

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3650283号
(P3650283)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 1 1 D 17/06
C 1 1 D 1/66
C 1 1 D 3/04
C 1 1 D 3/08

C 1 1 D 17/06
C 1 1 D 1/66
C 1 1 D 3/04
C 1 1 D 3/08

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-148595	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成11年5月27日(1999.5.27)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2000-336399(P2000-336399A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成12年12月5日(2000.12.5)		〇号
審査請求日	平成13年8月10日(2001.8.10)	(74) 代理人	100087642
審判番号	不服2003-13040(P2003-13040/J1)		弁理士 古谷 聡
審判請求日	平成15年7月10日(2003.7.10)	(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845
			弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408
			弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	山口 修
			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】 高嵩密度洗剤組成物

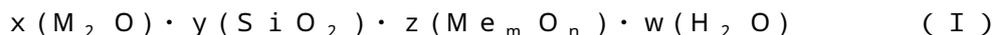
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 融点40 以下の非イオン界面活性剤6~50重量%、(b) 結晶性珪酸塩4~50重量%、(c) 硫酸ナトリウムもしくは硫酸カリウム又はこれらの水和物7~50重量%、及び(d) 陰イオン界面活性剤1~30重量%を含有し、10 における電気伝導度法による95%溶解時間が120秒以下である高嵩密度洗剤組成物。

【請求項2】

(b) 結晶性珪酸塩が下記一般式(I)及び/又は(II)で表される結晶性珪酸塩である請求項1記載の高嵩密度洗剤組成物。



〔式中、Mは周期律表のIa族元素を示し、Meは周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素及びVIII族元素から選ばれる1種以上を示し、 $y/x = 0.5 \sim 3.2$ 、 $z/x = 0.01 \sim 0.9$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2$ である。〕



〔式中、Mはアルカリ金属を示し、 $v = 1.5 \sim 3.2$ 、 $u = 0 \sim 20$ である。〕

【請求項3】

吸油能が80mL/100g以上である多孔性吸油担体を含有する請求項1又は2記載の高嵩密度洗剤組成物。

【請求項4】

(a) 融点40 以下の非イオン界面活性剤が、ポリオキシエチレンポリオキシプロピ

レンポリオキシエチレンアルキルエーテルである請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載の高嵩密度洗剤組成物。

【請求項 5】

硬度 60 CaCO₃ mg/L 以下の水と、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項記載の高嵩密度洗剤組成物とを用いる洗濯方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高嵩密度洗剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

粒状洗剤組成物は、消費者の利便性より、高嵩密度化や低使用量化が強く指向されている。しかし、高嵩密度洗剤組成物は、該組成物を構成する洗剤粒子の溶解速度が低くなる傾向があることが知られている。また、環境・エネルギー問題や経済性への対応に基づく、洗濯水の低温化、運転時間の短縮化等の近年の洗濯機の傾向は、いずれも洗剤粒子の溶解速度の遅延の要因となり、ひいては洗剤組成物の洗浄能力が十分に発揮できなくなる。

【0003】

また、低使用量化達成のために、洗剤に使用されるビルダーは結晶性アルミノ珪酸塩のようなイオン交換能のみの単機能のものに代わって、アルカリ能及びイオン交換能を有する多機能を持った結晶性珪酸塩の使用が試みられているが、イオン強度が弱いと言う欠点がある。例えば、特開平 9 - 302393 公報には、結晶性層状珪酸塩及びノニオン界面活性剤を含有する高嵩密度洗剤組成物が開示されているが、十分な洗浄性が得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、洗浄性に優れ、粒子溶解性及び分散性に優れた高嵩密度洗剤組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) 融点 40 以下の非イオン界面活性剤 6 ~ 50 重量%、(b) 結晶性珪酸塩 4 ~ 50 重量% 及び (c) 無機硫酸塩 7 ~ 50 重量% を含有する高嵩密度洗剤組成物に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物は、非イオン界面活性剤 (a) 6 ~ 50 重量%、好ましくは 8 ~ 30 重量% を含有する。

【0007】

非イオン界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミノオキサド等が挙げられる。洗浄性の点で、炭素数 10 ~ 18、好ましくは 12 ~ 14 のアルコールのエチレンオキシドの付加物、もしくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合付加物であって、アルキレンオキシド平均付加モル数 3 ~ 30、好ましくは 5 ~ 15 のポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

