化合物の配合量が、8質量%以上、好ましくは8.5質量%以上、より好ましくは9質量%以上、そして、20質量%以下、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である、<項34>記載の固体漂白剤組成物。

## 【0147】

<項36>

アクリル酸系高分子化合物として、ポリアクリル酸又はその塩と、アクリル酸 - マレイン酸共重合体又はその塩とを配合してなる、<項34>又は<項35>記載の固体漂白剤組成物。

## 【0148】

<項37>

ポリアクリル酸又はその塩の配合量とアクリル酸 - マレイン酸共重合体又はその塩の配合量との質量比(ポリアクリル酸又はその塩)/(アクリル酸 - マレイン酸共重合体又はその塩)が、3以上、好ましくは3.5以上、より好ましくは4以上、そして、20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下である、<項36>記載の固体漂白剤組成物。

## 【0149】

<項38>

更に、有機酸アルカリ金属塩を配合してなる、<項1>～<項37>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

## 【0150】

<項39>

有機酸アルカリ金属塩が、ヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩である、更に、酒石

10

20

30

40

50

酸、リンゴ酸、及びクエン酸から選ばれるヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩である、更に、クエン酸のアルカリ金属塩である、<項38>記載の固体漂白剤組成物。

【0151】

<項40>

有機酸アルカリ金属塩の配合量が、20質量%以上、更に25質量%以上、そして、60質量%以下、更に40質量%以下である、又は、20~60質量%、更に25~40質量%である、<項38>又は<項39>記載の固体漂白剤組成物。

【0152】

<項41>

(A)ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物を1.5質量%以上、5質量%以下、(B)非晶質シリカ、及び結晶性珪酸カルシウムから選ばれる1種以上の液体担持能を有する粉体、(C)無機アルカリ金属塩の無水物、並びに、(D)ノニオン性界面活性剤を0.5質量%以上、2.5質量%以下含有し、水分量が5質量%以上、10質量%以下である固体漂白剤組成物。

10

【0153】

<項42>

更に、(E)4級アンモニウム基を有するモノマー及びアミノ基を有するモノマーから選ばれる1種以上のモノマーに由来するモノマー単位(e1)を有する高分子化合物を含有する、<項41>記載の固体漂白剤組成物。

【0154】

20

<項43>

トリポリリン酸ナトリウムの含有量が、0質量%以上、20質量%未満である、更に18質量%以下、更に16質量%以下、更に14質量%以下である、<項1>~<項42>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【0155】

<項44>

水分量が、8質量%以下である、又は、5~8質量%である、<項1>~<項43>の何れか1項記載の固体漂白剤組成物。

【0156】

<項45>

30

<項1>~<項44>の何れか1項記載の組成物の固体漂白剤としての使用。

【実施例】

【0157】

<固体漂白剤組成物の調製>

表1、2の固体漂白剤組成物は、以下の方法にて調製した粉末状物である(合計配合量10kg)。尚、表1、2の固体漂白剤組成物は、何れも粉末状であり、嵩密度は0.7~1.0(g/ml)であった。また、表1、2中の組成物中の水分量は、配合成分から取り込まれる量に基づいて計算より求めたものである。

【0158】

クエン酸ナトリウム3Na・2水塩、無水硫酸ナトリウム及び(B)成分を混合した状態で(D)成分を滴下・混合する。そこに(C)成分を混合し、(E)成分を滴下した後、ポリアクリル酸、アクリル酸-マレイン酸共重合体を投入し、攪拌混合する。均一混合確認後(A)成分を投入し、攪拌混合した。実施例、比較例で配合成分が異なるものも、これに準じて適切な箇所まで配合して組成物を調製した。

40

【0159】

各成分の攪拌・混合を行う装置としては、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー等が挙げられる。又、液体成分である(D)、(E)成分を滴下混合する場合の滴下速度としては、2~5分が好ましく、分割添加(間欠的添加)が好ましい。表1、2の固体漂白剤組成物は、装置としてナウターミキサー「ホソカワミクロン(株)モデル:DBY-10R」を用い、液体成分である(D)、(E)成分を滴下混合する場合の滴下速度を3分、

