

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4056557号
(P4056557)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int. Cl.		F I
C 1 1 D 11/00	(2006.01)	C 1 1 D 11/00
C 1 1 D 17/00	(2006.01)	C 1 1 D 17/00

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平6-507370	(73) 特許権者	590005058
(86) (22) 出願日	平成5年8月30日(1993.8.30)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ ンパニー
(65) 公表番号	特表平8-500631		アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ ー, ワン プロクター アンド ギャンブ ル プラザ (番地なし)
(43) 公表日	平成8年1月23日(1996.1.23)	(74) 代理人	100075812
(86) 国際出願番号	PCT/US1993/008151		弁理士 吉武 賢次
(87) 国際公開番号	W01994/005761	(74) 代理人	100091487
(87) 国際公開日	平成6年3月17日(1994.3.17)		弁理士 中村 行孝
審査請求日	平成12年7月7日(2000.7.7)	(74) 代理人	100094640
審査番号	不服2005-1046(P2005-1046/J1)		弁理士 紺野 昭男
審査請求日	平成17年1月17日(2005.1.17)	(74) 代理人	100107342
(31) 優先権主張番号	92870138.2		弁理士 横田 修孝
(32) 優先日	平成4年9月1日(1992.9.1)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	93200460.9		
(32) 優先日	平成5年2月18日(1993.2.18)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度粒状洗剤の製造方法及び該方法により製造された組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

噴霧乾燥によって調製され有機界面活性剤を含む粒状成分が存在せず、400 μmより大きい粒径を有し、嵩密度少なくとも750 g/リットルを有する粒状洗剤組成物であって、

前記粒状洗剤組成物が、液体を粒子にスプレーオンし、1または2以上の回転ドラムまたはミキサー中において微粉末でダスト化することによって、粒状洗剤物質の嵩密度を初期嵩密度少なくとも600 g/リットルから出発して増大する方法であって、粒状洗剤物質は初期に400 μmより大きい平均粒径を有し、かつ、当該方法実施中の前記平均粒径の増大が60%以下であって、初期粒状洗剤物質が噴霧乾燥以外の1種以上の方法によって粒状物に加工された有機洗剤物質を含む方法によって得られたものであることを特徴とする、粒状洗剤組成物。

【請求項 2】

粒子にスプレーオンされた液体が完成品の10重量%までの量の非イオン界面活性剤からなる、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

少なくとも1個のミキサーがシリンダーの軸に沿って回転シャフトを具備する横形シリンダーの形であり、前記シャフトが混合工具を担持し且つ前記シャフトが250 rpm未満の速度で回転する、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

ミキサーが1個以上のシャフト上に装着されたカッターも具備し、前記シャフトがミキサーのシリンダーに径方向に装着され且つ前記シャフトが1000 rpmより高い速度で回転する、請求項3に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

市販の粒状洗剤においては、嵩密度を増加させようとする傾向がある。これは、消費者の便宜性及び包装材料の減少の両方の面に於いて利点がある。この方向に前進するための従来技術の数多くの試みは、溶解速度が低いことから生じる低容解度特性またはゲルの形成の問題に遭遇した。この結果、典型的な洗浄工程では、洗濯機の分配ドロワーからか、洗濯物とともに洗濯機の内部に配置される計量装置からの洗剤製品の分配が悪くなる。この不十分な分配は、高レベルの界面活性剤を有する粒子が水と接触してゲル化することにより生じることがよくある。このゲルにより、洗剤粉末の一部分が洗浄水に可溶化するのが妨げられ粉末洗剤の有効性が減少する。たとえもし洗剤粉末が十分良く分配され、洗浄水に分散したとしても、もしその粉末が迅速に溶解しない場合には、別の好ましくない結果が生じる。洗浄サイクルでは、洗剤が洗濯物に作用できる時間は限られている。もし洗剤粉末の溶解速度が遅くて清浄作用が遅延するならば、このことも洗剤粉末の有効性を制限することになる。

プロセスエンジニア及び配合者は、良好な分配の必要性和良好な溶解速度の必要性和の互いに矛盾した要求に遭遇することがよくあった。これに対しては、一般的に適当な分配性と適当な溶解速度を与える妥協点を見出すことで解決が成されてきた。例えば、高嵩密度粒状洗剤の分配性が悪いのは、空隙率が大きいか粒度が小さい(とりわけ微粉の場合)ことにより、界面活性剤に富む粒子が高比表面積を有することに関連している場合がある。しかしながら、空隙率を減少及び/または平均粒度を増加させると、溶解速度が減少する。

嵩密度を増加させる種々の方法が従来技術に於いて記載されているが、多くの場合、噴霧乾燥粉末を高嵩密度化する方法を用いるものである。

1986年6月18日公開のEP184794号(Henkel)は、嵩密度を増加させるLoedigeミキサーで吸着剤キャリアーに非イオン界面活性剤を添加する方法を記載している。このキャリアーは、典型的に噴霧乾燥により調製される。

1989年8月16日公開のEP327963号(Henkel)は、粒状工程において再凝集する前に、噴霧乾燥成分を粉碎する基本的なポストタワー高嵩密度化法を記載している。

1990年5月9日公開のEPA367339号(Unilever)は、2段階凝集法を記載している。

より最近に、噴霧乾燥工程を完全に無くした方法が開発された。この方法は、界面活性剤とビルダーとを含んでなる粒子を、例えば粘性ペーストの押し出しまたは凝集により製造することにより達成されたものである。

しかしながら、上記従来技術の方法の全ては、ゲル化しやすく且つ分配特性が悪い極めて小さな粒子(微粉)が存在したり、分配の問題は克服できるが洗浄工程での溶解が遅い大きくて低空隙率の粒子が存在する問題がある。

本発明の目的は、以下の三つの基本特性を有する洗剤組成物を提供することにある：

- i) 高嵩密度
- ii) 良好な分配特性
- iii) 迅速に溶解すること

上記目的は、まず粒状の完成洗剤組成物の成分のほとんど(または全て)をドライブレンダーし、続いて液体噴霧し1つ以上の回転ドラムまたはミキサーにかけて嵩密度を増加することにより達成された。