【0008】

また、洗浄性及び溶解性の点で、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。該化合物は炭素数 10 ~ 18、好ましくは 12 ~ 14 のアルコールのエチレンオキシド付加物に、プロピレンオキシド、更にエチレンオキシドを反応させることにより得ることができる。更に、上記ポリオキシエチレンアルキルエ

10

20

30

40

50

ーテルの内、アルキレンオキシド分布の狭いものが好ましい。該化合物は、特開平7-227540号公報等記載のマグネシウム系触媒を用いることにより得ることができる。

【0009】

非イオン界面活性剤の融点は40以下、好ましくは30以下である。融点はFP800サーモシステムのメトラーフP81を用い、昇温速度0.2/分で測定されたものである。

【0010】

本発明の組成物は、必要に応じて陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤を含有しても良い。陰イオン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、 α -オレフィン 10
スルホン酸塩、 β -スルホ脂肪酸塩又はエステル、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、脂肪酸塩等が挙げられる。陰イオン界面活性剤の含有量は、洗浄性の点で、好ましくは洗剤組成物の1~30重量%、より好ましくは5~30重量%である。対イオンとしてはアルカリ金属イオンが洗浄性向上の点で好適である。特に、溶解速度向上の点から、カリウムイオンが好ましく、全対イオン中カリウムイオンは5重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、40重量%以上が特に好ましい。陽イオン界面活性剤として、アルキルトリメチルアンモニウム塩等が、両性界面活性剤として、カルボベタイン型、スルホベタイン型活性剤等が挙げられる。

【0011】

本発明の組成物中の界面活性剤の総量は、洗浄性及び洗剤組成物の粉末物性の点から、洗 20
剤組成物の40重量%以下が好ましく、38重量%以下が更に好ましく、35重量%以下が特に好ましい。界面活性剤のうち非イオン界面活性剤(a)は15~100重量%、特に20~98重量%を占めることが好ましい。

【0012】

結晶性珪酸塩(b)としては、例えば、下記一般式(I)及び/又は(II)で表されるものが好ましい。



〔式中、Mは周期律表のIa族元素を示し、Meは周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素及びVIII族元素から選ばれる1種以上を示し、 $y/x = 0.5 \sim 3.2$ 、 $z/x = 0.01 \sim 0.9$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2$ である。〕 30



〔式中、Mはアルカリ金属を示し、 $v = 1.5 \sim 3.2$ 、 $u = 0 \sim 20$ である。〕

金属イオン封鎖能や耐吸湿性の点から、 SiO_2/M_2O モル比、すなわち y/x が0.5以上のものが好ましく、アルカリ能の点から3.2以下が好ましく、0.5~2.6が更に好ましく、1.5~2.2が特に好適である。また、一般式(I)中のMはカリウム及び/又はナトリウムが好ましく、Meはマグネシウム及び/又はカルシウムが好ましい。高速溶解性や粉末物性の点から、結晶性珪酸塩(b)の平均粒径は1~40 μm が好ましい。結晶性珪酸塩(b)の組成物中の配合量は、洗浄性及び粉末物性の点から4~50重量%、好ましくは8~25重量%である。

【0013】

無機硫酸塩(c)としては、硫酸ナトリウムもしくは硫酸カリウム又はこれらの水和物等が挙げられる。(c)成分の配合量は、洗浄性及び洗剤組成物の粉末物性の点から、組成物中7~50重量%、好ましくは8~25重量%である。

【0014】

本発明の組成物は、吸油能が80mL/100g以上、特に90mL/100g以上である多孔性吸油担体を含有するのが好ましい。この吸油能はJIS K5101により測定されたものである。かかる多孔性吸油担体としては、特開昭62-191417号公報、特開昭62-191419号公報に記載のもの等が挙げられ、組成物中に1~20重量%、特に1~10重量%配合されるのが好ましい。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明の洗剤組成物に炭酸塩、炭酸水素塩、珪酸塩、又はリン酸塩等の水溶性の無機塩類を配合できる。ここで、洗浄性と冷水中での長時間静置条件における低温分散性の点より、炭酸塩は、無水物換算で好ましくは洗剤組成物の25重量%以下、より好ましくは1~20重量%、特に好ましくは5~15重量%含有される。

【0016】

また、本発明の洗剤組成物には、金属イオン封鎖能や固体粒子汚れの分散能等の点から、カルボン酸基及び/又はスルホン酸基を有するカチオン交換型ポリマーの配合が好適であり、特に、分子量が1千~8万のアクリル酸-マレイン酸コポリマー、ポリアクリル酸又はこれらの塩や特開昭54-52196号公報に記載の分子量が8百~百万、好ましくは5千~20万のポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸塩が配合される。該カチオン交換型ポリマーは、洗浄性の点から好ましくは洗剤組成物の0.5~12重量%、より好ましくは1~7重量%、特に好ましくは2~5重量%含有される。