50

添加方法を分割添加（間欠的添加）として調製した。

【0160】

配合方法においては、クエン酸ナトリウム 3 Na・2 水塩、無水硫酸ナトリウム及び（B）成分のいずれか 1 種以上の攪拌を開始してから最終混合物が得られるまでの混合温度は、20～50 が好ましい。又、各工程に要する攪拌時間はそれぞれ 3～7 分が好ましい。表 1、2 の固体漂白剤組成物の調製にあたっては、クエン酸ナトリウム 3 Na・2 水塩、無水硫酸ナトリウム及び（B）成分のうち、クエン酸ナトリウム 3 Na・2 水塩の攪拌を開始してから最終混合物が得られるまでの混合温度は 25～40 であった。また、各工程に要する攪拌時間はそれぞれ 5 分とした。

【0161】

<評価>

以下の方法で洗浄性、保存安定性、色素汚れ付着防止性（仕上がり性）を評価した。結果を表 1、2 に示す。

【0162】

〔1〕洗浄性評価

磁性皿（直径 200 mm × 高さ 30 mm）に対し、中心部 7 cm 半径に、卵黄 2 g を均一に塗布後、80 / 30 分乾燥を行った磁性皿を 4 枚準備した。それらを、1 ドアタイプの業務用食器洗浄機（三洋電機 DW - 230 L 型）にセットし、固体漂白剤組成物濃度 0.1 質量%、洗浄温度 50、洗浄時間 40 秒、濯ぎ温度 80、濯ぎ時間 10 秒の条件で洗浄した。取り出した後、室温で乾燥後、磁性皿に残存するモデル汚れの面積を求め、試験前面積と試験後面積との比  $\left[ \frac{(\text{試験前面積} - \text{試験後面積})}{(\text{試験前面積})} \right] \times 100$  により洗浄率（%）とした。

【0163】

〔2〕保存安定性評価

（2-1）方法 1

固体漂白剤組成物を、袋状容器（材質：ナイロン / PET ラミネートフィルム）、形状（平袋、容量約 3 L）に 2 kg 充填し、密封した状態で、50 に調整した乾燥機内で 30 日間保存した後、固体漂白剤組成物を 0.1 質量% に希釈し有効塩素濃度を測定し、保存前・保存後の有効塩素濃度から、保存後の有効塩素残存率を求めた。この評価は、パウチ詰め製品のような形態での保存を想定した保存安定性の評価である。尚、有効塩素濃度は以下の方法で求めた。

【0164】

ビーカー 200 ml に洗浄液（組成物濃度 0.1 質量%）を 100 ml 正しくはかりとる。よう化カリウム（10 質量% 溶液）及び硫酸（10 質量% 溶液）を加え混合した後、チオ硫酸ナトリウム 0.01 (mol / L) 溶液にて滴定する（0.049 g / 滴）。青色が消えた点を終点とした。得られた滴定量（ml）から有効塩素濃度を下記の式により求めた。

$$\text{有効塩素濃度 (ppm)} = \text{チオ硫酸ナトリウム } 0.01 \text{ (mol / L) 滴定量 (ml)} \times 3.546$$

【0165】

（2-2）方法 2

方法 1 と同様に、但し、チオ硫酸ナトリウム 0.01 (mol / L) 溶液が 0.03 g / 滴となる条件で滴定を行い、有効塩素濃度を求めた。

【0166】

〔3〕色素汚れ付着防止性評価

煮出した紅茶「アッサム 2.5 g / 熱湯（90 以上）：110 g」を強化ガラス製カップ 2 個（直径 84 mm）に注ぎ、10 秒放置後、紅茶を廃棄したグラスを被洗浄物とする。