初期粒子が粒状でなければならず(ダストではない)、粉碎工程を通過しないことが、本発明の必須要件である。このことは、分配性の面での利点を達成するのに不可欠である。また、最終製品の粒状粒子の平均粒度が大きすぎて溶解速度が遅くなってはならないこと

10

20

30

40

50

も、本発明の必須要件である。

発明の概要

本発明は、粒状洗剤物質の高密度を、初期高密度少なくとも600g/リットルから出発して、液体を粒子上に噴霧し一つ以上の回転ドラムまたはミキサーで微粉をダスティングすることにより増加する方法において、

粒子洗剤物質の初期平均粒度が400 μ mを超え、且つ前記方法実施中の平均粒度の増加が60%を超えないことを特徴とする方法に関する。

また、本発明は、優れた分配及び溶解特性を有する洗剤組成物を開示する。

発明の詳細な説明

本発明の目的は、以下の三つの基本特性を有する洗剤組成物を提供することにある：

i) 高密度

ii) 良好な分配特性

iii) 迅速に溶解すること

上記目的は、まず粒状の完成洗剤組成物の成分のほとんど(または全て)をドライブレンドし、続いて液体噴霧し一つ以上の回転ドラムまたはミキサーにかけて高密度を増加することにより達成された。

必要とする特性は、粒状洗剤成分のほとんど(または全て)を混合して所定の平均粒度及び高密度を有する混合粒状物質を得ることにより達成される。次に、液体を噴霧し、一つ以上の回転ドラムまたはミキサーにおいて微粒流動助剤でダスティングして細孔及び表面不整部に充填することにより粒子に「丸み」をつけてさらに高密度を増加させる。

回転ドラム/ミキサーの入口で粉末が粒状であり(微粉がほとんどない)、ダストとして粉碎されないことが、本発明の必須要件である。これにより、分配上の利点が見られる(微粉/ダストがないと、水と接触した際のゲルの形成が避けられるので)。

粒状成分配合物の調製

本発明で使用される粒状成分は、製品配合者の要求に応じて選択される洗浄に有用な広範な成分から製造される。適当な成分について、以下説明する。

界面活性剤

界面活性剤は、アニオン、ツィッターイオン、両性及びカチオン界面活性剤並びにそれらの混合物からなる群から選択される。アニオン界面活性剤が好ましい。本発明に有用な界面活性剤は、1972年5月23日発行のNorrisによる米国特許第3,664,961号及び1975年12月30日発行のLaughlin等による米国特許第3,919,678号に挙げられている。

また、有用なカチオン界面活性剤には、1980年9月16日発行のCockrellによる米国特許第4,222,905号及び1980年12月16日発行のMurphyによる米国特許第4,239,659号に記載のものも含まれる。しかしながら、カチオン界面活性剤は、一般的に本発明の組成物で使用するアルミノ珪酸塩物質との混和性が小さく、したがって本発明の組成物においては、使用するとすれば低レベルで使用するのが好ましい。以下に、本発明の組成物に有用な界面活性剤の代表例を示す。

高級脂肪酸の水溶性塩、即ち、「石鹸」は、本発明の組成物に有用なアニオン界面活性剤である。これには、炭素数約8~約24、好ましくは炭素数約12~約18の高級脂肪酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム及びアルキルアンモニウム塩等のアルカリ金属石鹸が含まれる。石鹸は、油脂の直接ケン化または遊離脂肪酸の中和により製造できる。特に有用なものは、ヤシ油及び牛脂から得た脂肪酸の混合物のナトリウム及びカリウム塩、即ち、ナトリウムまたはカリウム牛脂またはヤシ油石鹸である。

有用なアニオン界面活性剤には、炭素数約10~約20のアルキル基及びスルホン酸または硫酸エステル基を分子構造に有する有機硫酸反応生成物の水溶性塩、好ましくはアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルキルアンモニウム塩が含まれる。(用語「アルキル」には、アシル基のアルキル部が含まれる。)このグループの合成界面活性剤としては、例えばソジウム及びポタジウムアルキルスルフェート、とりわけ牛脂またはヤシ油のグリセリドを還元することにより製造されるもの等の高級アルコール類(C₈~C₁₈炭素原子)

10

20

30

40

50

を硫酸化して得られるもの；及びアルキル基が直鎖または分岐鎖でその炭素数が約 9 ~ 約 15 であるソジウム及びポタジウムアルキルベンゼンスルホネート、例えば米国特許第 2, 220, 099 号及び第 2, 477, 383 号に記載に種類のもものが挙げられる。

他のアニオン界面活性剤として、ソジウムアルキルグリセリルエーテルスルホネート、とりわけ牛脂またはヤシ油から得た高級アルコール類；ソジウムヤシ油脂肪酸モノグリセリドスルホネート及びスルフェート；1 分子当たりエチレンオキシド約 1 ~ 約 10 単位含有し、アルキル基の炭素数が約 8 ~ 約 12 であるアルキルフェノールエチレンオキシドエーテルスルフェートのナトリウムまたはカリウム塩；並びに 1 分子当たりエチレンオキシド約 1 ~ 約 10 単位含有し、アルキル基の炭素数が約 10 ~ 約 20 であるアルキルエチレンオキシドエーテルスルフェートのナトリウムまたはカリウム塩が挙げられる。

10

他の有用なアニオン界面活性剤には、脂肪酸基の炭素数が約 6 ~ 20 でありエステル基の炭素数が約 1 ~ 10 である - スルホン化脂肪酸のエステルの水溶性塩、アシル基の炭素数が約 2 ~ 9 であり、アルカン成分の炭素数が約 9 ~ 約 23 である 2 - アシルオキシ - アルカン - 1 - スルホン酸の水溶性塩；アルキル基の炭素数が約 10 ~ 約 20 であり、エチレンオキシド約 1 ~ 30 モル含有するアルキルエーテルスルホネート；炭素数が約 12 ~ 24 であるオレフィンスルホネートの水溶性塩；及びアルキル基の炭素数が約 1 ~ 3 であり、アルカン成分の炭素数が約 8 ~ 約 20 である - アルキルオキシアルカンスルホネートが含まれる。

また、炭素数 10 ~ 20 のアルキル基を有する脂肪酸メチルエステルのスルホン化生成物も有用である。C₁₆₋₁₈メチルエステルスルホネート (MES) が好ましい。

20

この発明の組成物中に使用する 2 次界面活性剤としては水溶性ノニオン界面活性剤もまた有用である。かかるノニオン界面活性剤の例中にはアルキレンオキシド基 (親水性) と有機親油性化合物 (脂肪族またはアルキル芳香族性) との縮合物が包含される。親油性基と縮合するポリオキシアルキレン基の長さは容易に調節でき、これにより親水性と親油性エレメント間に所望のバランスを有する水溶性化合物が得られる。

好適なノニオン界面活性剤の例中には炭素数約 6 乃至 16 のアルキル基を有するアルキルフェノールの縮合物であって、アルキルフェノール 1 モル当り約エチレンオキシド 4 乃至 25 モル付加の直鎖または分岐鎖型の縮合物が包含される。

直鎖または分岐鎖型で炭素数 8 乃至 22 の脂肪族アルコールと 4 乃至 25 モルのエチレンオキシドとの水溶性縮合物も好ましいノニオン界面活性剤である。特に好ましいのは炭素数約 9 乃至 15 のアルキル基を有するアルコールとアルコール 1 モル当り約 4 乃至 25 モルのエチレンオキシドが縮合した生成物；およびプロピレングリコールとエチレンオキシドとの縮合物である。

30

他の有用なノニオン界面活性剤はグルコース等の天然系原料由来のものであり、アルキルポリグルコシド (APG)、特に炭素数 10 乃至 20 で平均 1 乃至 4 のグルコース基を有するものが挙げられる。炭素数 10 乃至 20 のアルキル基を有する、例えば牛脂 N - メチルグルカミン等のグルコースアミド由来のノニオン界面活性剤も有用である。

ポリヒドロキシ脂肪酸アミドは脂肪酸エステルと N - アルキルポリヒドロキシアミンとの反応により得られる。この発明に用いて好ましいアミンは

N - (R¹) - CH₂(CH₂OH)₄ - CH₂ - OH および好ましいエステルは C₁₂₋₂₀ の脂肪酸メチルエステルである。最も好ましくは N - メチルグルカミンと C₁₂₋₂₀ 脂肪酸メチルエステルとの反応生成物である。

40

ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの製法については WO - 926073 号 (1992 年 4 月 16 日付) に開示がある。ここでは溶剤の存在下、ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの製法について述べている。この発明においては、N - メチルグルカミンを C₁₂₋₂₀メチルエステルと反応させたものが特に好ましい。粒状洗剤組成物の調合者にとっては、アルコキシル化、特にエトキシル化 (EO₃₋₈) C₁₂₋₁₄アルコール (頁 15、22 - 27 行) から成る溶剤の存在下でアミノ化を実施するのが好都合であることが判明している。このようにすると分子当り平均 3 個のエトキシレート基を有する N - メチルグルカミド / C₁₂₋₁₄アルコールから成る、この発明には好ましいノニオン界面活性剤系が直接生成する。

50

半極性ノニオン界面活性剤の例中には、炭素数約10乃至18の1個のアルキル部位ならびに炭素数1乃至約3のアルキル基およびヒドロキシルアルキル基から成る群から選択した2個の部位を有する水溶性アミノオキシド；炭素数約10乃至18の1個のアルキル部位ならびに炭素数1乃至約3のアルキル基およびヒドロキシルアルキル基から成る群から選択した2個の部位を有する水溶性ホスフィンオキシド；および炭素数約10乃至18の1個のアルキル部位ならびに炭素数約1乃至3のアルキルおよびヒドロキシルアルキル部位から成る群から選択した1個の部位を有する水溶性スルホキシドが包含される。

両性界面活性剤としては、複素環式2級および3級アミンの直鎖型もしくは分岐型脂肪族誘導体が挙げられ、この脂肪族置換基の一つは約8乃至18の炭素数を有し、かつ少なくとも一つの脂肪族置換基はアニオン水溶化基を含むものである。

双性イオン界面活性剤の例には、脂肪族4級アンモニウムホスホニウム誘導体、および脂肪族置換基の一つが炭素数8乃至18のスルホニウム化合物が包含される。

ここで特に好ましい界面活性剤としては、牛脂アルキルスルフェート；椰子アルキルグリセリルエーテルスルホネート；炭素数約14乃至18のアルキル部位を有し、かつ平均エトキシ化率が約1乃至4のアルキルエーテルスルフェート；炭素数約14乃至16のオレフィンまたはパラフィンスルホネート；炭素数約11乃至16のアルキル基を有するアルキルジメチルアミノオキシド；炭素数約14乃至18のアルキル基を有するアルキルジメチルアミノプロパンスルホネートおよびアルキルジメチルアミノヒドロキシプロパンスルホネート；炭素数約12乃至18の高級脂肪酸の石けん類；C₉₋₁₅アルコールとエチレンオキシド約3乃至8モルの縮合物、およびこれらの混合物が挙げられる。

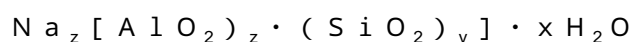
有用なカチオン界面活性剤の例中には、R₄R₅R₆R₇N⁺X⁻（式中、R₄は炭素数10乃至20、好ましくは12乃至18のアルキル基、およびR₅、R₆およびR₇はそれぞれC1-7アルキル、好ましくはメチル；X⁻は例えばクロライド等のアニオンを示す）で表わされる水溶性4級アンモニウム化合物である。かかるトリメチルアンモニウム化合物の例中には、C₁₂₋₁₄アルキルトリメチルアンモニウムクロライドおよび椰子アルキルトリメチルアンモニウムメトスルフェートが包含される。

ここで特に好ましい界面活性剤としては、
 - オレフィンスルホネート；トリエタノールアンモニウムC₁₁₋₁₃アルキルベンゼンスルホネート；アルキルスルフェート、（牛脂、椰子油、パーム油、C45等の合成由来）；ナトリウムアルキルスルフェート；メチルエステルスルホネート；ナトリウム椰子脂肪アルキルグリセリルエーテルスルホネート；牛脂脂肪アルコールと約4モルのエチレンオキシドとの縮合物のスルフェートNa-塩；椰子脂肪アルコールと約6モルのエチレンオキシドとの縮合物；牛脂脂肪アルコールと約11モルのエチレンオキシドとの縮合物；炭素数約14乃至15の脂肪アルコールと約7モルのエチレンオキシドとの縮合物；C₁₂₋₁₃脂肪アルコールとエチレンオキシド約3モルの縮合物；3-（N、N-ジメチル-N-椰子アルキルアミノ）-2-ヒドロキシプロパン-1-スルホネート；3-（N、N-ジメチル-N-椰子脂肪アルキルアミノ）-プロパン-1-スルホネート、6-（N-ドデシルベンジル-N、N-ジメチルアミノ）ヘキサノエート；ドデシルジメチルアミノオキシド；椰子アルキルジメチルアミノオキシド；および椰子および牛脂脂肪酸の水溶性ナトリウムおよびカリウム塩類が挙げられる。

洗剤ビルダー

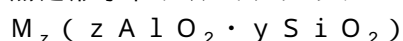
この発明の方法および組成物には相容性洗剤ビルダーまたはビルダー混合物または粉末はいずれも使用できる。

ここでの洗剤組成物中には、次の式



[式中、zおよびyは少なくとも6、z対yのモル比は約1.0乃至約0.4、およびzは約10乃至264である]

で示されるアルミノシリケートイオン交換材料を含有できる。この発明に使用して有用な無定形水和アルミノシリケート材料は次の実験式



[式中、Mはナトリウム、カリウム、アンモニウムまたは置換アンモニウム、zは約0.

10

20

30

40

50

5乃至約2、およびyは1である]

を有し、無水アルミノシリケートのグラム当たり少なくとも約50ミルグラム当量(CaCO₃硬度)のマグネシウムイオン交換能を示す。粒子径が約1乃至10ミクロンの水和ナトリウム「ゼオライトA」(商品名)が好ましい。

ここで使用するアルミノシリケートイオン交換ビルダー材料は水和型であり、結晶性のものは約10乃至28重量%の結晶水を、無定形のものではさらに多くの水分を含む可能性がある。特に好ましい結晶性アルミノシリケートイオン交換ビルダー材料は、結晶マトリックス中に約18乃至約22重量%の水を含有する。

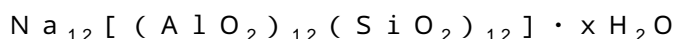
この結晶性アルミノシリケートイオン交換ビルダー材料のさらなる特徴は、粒子直径が約0.1ミクロン乃至約10ミクロンであることである。無定形材料ではこれより小さく、例えば約0.01ミクロン未満の場合が多い。好ましいイオン交換材料の粒子径は約0.2ミクロン乃至約4ミクロンである。"粒子直径"なる用語は例えば走査電子顕微鏡を用いて顕微鏡的に測定する公知分析技術で決定した、一定重量当りのイオン交換材料の平均粒子直径を意味する。ここで用いる結晶性アルミノシリケートイオン交換ビルダー材料は無水物基準で計算して、アルミノシリケートグラム当たり少なくとも約200mg当量(CaCO₃硬度)を示すカルシウムイオン交換能が特徴である。通常約300mg eq./g乃至約352mg eq./gのイオン交換能を示す。ここで使用するアルミノシリケートイオン交換材料のさらなる特徴はカルシウムイオン交換速度が少なくとも約2グレーション/Ca⁺⁺/ガロン/分/g/ガロン-アルミノシリケート(無水基準)、一般的には約2グレーション/ガロン/分/g/ガロン乃至約6グレーション/ガロン/分/g/ガロンの範囲以内(カルシウムイオン硬度基準)の範囲以内である。ビルダー目的に対して最適なアルミノシリケートはカルシウムイオン交換速度が少なくとも約4グレーション/ガロン/分/g/ガロンを示す。

無定形のアルミノシリケートイオン交換材料は通常少なくとも約50mg eq. CaCO₃/g(12mg Mg⁺⁺/g)のMg⁺⁺交換能を示し、Mg⁺⁺交換速度は少なくとも約1グレーション/ガロン/分/g/ガロンを示す。無定形材料はCu放射

(1.54) 単位

で検査したところ目立った回析図を示さない。

この発明に使用して有用なアルミノシリケートイオン交換材料は市販されている。この発明に有用なアルミノシリケートは結晶構造または無定形構造で、天然由来または合成由来のアルミノシリケートである。アルミノシリケートイオン交換材料の合成方法はクルメル(krummel)らの米国特許第3,985,669号公報(1976年、10月12日付)中に開示がある。好ましい合成結晶性アルミノシリケートイオン交換材料は「Zeolite A」、「Zeolite B」、および「Zeolite X」(何れも商品名)として市販されている。特に好ましい実施態様における結晶性アルミノシリケートイオン交換材料は次の式



[式中、xは約20乃至約30、特に約27である]

で示され、粒子直径は一般に約5ミクロン未満のものである。

この発明の粒状洗剤中には溶液中のpHが7またはそれ以上の中性またはアルカリ性の有機または無機塩類を含有してもよい。このビルダー塩類は洗剤粒子に対して所望の密度と嵩を付与するのに役立つ。ある種の塩類は不活性であるが、その多くは洗濯溶液中での洗剤ビルダー材料として機能する。

中性水溶性塩の例としては、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウムの塩化物、フッ化物および硫酸塩が挙げられる。前記のものアルカリ金属塩、特にナトリウム塩が、好ましい。硫酸ナトリウムは、典型的には、洗剤粒状物で使用され且つ特に好ましい塩である。クエン酸および一般にいかなる他の有機酸または無機酸も、凝集体組成物の残りとは化学的に相容性である限り、本発明の粒状洗剤に配合してもよい。

他の有用な水溶性塩としては、洗浄性ビルダー物質として通常既知の化合物が挙げられる。ビルダーは、一般に、各種の水溶性のアルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニ

10

20

30

40

50

ウムのリン酸塩、ポリリン酸塩、ホスホン酸塩、ポリホスホン酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、およびポリヒドロキシスルホン酸塩から選ばれる。前記のもののアルカリ金属塩、特にナトリウム塩が、好ましい。

無機ホスフェートビルダーの特定例は、ナトリウムおよびカリウムのトリポリリン酸塩、ピロリン酸塩、重合度約6~21を有する高分子メタリン酸塩、およびオルトリン酸塩である。ポリホスホネートビルダーの例は、エチレンジホスホン酸のナトリウム塩およびカリウム塩、エタン1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸のナトリウム塩およびカリウム塩、およびエタン1,1,2-トリホスホン酸のナトリウム塩およびカリウム塩である。他のリンビルダー化合物は、米国特許第3,159,581号明細書、第3,213,030号明細書、第3,422,021号明細書、第3,422,137号明細書、第3,400,176号明細書および第3,400,148号明細書(ここに参考文献として編入)に開示されている。

10

無リン無機ビルダーの例は、ナトリウムおよびカリウムの炭酸塩、重炭酸塩、セスキ炭酸塩、四ホウ酸塩10水和物、およびSiO₂対アルカリ金属酸化物のモル比約0.5~約4.0、好ましくは約1.0~約2.4を有するケイ酸塩である。独国フランクフルトのヘキストAGによって生産されており且つ商品名SKS-6で販売されている種類の層状シリケートも、本発明で有用である。

前記のように、洗剤で常用されている化学成分、例えば、ゼオライト、カーボネート、シリカ、シリケート、サイトレート、ホスフェート、ペルボレート、ペルカーボネートなどおよび加工酸、例えば、デンプンは、本発明の好ましい態様で使用できる。

20

重合体

各種の有機重合体(それらの若干は洗浄力を改善するためにビルダーとしても機能してもよい)も、有用である。このような重合体としては、カルボキシ低級アルキルセルロースナトリウム、低級アルキルセルロースナトリウムおよびヒドロキシ低級アルキルセルロースナトリウム、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロースナトリウムおよびヒドロキシプロピルセルロースナトリウム、ポリビニルアルコール(若干のポリ酢酸ビニルもしばしば包含)、ポリアクリルアミド、ポリアクリレートおよび各種の共重合体、例えば、マレイン酸とアクリル酸との共重合体が挙げてもよい。このような重合体の分子量は、広く変化するが、大部分は2,000~100,000の範囲内である。

30

高分子ポリカルボキシレートビルダーは、1967年3月7日発行のディールの米国特許第3,308,067号明細書に記載されている。このような物質としては、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、アコニット酸、シトラコン酸、メチレンマロン酸などの脂肪族カルボン酸の単独重合体および共重合体の水溶性塩が挙げられる。

任意成分

洗剤組成物で常用されている他の成分は、本発明の組成物に配合できる。これらとしては、流動助剤、色斑点取り剤(color speckles)、漂白剤および漂白活性剤、増泡剤または抑泡剤、曇り防止剤および耐食剤、汚れ沈殿防止剤、防汚剤、柔軟化粘土、染料、充填剤、光学増白剤、殺菌剤、pH調整剤、非ビルダーアルカリ性源、ハイドロトロープ、酵素、酵素安定剤、キレート化剤および香料が挙げられる。

40

光学増白剤は、粒状成分の1つ(またはそれ以上)に直接配合してもよく、または光学増白剤の溶液またはスラリーは本発明のプロセス時に回転ドラムまたはミキサーに噴霧してもよい。

また、粒状抑泡剤は、本発明に従って混合することによって完成組成物に配合してもよい。好ましくは、これらの粒子の抑泡活性は、脂肪酸またはシリコーンに基づく。

混合

粒状成分は、いかなる常法によって調製し且つ混合してもよい。典型的には、混合法は、各成分をおもりによって移動ベルト上に計量し、回転ドラムまたはミキサーでブレンドすることによって連続的に行ってもよい。混合粒状成分の平均粒径は、400μmより大きくなければならず且つ嵩密度は、600g/lより高くなければならない。

50

粒状成分ミックスのこれらの物理的特性を達成するために且つ本発明の分与上の利益を維持するために、個々の粒状成分は噴霧乾燥以外の方法、例えば、凝集法、圧密法、カプセル化法などによって調製することが好ましい。高活性界面活性剤ペーストをビルダーおよび他の粉末で凝集する特に好ましい1つの方法は、1992年10月28日に公告の出願人の同時係属欧州特許出願第EPA510746号明細書に記載されている。粒状成分は有機界面活性剤を含むスラリーの噴霧乾燥によってほとんどまたは何も調製しないことが好ましい。このような噴霧乾燥成分は、一般に、高嵩密度成分を調製するために微粉碎工程を必要とする。一般に、噴霧乾燥によって調製し且つ有機界面活性剤を含み、完成品の10重量%より多い量で存在する粒状成分がないことが好ましい。

ドラム/ミキサープロセス

本発明の方法は、1個以上のドラムまたはミキサー中で行う(製品の嵩密度は良好な分与性および迅速な溶解速度の利益を失わずに増大される)。

理論によって限定しようとして、粒状粒子は、ドラム/ミキサー内で「湿潤」状態で圧延して丸くなるようにさせ且つ形状(即ち、より球状)および粒径がますます規則的になるようにさせる。このことは、密度少なくとも750g/l、好ましくは800g/lより高い密度を有する完成組成物を調製する。

好適な装置としては、回転シャフトを有する各種の回転ドラムまたはミキサー、例えば、リボンブレンダーまたは独逸パーデルボルのレジゲ・マシーネンバウGmbHによって供給されている低剪断ミキサー〔特に商標レジゲ(Loedige)KMで供給されているミキサー〕が挙げられる。このような低剪断ミキサーは、混合工具、しばしば回転シャフト上に装着された「すき先」型の混合工具を具備する。低剪断ミキサーを使用するならば、シャフトの回転速度は、250rpm未満であるべきである。

粒状成分のミックスにスプレーオンされた液体は、非イオン界面活性剤を含むことが好ましい。有用な非イオン界面活性剤は、前記されている。炭素数約9~15のアルキル基を有するアルコールとアルコール1モル当たり約4~25モルのエチレンオキシドとの縮合物、およびプロピレングリコールとエチレンオキシドとの縮合物が、特に好ましい。

他の液体成分も、粒状成分のミックスに別個または予備混合状態でスプレーオンしてもよい。典型的には、香料および光学増白剤のスラリーは、噴霧してもよい。光学増白剤は、このようにして添加してもよいが、カラーインデックス蛍光増白剤No.351(ザ・ソサエティ・オブ・ダイヤーズ・エンド・カラーリストおよびジ・アメリカン・アソシエーション・オブ・テクスタイル・ケミスト・エンド・カラーリストによって発表)は、色安定性の特定の利益を与えることが見出された。

高速カッターまたはチョッパーは、有利には、湿潤時に製品の大きいボールが形成するのを防止するために使用してもよいが、粉末の微粉碎(乾燥している時に生ずることがある)は、回避すべきである。高速カッターまたはチョッパーは、ミキサーの壁に関して径方向に配向されるシャフト上に装着してもよく且つ好ましくは、シャフトは、1000rpmより高い速度で回転する。

プロセスは、より通常の凝集法から弁別しなければならない。このことは、プロセスの初めから終りまで平均粒径の増大を観察することによって明らかにわかる。本発明においては、平均粒径は、初期平均粒径の約60%以上だけ増大しない。好ましくは、それは、40%超だけ増大せず且つより好ましくは、初期平均粒径の20%超だけ増大しない。

ここで定義する平均粒径なる用語は、組成物の試料を一連のタイラー篩上で多数の画分(典型的には5個の画分)に篩分けることによって計算する。それによって得られた重量分率は、篩目の開きの大きさに対してプロットする。平均粒径は、試料の50重量%が通過するであろう理論篩目の開きの大きさであると解釈される。

本発明によれば、微粉碎流れ助剤(ゼオライト、カーボネート、シリケート、シリカなど)は、粒状成分のミックスに加える(好ましくはプロセスの終りに向けて)。これらのダスティング剤は、ダストとして加える唯一の成分である。それゆえ、選ばれる流れ助剤は、水との接触時にゲル化しないことが特に重要である(若干の形の微粉碎シリケートはゲル化するであろうように)。微粉碎流れ助剤のこの注意深い選択は、良好な分与性の利益を

10

20

30

40

50

失わずに嵩密度を更に増大することを可能にする。

完成組成物

本発明は、非常に高い嵩密度を有し、優秀な分与性および迅速な溶解速度の特性も有する洗剤組成物の製法を提供する。この方法は、加工できる処方物に関して非常に融通性がある。事実、粒状粒子に配合できるいかなる化学薬品も、前記方法によって高嵩密度組成物に配合してもよい。

本発明の特に好ましい態様は、

- a) 有機界面活性剤 5% ~ 20%
- b) アルミノケイ酸ナトリウム 5% ~ 20%

を含み且つ

洗剤組成物の試料 150 g をザヌッシ (Zanussi) (登録商標) シャワー型ディスペンサーの引出に注ぎ且つ 20 の温度の水 4 リットルをディスペンサーのノズルから 2 リットル / 分の速度で前記引出に通過した後、前記分与引出に残る洗剤組成物の部分を秤量し且つ得られた重量を初期の 150 g の試料の % として表現し且つ試験の少なくとも 5 回の反復について平均する (得られた % は分与残渣である) 時に分与残渣 30% 未満を有し ; 且つ試料 10 g を 1 リットルのソタックス (Sotax) カップ中で且つ垂直軸の回りを 2000 rpm で回転するソタックス攪拌プロペラ - No. 3990 - 2 で (前記攪拌プロペラの底はカップの底より 33 mm 上に配置) 20 の温度の蒸留水 1 リットルに溶解する時に 3 分未満で溶液に移る硫酸塩 / スルホン酸塩少なくとも 50% である洗剤組成物の溶解速度を有することを特徴とする嵩密度少なくとも 750 g / l、好ましくは少なくとも 800 g / l を有する組成物である。

推奨される試験法の詳細は、セクション B に与える。

最も好ましい組成物は、平均粒径 550 ~ 750 μm で良好な溶解速度を達成するためにクラフト温度 40 未満を有する混合陰イオン界面活性剤系を含む。

更に、最も好ましい組成物は、環境上の理由で、ホスフェートを含まず且つ直鎖アルキルベンゼンスルホネートを含まない (無 LAS)。

実施例

例 I

粒状原料の混合物を次の組成により作製する。

10

20

	<u>重量%</u>	
アニオン性界面活性凝集物	30.0	
層状ケイ酸塩緻密化粒状物	17.7	
過炭酸塩	24.7	
T A E D 凝集物	9.2	
泡抑制凝集物	2.2	10
芳香剤カプセル化剤	0.2	
粒状汚れ放出ポリマー	0.6	
粒状濃厚ソーダ灰	8.6	
粒状アクリル／マレイック共重合体	3.2	
酵素	<u>3.6</u>	20
	100	

アニオン性界面活性凝集物を、78%の活性C45AS/C35A₃Sの80:20ペーストおよびホスホネート溶液(35%)を17/13/1/1の比率のゼオライト/炭酸塩/MgSO₄/CMCの混合物へ高剪断ミキサーで凝集させて作製する。

ペースト/ホスホネートの44部を粉末混合物の66部と混合する。

湿潤凝集物を、流動床乾燥炉で20での平衡相対湿度約12%に乾燥する。最終的に得られた凝集物はアニオニック界面活性剤30%とホスホネート2%を含んでおり、平均粒度約500mm、タイラー65の通過分5%未満を有している。凝集物のかさ密度は750g/Lである。

粒状成分の混合物は780g/Lのかさ密度と以下のような粒度分布を有している。

タイラーふるいNo. マイクロメーター ふるい上の生成物(重量%)

14	1180	2	
20	850	13	
35	425	68	
65	212	97	40
100	150	99	

粒状組成成分の混合物の平均粒度は約525マイクロメータである。

以上に記載された粒状組成成分の混合物を15ppmで運転する600Lの回転ドラム内に入れる。14:1の比率のノニオン性界面活性剤(C25E3)と光学的光沢剤(チバガイギー社から供給される商品名Pinopal CBS-X)の20%溶液混合物をドラムを運転しながら粒状混合物上に7%まで散布する。散布時間は約7分である。

直後に芳香剤をドラムを回転しながら0.5%の度合で散布する。さらに、ドラムの回転を止めることなく、ゼオライトをミキサーに約8%の度合で徐々に約2分間で加える。ゼオライトの添加が一旦終了したところで、ドラムを約30秒間回転させて停止する。生成

物をゲートを開いて取除き、更にドラムを約10秒回転する。

生成物は2日間の熟成後に910g/Lの密度を有している。粒度分布は以下の通りである。

タイラーふるいNo. マイクロメーター ふるい上の生成物(重量%)

14	1180	5	
20	850	23	
35	425	87	10
65	212	99	
100	150	99.5	

生成物の平均粒度は約640マイクロメーターである。これは平均粒径の22%の増加を示す。

セクションBに記載された方法によるこの生成物の分配結果は以下の通りである。

分配残分(%)

2L/分	24	20
3L/分	2	

セクションBに同様に記載される方法で測定されたアニオン性界面活性剤の解離の態様から、アニオン性界面活性剤の50%の解離時間が1.8分であることが示される。

例 II

粒状原料の混合物を次の組成により準備する。

	重量%	
アニオン性界面活性凝集物	53.5	
粒状ケイ酸塩	3.2	30
粒状濃厚ソーダ灰	11.0	
粒状クエン酸ソーダ	18.1	
粒状アクリル/マレイック共重合体	7.9	
泡抑制凝集物	2.0	
酵素	4.5	40
	<hr/>	
	100	

アニオン性界面活性凝集物は78%の活性LAS/TAS/C35E3Sの74:24:2のペーストをゼオライト/炭酸塩/CMCを20/10/1の比率で含む粉末混合物へ高剪断ミキサーで凝集させることで作製する。湿潤凝集物を流動床乾燥機で20で約12%の平衡相対湿度に乾燥する。最終的な凝集物は35%のアニオン性界面活性剤を含み、212マイクロメーターよりも小さな粒子8%と共に600マイクロメーターの平均粒径と740g/Lのかさ密度を有している。

粒状成分の混合物は740g/Lのかさ密度と以下の粒径分布を有している。

タイラーふるいNo. マイクロメーター ふるい上の生成物 (重量%)

14	1180	5
20	850	17
35	425	66
65	212	97
100	150	99

10

粒状組成分の混合物の平均粒径は約525マイクロメーターである。

上記の混合物(50kg)をLodige M 130D中に入れるシャフトは約160rpmで回転し、チョッパー速度は3000rpmである。

ノニオン性界面活性剤(C45E7)と光学的光沢剤の20%溶液の1421での比率での混合物をシャフトとチョッパーを運転しながら粉末混合物中に散布する。

液体混合物の5.2kgの全体を約1分半の間隔で加える。直後に芳香剤0.3kgも散布する。次に5kgの微細なゼオライトをミキサーに加える。添加時間は約2分であり、添加後、装置をチョッパーなしで更に半分間運転する。生成物を、ミキサーの底部を開いて排出する。

20

2日後の生成物の密度は897g/Lである。粒径分布は以下の通りである。

タイラーふるいNo. マイクロメーター ふるい上の生成物 (重量%)

14	1180	17
20	850	41
35	425	78
65	212	94
100	150	98

30

生成物の平均粒径は約740マイクロメーターである。これは平均粒径の約40%の増加を示している。

セクションBに記載される方法によるこの生成物の分配結果は以下の通りである。

分配残分 (%)

2 L / 分 14

3 L / 分 0

40

セクションBに同様に記載される方法で測定されたアニオン性界面活性剤の解離の態様から、アニオン性界面活性剤の50%の解離時間が1.0分であることが示される。

比較例III

顆粒状原料の混合物を下記の組成に従って製造する。

	<u>重量%</u>
アニオン性界面活性剤凝集体	12.0
ブローンパウダー	49.2
ケイ酸塩	3.2
顆粒状の濃厚なソーダ灰	11.0
顆粒状クエン酸ナトリウム	18.1
泡抑制剤凝集体	2.0
酵素	4.5
	<u>100</u>

10

アニオン性界面活性剤凝集体を、高剪断ミキサーでゼオライト/炭酸塩を1/1の比率で含有する粉末混合物へ酸LASを乾燥中和(dry neutralization)することによって製造する。この凝集体は30%のアニオン性界面活性剤を含み、平均粒度が500マイクロメートルであり212マイクロメートル未満の粒子が16%であり、嵩密度が740g/リットルである。

20

ブローンパウダーは、下記の組成を有する混合物の噴霧乾燥により製造する。

	<u>重量%</u>
アニオン界面活性剤ペースト	40.0
ゼオライト	44.0
アクリル酸-マレイン酸コポリマー	16.0

ここで、アニオン性界面活性剤ペーストは界面活性剤活性が50%であり、LASおよびTASを2.4:1の割合で含んでいる。

30

現良性分の混合物の嵩密度は670g/リットルであり、粒度分布は下記の通りである。

Tyler 篩番号	マイクロメートル	篩上の生成物の重量%
14	1180	4
20	850	11
35	425	33
65	212	64
100	150	86

40

各成分の混合物の平均粒度は、約370マイクロメートルである。

前記混合物(50kg)を、Loedige FM 130Dに入れる軸の回転速度は約160rpmであり、チョッパー速度は3000rpmである。ノニオン性界面活性剤(C45E7)と蛍光増白剤の20%水溶液と14:1の比率での混合物を、軸およびチョッパーを両方共動作させながら粉末の混合物に噴霧する。

50

液体混合物を総量で5.2 kgを、約1.5分の間隔で加える。その直後に、香料0.3 kgも噴霧する。次いで、微細に粉碎したゼオライト5 kgを、ミキサーに加える。添加時間は約2分であり、添加の後、チョッパーを作動させて装置を更に3分間運転する。生成物を、ミキサーの底の開口部から取り出す。

2日後の生成物の密度は、847 g / リットルである。粒度分布は、下記の通りである。

Tyler 篩番号 マイクロメートル 篩上の生成物の重量%

Tyler 篩番号	マイクロメートル	篩上の生成物の重量%	
14	1180	7	10
20	850	13	
35	425	47	
65	212	75	
100	150	88	

生成物の平均粒度は、約400マイクロメートルである。

B節に記載した方法によるこの生成物の計量結果は、次の通りである。

計量残分 (%)

2 リットル / 分

102

3 リットル / 分

84

B節に記載されている方法によって測定したアニオン性界面活性剤の溶解曲線は、アニオン性界面活性剤の50%が溶解するのに要する時間は0.8分であることを示している。

B節 - 試験法

負荷条件下でのアニオン性界面活性剤の溶解速度 (Sotax法)

装置

- 1) Sotaxカップ (1リットル)
- 2) 蒸留水
- 3) 可変速度式電気攪拌装置モーター (IKA-Werk RW 20 DZM)
- 4) ステンレス鋼製プロペラ攪拌装置 (Sotax no 3990-2)
- 5) 細孔度が0.22ミクロンの6個の使い捨てフィルター式装置 (25mm直径、Millex No. SLGS025NB Millipore)
- 6) プラスチック注射器 (2ml) および使い捨て針 (21×1 1/2)
- 7) 試料コレクター (15mlガラス試験管)
- 8) Tyler篩と篩装置とのセット (Rotap)
- 9) 恒温水槽

試料の製造

代表的な試料である洗剤組成物10gを採取する。

実験手続き

- 1) 水 (または所望な溶液) の入っているカップを所望な温度の水槽に入れる。水の温度が水槽の温度になるようにする。
- 2) 羽根車をカップの底から33mmの位置に設置する。
- 3) フィルター装置と針を備えた5個の注射器を作成する。針を付けているがフィルターのない1個の注射器を作成する。
- 4) ミキサー速度を200rpmに設定する。
- 5) 試験を行なう生成物10gを素早く加える。ストップウォッチを始動させる。

6) 10秒、30秒、1分、2.5分および5分の正確な間隔で、約2mlの試料を注射器で採取する。適切に試料採取を行なうには、針を液体の表面下 ± 4 cmになるようにしなければならない。

7) 5分の試料を採取の後、羽根車の速度を300rpmに上げる。

8) 10分後に、もう一つの試料をフィルターを介して採取する。

9) 液体の試料をフィルターのない注射器で採取する。この試験と前回の試験の結果との差は、この温度において予想される溶解度を表している。この時間中に、系の温度が激しい攪拌作業により増加しないように注意しなければならない。

10) 活性成分の含量を分析により測定する(CatSO3分析など)。滴定用の濁度終点表示を用いるときには、不溶性物質が含まれることによる未濾過試料で干渉が起こらないように注意しなければならない。

11) 未濾過試料を100%として用いることによってそれぞれの試料に溶解した濃度を計算する(CatSO3分析によれば、未溶解界面活性剤も滴定される)。

12) 初期(5分まで)の溶解濃度を時間に対してプロットする。10分における濾過試料からの実験条件での溶解度を計算する。

負荷条件下での計量(Zanussi(TM)法)

装置

1) Dispenser Zanussi、シャワー式ディスペンサー。

主洗浄区画室を用いる。

2) 水 水道水。

3) 水温 20 ± 1 。

4) 水流速 2 ± 0.05 リットル/60 ± 1 秒

試験は2分間行なう。秤量シリンダーまたは類似の受器を用いて水の流速を較正する。

5) 試料の質量 試験生成物 150 ± 0.5 g。

実験手続き

1) 上記の操作条件に対して装置を較正する。総ての実験装置が水平であり、ディスペンサーのノズルが詰まらないようにする。

2) 試験を行なう生成物の必要量をカップに秤量する。試料は均質な生成物の代表的なものであるようにする(カップに入れるときに凝離しないようにする)。

3) ディスペンサーの引きだしを完全に乾燥した後、これを秤量する。

4) ディスペンサーの主洗浄区画室に垂直に立てたスクリーンを置き、これが水出口から最も遠くの引きだし末端から12.5cmの距離で引き出しの幅をブロックするようにする。垂直に立てたスクリーンと水出口から最も遠くの引きだしの末端との間のディスペンサーへ生成物を空ける。粉末は、その表面ができるだけ平らになるように空ける必要がある。スクリーンを取り除く。

5) ディスペンサーの引き出しを静かにその差入れ口に入れ、元の位置に完全に治まるようにする。

6) 較正した流速で注水を開始する。水は主洗浄区画室に均質に流れるようにする。

7) 2分後に水流を止め、引出しからの排水が完全に停止するまで待機する。

8) 引出しを差し入れ口から抜き取り、引出しを少し傾斜させて余分な水を排水する。生成物が引出しから落ちないようにする。引出しの他の区画室に水がないようにしなければならない。水があれば、装置を再点検して、総ての水流が主洗浄区画室に行くようにする必要がある。

9) 総残留物と共にディスペンサーの引出しを秤量する。

10) 測定を少なくとも5回繰り返し行なう。

11) 湿時残留物の平均値を算出する。結果を乾燥生成物の初期量の重量%で表す。

精度および評価

各生成物間の平均残留率が10%以上の差であるときに、生成物の差が有意であることができる。この負荷試験において、2リットル/分での残留率が30%以下(および/または3リットル/分で残留率10%以下)であるときには、生成物は良好な分配曲

10

20

30

40

50

線を示すものと考えられる。

フロントページの続き

- (72)発明者 バン ダイク, ポール
ベルギー国ブット、ルーベンセバーン、226
- (72)発明者 ベガ, ホセ ルイス
ベルギー国ドストロンベーク ベベル、ニューベラーン、121
- (72)発明者 フランス, ポール アマート レイモンド ジー.
ベルギー国ケセル ロ、パトリッツェンラーン、36、ビュス、2

合議体

審判長 西川 和子

審判官 原 健司

審判官 井上 彌一

- (56)参考文献 米国特許第4666740(US, A)
特開平2-286799(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C11D1/00-19/00