10

【0017】

また、A型、X型、P型ゼオライト等の結晶性アルミノ珪酸塩を配合できる。平均一次粒子径は0.1~10 μ mが好ましい。結晶性アルミノ珪酸塩の含有量は、好ましくは20重量%以上である。

【0018】

本発明の洗剤組成物は、クエン酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等の有機酸塩、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコール等の分散剤又は色移り防止剤、過炭酸塩等の漂白剤、特開平6-316700号公報記載の化合物及びテトラアセチルエチレンジアミン、アルカノイルもしくはアルケノイルオキシベンゼンカルボン酸、アルカノイルもしくはアルケノイルオキシベンゼンスルホン酸又はこれらの塩等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ等の酵素、ピフェニル型、スチルベン型蛍光染料、消泡剤、酸化防止剤、青味付剤、香料等を配合できる。尚、酵素、漂白活性化剤、消泡剤等別途粒状化された粒子群は、アフターブレンドしても良い。

20

【0019】

本発明の組成物は、JIS K3362によって測定される洗剤組成物の嵩密度が500~1200g/Lである。好ましくは500~1000g/L、より好ましくは600~1000g/L、特に好ましくは650~850g/Lである。

30

【0020】

本発明の洗剤組成物の平均粒径は、150~800 μ mが好ましく、さらに好ましくは150~500 μ m、特に好ましくは180~350 μ mである。ここで平均粒径(Dp)は、重量50%径である。ここで、本発明の洗剤組成物の粒度は、低温分散性の点から、125 μ m未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下が好ましい、更に好ましくは0.08以下、より好ましくは0.06以下、特に好ましくは0.05以下である。また、粒子径1000 μ m以上の分級粒子群の重量頻度は、0.03以下が好ましく、より好ましくは0.01以下、特に好ましくは実質的に含まないことである。本発明の洗剤組成物は、上記重量頻度を満たすために、分級操作及び/又は粒度調整操作を施すことが好ましい。

【0021】

本発明の洗剤組成物は、10における電気伝導度法による95%溶解時間120秒以下、特に90秒以下であることが好ましい。この溶解時間を満たすものは、冷水条件においても高い溶解性を有するので、洗浄成分をより速く洗濯浴中に溶出して洗浄性を向上させる効果のみならず、超低機械力条件の洗濯においても溶け残りの発生確率が極めて低い。

40

【0022】

本発明の組成物は、硬度60CaCO₃mg/L以下、特に40CaCO₃mg/L以下の水を用いる洗濯方法に好適に用いられる。この硬度は、JIS K1010の全硬度キレート滴定法により測定されたものである。

【0023】

【発明の効果】

50

本発明によれば、洗浄性に優れ、粒子溶解性及び分散性に優れる高嵩密度洗剤組成物が得られる。

【0024】

【実施例】

評価1〔洗剤の溶解性〕

松下電器産業製洗濯機「愛妻号NA-F70VP1」の洗濯槽側面部に、洗濯ネット（型番：AXW22A 5RU0、目開き：300×640μm）を装着した。次いで、衣料3kg（木綿肌着50重量%、ポリエステル/綿混Yシャツ50重量%）を投入後、実施例の洗剤組成物44.0gを均一に散布投入し、5の水道水を注水し、『標準コース・洗い3分、高水位（66L）』の設定で洗濯を行った。終了後（すすぎ工程は含まず）、洗濯ネットに残留する洗剤量を目視判定した。

10

【0025】

評価2〔洗剤の分散性〕

松下電器産業製洗濯機「愛妻号NA-F42Y1」のパーセータの6分割された扇状の窪みの1つの外周の近くに実施例の洗剤組成物25.0gを集合状態で置き、これを崩さずに衣料1.5kg（評価1と同じ）を洗濯槽に投入し、洗剤に直接水が当たらないように10L/minの流量で5の水道水22Lを注水し、注水終了後に静置した。注水開始から3分間後、弱水流（手洗いモード）で攪拌を開始し、3分間攪拌した後に排水し、衣料及び洗濯槽に残留する洗剤の状態を目視判定した。

【0026】

20

評価3〔脂肪酸汚れ洗浄試験〕

（人工汚染布の調整）

脂肪酸及びパラフィン混合物（オレイン酸20重量%、パルミチン酸20重量%、液体及び固体パラフィン60重量%）100重量部に対してカーボンブラック5重量部混合したもの1kgを80Lのテトラクロロエチレンに溶解、分散し、金巾2023布をこの液に浸漬し、よごれを付着させた後、テトラクロロエチレンを乾燥除去する。これを10cm×10cmの大きさに裁断し、実験に供した。

【0027】

（洗浄率の算出）

原布及び洗浄前後の550μmにおける反射率を自記色彩計（島津製作所）にて測定し、次式によって洗浄率（D%）を算出した。

30

$$D = \left[(L_2 - L_1) / (L_0 - L_1) \right] \times 100$$

式中、 L_0 は原布の反射率、 L_1 は洗浄前汚染布の反射率、 L_2 は洗浄後汚染布の反射率を示す。

【0028】

（洗浄方法）

ターゴトメーター（Terg-O-Tometer、100rpm）により、浴比1/60、水温10、洗浄時間5分間、水道水にて5分間すすぎ、水の硬度35mgCaCO₃/kg、洗剤濃度0.1重量%の条件で行った。

【0029】

40

評価4〔溶解時間の測定方法〕

内径105mmの円柱状の1Lビーカーに10の水蒸留水1Lを入れ、電気伝導度計をセットする。全長35mm、直径7.5mmの円柱状攪拌子を用いて550rpmにて攪拌を行う。10の試料1gを水の渦中心に投入する。この時点をも0秒として、10秒間隔で電気伝導度を測定する。継続して2分以上測定値が上昇しなくなった値を100%溶解値として95%溶解値を算出する。そしてその値に至るまでに要する時間を95%溶解時間とする。なお、攪拌子は科学共栄社、型式SA-35である。

【0030】

<洗剤組成物I>

攪拌翼を有した混合槽に水を加え、水温が55に達した後に、40重量%濃度のアクリ

50

ル酸 - マレイン酸共重合体水溶液を添加した。これを15分間攪拌した後に、ソーダ灰、芒硝、亜硫酸ナトリウム、蛍光染料（チノパールCBS-X、チバガイギー社）を添加した。これを更に15分間攪拌した後に、ゼオライトを添加した。これを30分間攪拌してスラリーを得た（スラリーの最終温度60）。これを噴霧乾燥塔に供給し、噴霧圧力25kg/cm²で塔頂より噴霧を行うことによりベース顆粒を調製した。得られたベース顆粒の組成は、アクリル酸 - マレイン酸共重合体5重量%、ソーダ灰23重量%、芒硝15重量%、亜硫酸ナトリウム1.5重量%、蛍光染料1重量%、ゼオライト50重量%、水4.5重量%であった。

【0031】

次いで、ベース顆粒に界面活性剤等を添加することにより高嵩密度洗剤粒子を得た。即ち、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤酸前駆体、ポリエチレングリコール、及びアルカリ水溶液を加熱混合して70の活性剤混合液を得た。組成は、非イオン界面活性剤14重量部、陰イオン界面活性剤14重量部、ポリエチレングリコール1重量部、水8重量部である。

10

【0032】

次に、レディゲミキサー（松阪技研、容量20L、ジャケット付き）に上記ベース顆粒100重量部を投入し、主軸（150rpm）の攪拌を開始した。そこに、上記活性剤混合液を3分間で投入し、その後5分間攪拌を行い、洗剤粒子を得た。更に、このミキサーに結晶性珪酸塩15重量部と非晶質アルミノケイ酸塩8重量部とを投入し、洗剤粒子の表面被覆を行った。

20

【0033】

なお、陰イオン界面活性剤は直鎖アルキル（炭素数12～13）ベンゼンスルホン酸ナトリウムであった。結晶性珪酸塩は粉末SKS-6（クラリアントトクヤマ社）と特開平7-89712号記載の実施例23の組成物とを1：1の重量比で用いた。非イオン界面活性剤はポリオキシエチレン（エチレンオキシド平均付加モル数6.0）アルキル（炭素数12～16）エーテルを用いた。ポリエチレングリコールは平均分子量8500のものを用いた。非晶質アルミノケイ酸塩は、Al₂O₃ = 29.6重量%、SiO₂ = 52.4重量%、Na₂O = 18.0重量%（1.0Na₂O・Al₂O₃・3.1SiO₂）の組成のもの（原子吸光分析及びプラズマ発光分析による）を用いた。また、その吸油能は285mL/100gであり、含水分量は11.2重量%であった。

30

【0034】

次いで、目開き1000μmの篩を用いて洗剤粒子を分級し、1000μm未満の粒径の洗剤粒子を得た。得られた洗剤粒子100重量部に酵素1.5重量部と香料0.5重量部を混合して洗剤組成物Iを得た。物性値を表2に表す。

【0035】

<洗剤組成物II>

表1に記載の配合成分のうち、ゼオライトの6重量%分、酵素、香料、及び結晶性珪酸塩以外の成分で含水率50%の水性スラリーを調整し、噴霧乾燥を行う。次いでスクリー押し出し造粒機により造粒し、洗剤粒子を得る。洗剤粒子を分級器で1000μm以上を分級し、ゼオライト3重量%分と共に粉碎機で粉碎し、分級器で分級した1000μm未満の洗剤粒子と混合した。次いで、造粒・粉碎粒子をロータリーキルンに入れ、ゼオライト3重量%分、酵素、結晶性珪酸塩を混合し、同時に香料をスプレーし、洗剤組成物IIを得た。物性値を表2に表す。

40

【0036】

<洗剤組成物III>

洗剤組成物IIと同様にして表1記載の配合成分から洗剤組成物IIIを得た。物性値を表2に表す。

【0037】

【表1】

配合成分	配合量(重量%)	
	洗剤組成物Ⅱ	洗剤組成物Ⅲ
炭素数12～13の直鎖アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム	8.0	8.0
炭素数16～18の α -オレフィン スルホン酸カリウム	8.0	8.0
ポリオキシエチレン(EO平均付加モ ル数7.0)アルキル(炭素数12～16) エーテル	10.0	10.0
牛脂脂肪酸ナトリウム	2.0	2.0
4A型ゼオライト(東ソー社)	20.0	20.0
ソーダ灰	16.0	21.0
1号ケイ酸ナトリウム(東ソー社)	5.0	5.0
結晶性珪酸塩(粉末SKS-6、 クラリアントクヤマ社)	10.0	10.0
亜硫酸ナトリウム	1.0	1.0
芒硝	10.0	5.0
アクリル酸-マレイン酸共重合体 *1	3.0	3.0
蛍光染料 *2	0.5	0.5
酵素 *3	1.5	1.5
香料	0.5	0.5
水分(乾燥減量)	4.5	4.5

10

20

30

【0038】

(注)

*1：ナトリウム塩、70モル%中和、アクリル酸/マレイン酸=3/7(モル比)

*2：チノパールCBS-XとチノパールAMS-GX(何れもチバガイギー社)とを1/1の重量比で混合したもの。

*3：セルラーゼK(特開昭63-264699号記載)とリポラーゼ100T(ノボ社)とを3/1の重量比で混合したもの。

40

【0039】

【表2】

		洗剤組成物		
		I	II	III
嵩密度(g/L)		758	826	833
平均粒径(μm)		303	348	342
粒度分布 (重量%)	1000超1410 μm 以下	0.0	0.0	0.0
	710超1000 μm 以下	6.1	9.7	15.6
	500超 710 μm 以下	11.5	18.7	16.2
	355超 500 μm 以下	19.0	20.6	16.6
	250超 355 μm 以下	29.7	18.8	14.7
	180超 250 μm 以下	20.6	16.9	12.8
	125超 180 μm 以下	9.3	10.8	9.8
	125 μm 以下	3.8	4.5	14.3
評価1(残留粒子の有無)		無し	無し	少量残留
評価2(凝集物の有無)		無し	無し	少量残留
評価3(%)		75	71	58
評価4(秒)		77	83	125

10

20

【0040】

本発明の洗剤組成物I及びIIは比較例である洗剤組成物III に比べて溶解性、分散性及び洗浄性ともに優れていた。

フロントページの続き

- (72)発明者 西條 宏之
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 西村 弘
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

合議体

審判長 西川 和子

審判官 井上 彌一

審判官 佐藤 修

- (56)参考文献 特開平7-11292(JP,A)
特開平7-197084(JP,A)
北原文雄外3名「界面活性剤-物性・応用・化学生態学」株式会社講談社,1979年4月20日第1刷発行,第269-271頁
刈米孝夫著「界面活性剤の性質と応用」株式会社幸書房,1980年9月1日,初版第1刷,第362-364頁

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷,DB名)
C11D 1/66, 3/04, 3/08, 17/06