【0167】

ドアタイプの業務用食器洗浄機（三洋電機 DW - 230 L 型）を用い、50 で 30 日

10

20

30

40

50

間保存した固体漂白剤組成物濃度が0.1質量%、洗浄温度50、洗浄時間40秒、濯ぎ温度80、濯ぎ時間10秒の洗浄運転条件を設定した。

【0168】

紅茶浸漬、紅茶廃棄、洗浄の一連の操作を20回繰り返した後、強化ガラス製カップに付着した茶渋汚れを下記4段階にて目視判定して、色素汚れ付着防止性を評価した。

【0169】

\*色素汚れ付着防止性の判定基準

4；着色痕は全く認められない。

3；僅かな着色痕を認める。

2；明らかに着色痕を認める。

1；カップ内部に着色痕が認められ、更に多く付着。

【0170】

【表 1】

		実施例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
(A)	ジクロロインジアンスル酸ナトリウム・2水和物	3.6	3.6	3.6	3.6	1.9	5	3.6	3.6	3.6	3.6	1.9	1.9	1.5	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	ジクロロインジアンスル酸ナトリウム・無水物																		
(B)	非晶質シリカ(1)	1.0	2.0			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	5.0	10.0	1.5	1.5
	非晶質シリカ(2)			2.0															
	結晶性珪酸カルシウム			2.0															
(C)	無水珪酸ナトリウム	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	無水炭酸ナトリウム	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	20	20	25	25	25	25	25	25
	無水炭酸カリウム	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	8.4	8.4	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
配合組成(質量%)																			
(D)	珪酸ナトリウム・5水塩																		
	ノニオン性界面活性剤(1)	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	0.5	1.5
	ノニオン性界面活性剤(2)																		
	ノニオン性界面活性剤(3)																		
(E)	ノニオン性界面活性剤(4)																		
	高分子化合物(1)の水溶液	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	1.5	2.9	4.3	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	高分子化合物(2)の水溶液									2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
(C)	クエン酸ナトリウム3Na・2水塩	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	28	23	30	30
	トリポリリン酸ナトリウム																		
	ホリブリン酸	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
(C)	アクリル酸-マレイン酸共重合体	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	無水硫酸ナトリウム	2	1	1	1	3.2	0.1	2.9	2.5	1.1	1.9	10.3	10.7	3.6				3	2
	水																		
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	組成物中の水分量(質量%)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.6	7.0	5.9	6.8	7.7	6.4	6.6	6.2	6.6	6.8	6.6	6.0	6.8	6.8
	洗浄率(%)	95	95	95	95	90	97	95	95	95	95	80	80	90	95	95	95	80	80
	保存安定性	80	80	80	80	80	80	85	85	80	80	80	80	-	-	-	-	-	-
	[有効塩素残存率(%)]	79	81	80	80	80	80	85	85	77	82	83	83	80	83	80	80	90	83
	色素汚れ付着防止性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【表 2】

実施例	比較例															
	19	20	21	22	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物	3.6	3.6	3.6	3.6			1.9		1.9	1.9	2.5	3.6	3.6	2.8		3.6
シクロイソシアヌル酸ナトリウム・無水物					1.7	1.7		1.7								
(B) 非晶質シリカ(1)	2.0	2.0	2.0	1.0	1.5	1.1	1.5	1.5	1.5	1.5		1.0	1	5	1	
非晶質シリカ(2)																
結晶性珪酸カルシウム																
(C) 無水珪酸ナトリウム	13	13	13	13					13	42	13	13	13	18	13	13
無水炭酸ナトリウム	25	25	25	25	20	20	20	20	20	25	10	25	25		25	25
無水炭酸カルシウム	10.5	10.5	10.5	10.5	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	10.5		10.5	10.5		10.5	10.5
珪酸ナトリウム・5水塩					20	20	20	20	20							
(D) ノニオン性界面活性剤(1)			2	2.5	4	2	2	4	2	5		3	2	4	2	2
ノニオン性界面活性剤(2)											2					
ノニオン性界面活性剤(3)	2															
ノニオン性界面活性剤(4)		2														
(E) 高分子化合物(1)の水溶液	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9					2.9	2.9		2.9	2.9
高分子化合物(2)の水溶液								4	4							
クエン酸ナトリウム3Na・2水塩	30	30	15	30	30	30	30	30	30	30		30	20	50	30	30
トリポリリン酸ナトリウム			15								34.5					
ホリアクリル酸	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8		8	8	16	8	8
アクリル酸-マレイン酸共重合体	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		2	2		2	2
(C) 無水硫酸ナトリウム	1	1	1	1.5	1.5	3.9	3.3	0.4	2.2	3.1		1	12	2	1.7	3
水											9			2.2	0.3	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
組成物中の水分量(質量%)	6.8	6.8	5.0	6.8	14.9	14.9	15.1	15.4	15.6	4.7	9.3	6.8	5.6	10	6.7	6.8
洗浄率(%)	85	85	80	80	75	75	80	75	80	80	85	90	80	50	80	75
保存安定性	-	-	-	-	0	40	40	0	40	0	0	-	-	-	-	-
[有効塩素残存率(%)]	80	80	84	75	0	40	35	0	40	0	0	50	65	0	65	50
色素汚れ付着防止性	4	4	4	4	1	2	2	1	2	1	1	2	3	1	3	2

【0172】

(注) 表中の成分は以下のものである。

・ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・2水和物：ネオクロール55G〔四国化成工業(株)〕

- ・ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム・無水物：ネオクロール 60MG〔四国化成工業（株）〕
- ・非晶質シリカ（１）：トクシールNR〔（株）トクヤマ、吸油能 250ml / 100g、平均粒径 130 μm、比表面積 195 (m<sup>2</sup>/g)〕
- ・非晶質シリカ（２）ファインシールF80〔（株）トクヤマ、吸油能 275ml / 100g、平均粒径 1.5 μm、比表面積 295 (m<sup>2</sup>/g)〕
- ・結晶性珪酸カルシウム：フローライトR〔（株）トクヤマ、吸油能 450ml / 100g、平均粒径 25 μm、比表面積 115 (m<sup>2</sup>/g)〕
- ・無水珪酸ナトリウム：ムスイメタケイソード〔広栄化学工業（株）〕
- ・無水炭酸ナトリウム：ソーダ灰（軽灰）〔セントラル硝子（株）〕 10
- ・無水炭酸カリウム：炭酸カリウム〔旭硝子（株）〕
- ・珪酸ナトリウム・５水塩：ドライメタケイソー５aq〔広栄化学工業（株）〕
- ・ノニオン性界面活性剤（１）：一般式（d-1）中のR<sup>2d</sup>が炭素数 12～14の２級アルキル基、s = 7.0、t = 8.5のノニオン性界面活性剤〔商品名：ソフタノールEP7085、（株）日本触媒〕
- ・ノニオン性界面活性剤（２）：ノニルフェノールのエチレンオキシド付加物（平均付加モル数 5）
- ・ノニオン性界面活性剤（３）：EO・PO・EOブロックポリマー〔商品名：プルロニックL-44（株）ADEKA〕
- ・ノニオン性界面活性剤（４）：PO・EO・POブロックポリマー〔商品名：Pluronic RPE2520（BASF社製）〕 20
- ・高分子化合物（１）の水溶液：塩化ジアリルジメチルアンモニウムとマレイン酸とSO<sub>2</sub>（モル比 70 / 25 / 5）の共重合体（重量平均分子量 23000）の水溶液（有効分 35質量%の水溶液、表中は該水溶液の量を示した。）
- ・高分子化合物（２）の水溶液：塩化ジアリルジメチルアンモニウムとアクリル酸（モル比 64 / 36）の共重合体（重量平均分子量 450000、Merquat 280、Callgon社製）の水溶液（有効分 40質量%の水溶液、表中は該水溶液の量を示した。）
- ・クエン酸 3Na・2水塩：精製クエン酸ナトリウム M〔扶桑化学工業（株）〕
- ・トリポリリン酸ナトリウム：ポリリン酸ナトリウム〔下関三井（株）〕
- ・ポリアクリル酸：Sokalan PA25CL Granules（BASF社製） 30
- ・アクリル酸 - マレイン酸共重合体：Sokalan CP5 Granules（BASF社製）
- ・無水硫酸ナトリウム：中性無水ボウ硝〔四国化成工業（株）〕

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 1 1 D	3/10	(2006.01)	C 1 1 D	3/10
C 1 1 D	3/37	(2006.01)	C 1 1 D	3/37
C 1 1 D	1/722	(2006.01)	C 1 1 D	1/722
C 1 1 D	3/06	(2006.01)	C 1 1 D	3/06

(72)発明者 吉川 清章  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 川村 卓司  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 西澤 龍彦

(56)参考文献 特開2009-173704(JP,A)  
特開昭52-127483(JP,A)  
特開2008-163200(JP,A)  
特開2010-280796(JP,A)  
特開平01-230699(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 1 1 D 1 / 0 0 - 1 9 / 0 0  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )