

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4033955号
(P4033955)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl.	F I
C 1 1 D 1/83 (2006.01)	C 1 1 D 1/83
C 1 1 D 3/08 (2006.01)	C 1 1 D 3/08
C 1 1 D 3/10 (2006.01)	C 1 1 D 3/10
C 1 1 D 3/20 (2006.01)	C 1 1 D 3/20
C 1 1 D 3/33 (2006.01)	C 1 1 D 3/33

請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-304083	(73) 特許権者 000000918
(22) 出願日 平成9年11月6日(1997.11.6)	花王株式会社
(65) 公開番号 特開平11-35978	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日 平成11年2月9日(1999.2.9)	〇号
審査請求日 平成16年4月5日(2004.4.5)	(74) 代理人 100087642
(31) 優先権主張番号 特願平9-128427	弁理士 古谷 聡
(32) 優先日 平成9年5月19日(1997.5.19)	(74) 代理人 100063897
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	弁理士 古谷 馨
	(74) 代理人 100076680
	弁理士 溝部 孝彦
	(74) 代理人 100091845
	弁理士 持田 信二
	(72) 発明者 田方 秀次
	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】 漂白剤含有洗剤組成物

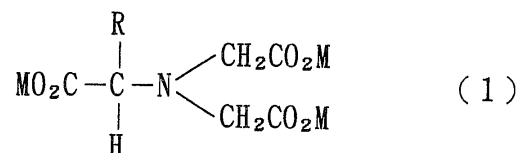
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 過炭酸塩又は過硼酸塩 2 ~ 50重量%

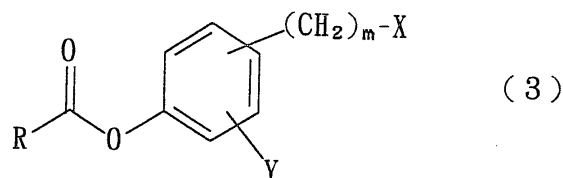
(b) 下記一般式(1)で表されるグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体 3 ~ 40重量%

【化1】

(式中、M は H、Na、K、NH₄ から選ばれ、R は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又はアルケニル基から選ばれる。)

(c) 下記一般式(3)で表される漂白前駆体 0.5 ~ 30重量%

【化2】



【式中、 m は 0 ~ 5 の数、 X 、 Y は同一又は異なって、水素、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ をそれぞれ示す。ここで M は陽イオン又は H である。 R は炭素数 9 又は 11 のアルキル基である。】

10

(d) 非イオン界面活性剤 10 ~ 40重量%

(e) アニオン界面活性剤 (e) / (d) = 1 / 2 ~ 1 / 40 (重量比)

(f) アルカリ剤 5 ~ 50重量%

(e) 成分の一部として的高级脂肪酸塩 2 ~ 10重量%

を含有する漂白剤含有洗剤組成物。

【請求項2】

(d) 成分と(e) 成分の重量比が、(e) / (d) = 1 / 3 ~ 1 / 15である請求項1記載の洗剤組成物。

【請求項3】

アルミノ珪酸塩を 5 ~ 30重量% 含有する請求項1又は2記載の洗剤組成物。

20

【請求項4】

平均分子量1000 ~ 100000のポリカルボキシレート含有する請求項1 ~ 3の何れか1項記載の洗剤組成物。

【請求項5】

アルミノ珪酸塩が、非晶質アルミノ珪酸塩を含む請求項3又は4記載の洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は漂白剤含有洗剤組成物に関する。更に詳しくは高い硬度成分封鎖力を有する有機ビルダーを含有する、漂白力の良好な洗剤組成物に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

日常生活においては、衣類などへ様々な汚れが付着するが、通常の洗剤だけによる洗濯だけでは血液汚れ、食べ物汚れ、植物の色素汚れといったいわゆるシミ汚れに対する洗浄力が十分とは言えない。漂白剤はこれらの汚れに非常に有効であるため、洗剤に漂白成分を配合することが試みられている。漂白成分は酸素系と塩素系に大別される。塩素系のもとしては次亜塩素酸やジクロロシアンル酸などが挙げられる。これは安定性、匂いなどに問題があり、また洗剤配合に適さないうえ、その強い漂白力のために色物や柄物に対しては神経質にならざるをえない。

【0003】

40

このようなことから、過炭酸塩や過硼酸塩などの酸素系漂白成分が粉末洗剤に使用されている。酸素系漂白剤は色物や柄物でも問題は少なく、比較的良好な安定性を有しているが、漂白力が十分でない。そこで、漂白力を向上させる各種の漂白前駆体が開発され、酸素系漂白剤との併用が研究されている。

【0004】

一方、洗剤の主基剤は界面活性剤である。界面活性剤は汚れを乳化、可溶化または分散し、汚れを繊維から除く重要な働きをする。洗剤に配合される界面活性剤はアニオン性を主体としたものと、非イオン性を主体としたものに大別できる。非イオン性界面活性剤は、耐硬水性が良好であるうえ、皮脂汚れなどの油性汚れの洗浄力が際立っており、且つ生分解性が非常に良好であるなどの特徴を有しており、非イオン性界面活性剤を主体とする洗

50

剤の技術開発が活発に行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、非イオン界面活性剤を主体とする洗剤と漂白前駆体を併用した漂白系では、漂白前駆体が非イオン界面活性剤と親和性が高く、非イオン界面活性剤のミセル中に強く取り込まれ、ミセルの外に出にくくなるため、過酸の発生量が減少し、漂白力が大幅に低下するといった問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは非イオン性界面活性剤を主体とする洗剤について、上記課題を解決するため、鋭意研究した。その結果、漂白剤と漂白前駆体と非イオン界面活性剤を含有する系に、グリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体、少量のアニオン界面活性剤及びアルカリ剤を併用することにより、漂白洗浄力を大幅に改善できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

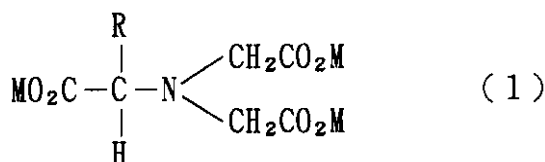
すなわち、本発明は

(a) 過炭酸塩又は過硼酸塩 2～50重量%

(b) 下記一般式(1)で表されるグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体 3～40重量%

【0008】

【化4】



【0009】

(式中、MはH、Na、K、NH₄から選ばれ、Rは炭素数1～18のアルキル基又はアルケニル基から選ばれる。)

(c) 下記一般式(2)で表される漂白前駆体 0.5～30重量%

【0010】

【化5】



【0011】

(式中、Rは炭素数5～23のアルキル基、Lは脱離基である。)

(d) 非イオン界面活性剤 10～40重量%

(e) アニオン界面活性剤 (e)/(d) = 1/2～1/40(重量比)

(f) アルカリ剤 5～50重量%

を含有する漂白剤含有洗剤組成物を提供するものである。

【0012】

本発明においては、泡立ちの大きいアニオン界面活性剤のかわりに、泡立ちの小さい非イオン界面活性剤を主体として用い、これに特定割合のアニオン界面活性剤を配合することにより、漂白洗浄力が向上するだけでなく洗浄時やススギ時の泡立ちも抑制できる。特に

10

20

30

40

50

、漂白洗浄力には酸素系漂白剤(a)、グリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体(b)、漂白前駆体(c)の3者の配合が大きく関与している。また、前記のように、非イオン界面活性剤主体の洗剤では漂白前駆体と併用した場合、漂白前駆体为非イオン界面活性剤と親和力が高いため、非イオン界面活性剤のミセル中に強く取り込まれ、ミセルの外へ漂白前駆体が出にくくなり過酸の発生量が減少するが、本発明のように、非イオン界面活性剤に対してアニオン界面活性剤を特定の割合で配合した系では、ミセルがアニオン性になるので、同じくアニオン性の漂白前駆体は電気的な反発があるため、ミセルの外へ出やすくなり過酸の発生量が減少する欠点が改良され漂白洗浄力が向上する。

以下に本発明に用いられる各成分について説明する。

【0013】

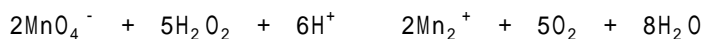
〔(a)成分〕

一般に漂白剤の分野で用いられる過炭酸塩、例えば過炭酸ナトリウム中の有効酸素濃度は、8~16重量%であり、過硼酸塩、例えば過硼酸ナトリウム中の有効酸素濃度は、結晶水の濃度によって異なるが、8~16重量%である。本発明においても、(a)成分としてこの範囲の有効酸素濃度を有するものを使用する。なお、有効酸素濃度は以下の方法により測定する。

【0014】

・有効酸素濃度の測定法

1000mlのトールビーカーにイオン交換水 500mlを入れ、所望の過炭酸塩もしくは過硼酸塩を添加し、10分間攪拌した後、5分間静置した後、20mlホールピペットでサンプリングし、200mlの三角フラスコに入れる。そして20%硫酸水溶液を20ml加える。その溶液を1/10N過マンガン酸カリウム水溶液で滴定し、薄紅色がついた時点を終点とする。この反応は以下のように表される。



過マンガン酸カリウム滴定量と、過炭酸塩もしくは過硼酸塩の添加量より、過炭酸塩もしくは過硼酸塩中の有効酸素濃度を求める。

【0015】

本発明に用いられる過炭酸塩としては過炭酸ナトリウムが挙げられ、また過硼酸塩としては過硼酸ナトリウムが挙げられる。特に、漂白性能の面から過炭酸ナトリウムがより好ましい。(a)成分は、組成物中に2~50重量%、好ましくは5~25重量%配合される。

【0016】

〔(b)成分〕

本発明に用いられるグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体は前記一般式(1)で表されるものであり、式(1)中のMはH、Na、K、NH₄から選ばれ、Rは炭素数1~18のアルキル基又はアルケニル基から選ばれる。Rがメチル基の場合、最もキレート力があり、本発明の有機ビルダーとして適している。MはH、Na、Kが一般的であるが、部分中和されたものがキレート力が最も高く、漂白洗浄力の向上効果が高い。完全に中和されたものも十分な漂白洗浄力の向上効果を示す。

【0017】

本発明において、(b)成分のグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体は洗剤組成中に3~40重量%、好ましくは5~20重量%配合される。(b)成分の配合量がこの範囲を外れると漂白洗浄力の低下をきたす。(b)成分のグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体はDE4319935A1、W09429421などに開示されており、ビルダーとしては公知の化合物である。しかし、一般の洗剤のビルダーとしての性能を有していることが知られているだけであり、本発明のように、酸素系漂白剤(a)配合の洗剤で、油脂汚れ効果のよい非イオン界面活性剤(d)を主体とした系及び/又はこれに非イオン界面活性剤の性質を維持する程度の量で泥汚れ洗浄力の良いアニオン界面活性剤を加えた併用系について、更に(c)成分、(d)成分を配合した場合、(b)成分のグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体が漂白洗浄力の向上にどのように関与してくるのかは全く知られていなかった。特に、漂白前駆体の中でも一般式(3)の化合物、特に一般式(4)の化合物との組み合わせが特に優れた効果があることは全く知られていなかった。

10

20

30

40

50

【0018】

〔(c)成分〕

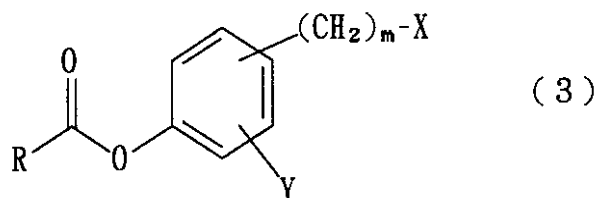
本発明の(c)成分は、前記の一般式(2)で表される漂白前駆体である。一般式(2)において、Rは炭素数5~23のアルキル基、Lは脱離基である。漂白前駆体(c)は(a)成分の漂白剤の効果をより高める効果がある。一般式(2)で表される漂白前駆体はアルキル基(R)を有しているため、親油性の汚れに対しても優れた漂白洗浄力を有する。

一般式(2)で表される漂白前駆体の中で下記の一般式(3)で表される化合物が漂白前駆体として優れた効果を有している。

【0019】

【化6】

10



【0020】

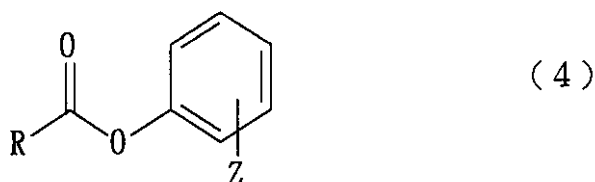
〔式中、mは0~5の数、X、Yは同一又は異なって、水素、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ をそれぞれ示す。ここでMは陽イオン又はHである。Rは前記式(2)と同じ。〕

20

この一般式(3)の化合物の中でも、特に、下記の一般式(4)で表される化合物がより優れた漂白活性効果を示す。

【0021】

【化7】



30

【0022】

〔式中、Zは $-SO_3M$ 又は $-COOM$ である。R、Mは前記式(3)と同じ。〕

Zは $-SO_3M$ 、 $-COOM$ のいずれでも良いが、 $-SO_3M$ の方がいくぶん優れた効果を示す。

一般式(3)及び(4)において、Rは炭素数5~23のアルキル基、好ましくは炭素数8~14のアルキル基である。炭素数が大きなアルキル基の場合、親油性が大きくなりすぎるので極性の大きい汚れには効果が低下し、また、炭素数が小さなアルキル基の場合、逆に親油性が小さくなるので、親油性の汚れへの効果が低下する。

40

【0023】

(c)成分の漂白前駆体は、組成物中に0.1~25重量%、好ましくは1~10重量%配合される。また、(a)成分100重量部に対し、漂白前駆体(c)を0.1~50重量部、好ましくは1~25重量部配合することが望ましい。

【0024】

なお、漂白前駆体としては(c)成分以外にも、テトラアセチルエチレンジアミン、アセトキシベンゼンスルホン酸塩、特開昭59-22999号公報、特開昭63-258447号公報、特開平

50

6 - 316700号公報記載の有機過酸前駆体、又は遷移金属を金属イオン封鎖剤で安定化させた金属触媒なども用いることができる。

【0025】

〔(d)成分〕

(d) 成分の非イオン界面活性剤としては、炭素数10~18の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加し、HLB値(グリフィン法で算出)が10.5~15.0、好ましくは11.0~14.5になるようにしたものが好適である。同様の方法で得られた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ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸アルカノールアミドなどで、上記のHLBのものもこの中に含まれる。生分解性、安全性、性能などを勘案すると前者の炭素数10~18の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールのアルキレンオキシド付加物が好ましい。常温で液状の非イオン界面活性剤である。そのため、吸油担体を配合し、これに非イオン界面活性剤を吸収させて粉末物性を改良している。

10

【0026】

(d) 成分の非イオン界面活性剤は洗剤組成物中に10~40重量%、好ましくは15~25重量%配合される。配合量がこの範囲より多くなると洗剤の粉末物性が損なわれる。少なくなると洗浄性能が低下する。

【0027】

〔(e)成分〕

(e) 成分のアニオン界面活性剤としては、炭素数10~18の直鎖又は分岐鎖の1級または2級アルコールの硫酸エステル塩、炭素数8~20のアルコールのエトキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキル基の炭素数が8~18のアルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩及び β -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩から選ばれる1種または2種以上が好適である。(e)成分は(d)成分に対し、(e)/(d) = 1/2 ~ 1/30、好ましくは1/3 ~ 1/15(重量比)配合される。

20

【0028】

非イオン界面活性剤の単独系では蛍光染料の木綿への染着性が劣るが、アニオン界面活性剤を上記の量配合することによって、この欠点も改良される。非イオン界面活性剤系の洗剤の特徴は皮脂汚れに対して優れた洗浄力を持つことである。非イオン界面活性剤にアニオン界面活性剤を添加していくと、皮脂汚れの洗浄効果は徐々に低下していくが、逆にアニオン界面活性剤による粘土などの無機粒子汚れへの洗浄効果は改良される。その結果、非イオン界面活性剤にアニオン界面活性剤を前記の割合で配合した系は特に皮脂汚れへの洗浄効果が維持され、また無機粒子汚れへの洗浄効果が改良されるのでその結果洗浄力は向上する。アニオン界面活性剤が非イオン界面活性剤に対し1/3(重量比)よりも多く配合されると皮脂汚れへの洗浄効果の低下が顕著になる。非イオン界面活性剤とアニオン界面活性剤を上記の特定配合割合で配合すると漂白力が向上するのは、前記のように、非イオン界面活性剤ミセル中での非イオン界面活性剤分子と漂白前駆体分子の親和力が、アニオン界面活性剤分子が入ることによりアニオン-アニオンの電氣的斥力が生じ弱くなるため、漂白前駆体分子がミセルの外へ出やすくなることによる。

30

40

【0029】

一般に(d)成分の非イオン界面活性剤は液状であるため高級脂肪酸塩を粉末物性、特にケーキングや液状界面活性剤の染み出しを改良する目的で用いることができる。この場合は高級脂肪酸塩は炭素数13~17の飽和脂肪酸塩が好ましい。炭素数が18以上では溶解性が低下し、また炭素数が12以下では水への溶解性が高くなるため粉末物性改良効果が低下する。この高級脂肪酸塩は洗剤中に0~20重量%配合される。3~10重量%配合されることが好ましい。炭素数13~17の高級脂肪酸塩は洗浄性能は劣るので、この配合量が多くなると組成物の洗浄性能が低下する。

【0030】

50

〔(f)成分〕

本発明に用いられるアルカリ剤としては、無機アルカリ金属塩、ポリリン酸塩等が挙げられ、具体的には次の(1)~(2)を用いることができる。

【0031】

(1) 無機アルカリ金属塩

炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム〔 $(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ 、ここで、 m は1~3、 n は1~5である〕、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム、セスキ炭酸カリウム、結晶性珪酸塩などである。特に結晶性珪酸塩が好ましい。

【0032】

本発明に用いられる結晶性珪酸塩は、珪酸(SiO_2)のアルカリ金属塩が好ましく、中でも、アルカリ金属珪酸塩の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、 M はアルカリ金属を表す)が0.5~2.6であるものが好適に用いられる。従来知られている結晶性珪酸塩は $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ が1.9~4.0であるが、この比率が2.6を超えるものは高密度洗剤の配合に向かない場合がある。

【0033】

本発明に用いられる結晶性珪酸塩として好適なものは、次の組成を有するものである。

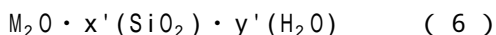


(式中、 M は周期律表のIa族元素(特に好ましくは K 及び/又は Na)を表し、 Me は周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はVIII族元素から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせ(好ましくは Mg 、 Ca)を示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 0.9$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。)

一般式(5)で表される結晶性珪酸塩の製造方法については、特開平7-89712号公報を参考にすることができる。

【0034】

また、以下の組成の結晶性珪酸塩も好適に使用することができる。



(式中、 M はアルカリ金属(特に好ましくは K 及び/又は Na)を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ (特に好ましくは実質的に0)である。)

一般式(6)の結晶性珪酸塩は特開昭60-227895号公報及びPhys.Chem.Glasses.7, 127-138(1966)、Z.Kristallogr., 129, 396-404(1969)等に記載されている。またヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。

【0035】

本発明において、前記一般式(5)で表される結晶性珪酸塩、前記一般式(6)で表される結晶性珪酸塩は、それぞれ単独あるいは2種以上を用いることができる。これら結晶性珪酸塩は、組成物中に1~30重量%配合することが好ましく、特に好ましくは3~15重量%配合される。また、組成物中に配合するアルカリ剤のうち、好ましくは30~100重量%、より好ましくは70~100重量%を占めることが望ましい。

【0036】

(2) ポリリン酸塩

本発明には、オルトリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩などのポリリン酸塩を用いることができる。塩としては、 H 、 Na 、 K が一般的である。

【0037】

(f)成分のアルカリ剤は組成物中に5~50重量%、好ましくは10~40重量%配合される。アルカリ剤を洗剤組成物中にこの範囲で配合することにより、相乗的に漂白力を高めることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】

本発明においては、上記(a)~(f)の必須成分の他に下記の成分を配合することができる。

10

20

30

40

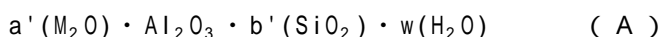
50

【0039】

〔アルミノ珪酸塩〕

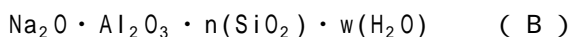
また本発明の組成物には、無機ビルダーとしてアルミノ珪酸塩を配合することが洗浄力の面から好ましい。アルミノ珪酸塩としては非晶質、結晶質のいずれも用いることができる。

結晶質のアルミノ珪酸塩は、一般にゼオライトといわれているものであり、下記式



〔式中、M はアルカリ金属原子、a', b', w は各成分のモル比を表し、一般的には 0.7 a' 1.5、0.8 b' < 6、w は任意の正数である。〕

で表されるものであり、中でも次の一般式 (B)



〔ここで、n は 1.8~3.0、w は 1~6 の数を表す。〕

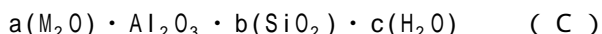
で表されるものが好ましい。結晶性アルミノ珪酸塩 (ゼオライト) としては、A 型、X 型、P 型ゼオライトに代表される平均一次粒径 0.1~10 μm の合成ゼオライトが好適に使用される。ゼオライトは粉末及び/又はゼオライトスラリーを乾燥して得られるゼオライト凝集乾燥粒子として配合してもよい。

【0040】

また、非晶質アルミノ珪酸塩としては、珪素を SiO₂ として、30 重量% 以上、好ましくは 40 重量% 以上含有するものが良く、また、5% 分散液の pH が 9 以上であるものを用いると、高湿度貯蔵後の洗剤の溶解性の劣化が更に改善される。

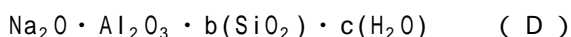
【0041】

本発明に用いられる非晶質アルミノ珪酸塩としては、下記一般式 (C) で表されるものが例示され、これらは高吸油性で且つ陽イオン交換能が高い。



〔式中、M はアルカリ金属原子、a, b, c は各成分のモル数を表し、一般的には 0.7 a 2.0、0.8 b < 4、c は任意の正数である。〕

特に次の一般式 (D)



〔ここで、b は 1.8~3.2、c は 1~6 の数を表す。〕

で表されるものが好ましい。

【0042】

本発明では、イオン交換能 100 CaCO₃ mg/g 以上、吸油能 200ml/100 g 以上の非晶質アルミノ珪酸塩を用いることが好ましい。そのような非晶質アルミノ珪酸塩は、特開平 6-179899 号公報を参考にして製造することができる。吸油能は常温で液状ないしペースト状の界面活性剤、特に非イオン性界面活性剤を使用する場合の粉末物性に対して寄与するものである。非晶質アルミノ珪酸塩は、イオン交換水能と吸油担体としての作用を有することから好ましいものである。

【0043】

吸油能を有する非晶質アルミノ珪酸塩は界面活性剤として融点が 40 以下の非イオン界面活性剤を 5 重量% 以上、特に 10 重量% 配合する場合に使用することが染み出し等の問題を抑えることができ、耐ケーキングに対して効果を発揮する。その場合は非晶質アルミノ珪酸塩は結晶性アルミノ珪酸塩と併用することが好ましい。

【0044】

なお、(b) 成分であるグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体の吸湿性を改善し水不溶分の発生を抑え、洗剤保存時のケーキング性を向上する目的で、ゼオライトや非晶質アルミノ珪酸塩の配合が有効である。特に、グリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体を配合した洗剤粒子の表面をこれらゼオライトや非晶質アルミノ珪酸塩で被覆するとよい。特に吸油能を有する非晶質アルミノ珪酸塩にて洗剤粒子を被覆する場合は、少量で好適な結果が得ることができる。これら被覆に使用するためにはアルミノ珪酸塩は 5 重量% 以上配合することが好ましい。従って、洗剤の溶解性とケーキング性或いは水不溶分の要請を満たすためには、洗剤中にゼオ

10

20

30

40

50

ライトあるいは非晶質アルミノ珪酸塩が5～40重量%配合されると良い。好ましくは5～30重量%である。

【0045】

〔有機ビルダー〕

また、本発明においては、アルミノ珪酸塩などの無機のビルダー以外に、以下の有機のビルダーを用いることができる。

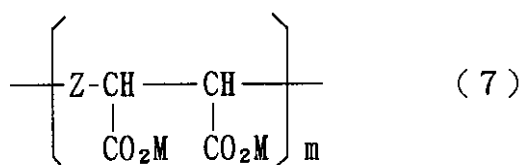
【0046】

<(b)成分以外の有機ビルダー>

- 1)エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,1,2-トリホスホンなどのホスホン酸の塩
- 2)ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリアスパラギン酸などの高分子電解質
- 3)ジグリコール酸、オキシジコハク酸などの有機酸塩
- 4)分子量が数百～10万の下記の(7)式で表されるコポリマー又は/及び(8)式で表されるホモポリマーなどのポリカルボキシレート

【0047】

【化8】



20

【0048】

(式中、Zは1～8のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メタリルスルホン酸などの(無水)マレイン酸又はマレイン酸塩と共重合可能なモノマーと(無水)マレイン酸又はマレイン酸塩のコポリマーの塩、mはコポリマーの分子量が数百～10万を示すような値である。MはNa、K、NH₃である。)

【0049】

【化9】



30

【0050】

(式中、Pは単独重合可能なモノマーであり、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などがその例である。m'はホモポリマーの分子量が数百～10万を示すような値である。ホモポリマーの塩はNa、K、NH₄などである。)

上記の1)～4)の中では、4)が最も好ましい。4)の(7)式のコポリマー又は/及び(8)式のコポリマーの配合量は、洗剤組成物100重量部に対し、1～8重量部好ましくは2～6重量部である。これらのポリカルボキシレートの中でアクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩とポリアクリル酸の塩(それぞれ、Na、K、NH₄)が特に優れている。分子量は100～80000が適している。

【0051】

〔その他の成分〕

更に上記以外の成分として下記のような成分を配合することができる。

50

酵素（本来的に酵素作用を洗浄工程中になす酵素である。）としては、酵素の反応性から分類すると、ヒドロラーゼ類、オキシドレダクターゼ類、リアーゼ類、トランスフェラーゼ類及びイソメラーゼ類が挙げられるが、本発明にはいずれも適用できる。特に好ましいのはプロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼ、ヌクレアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ及びペクチナーゼである。

【0052】

プロテアーゼの具体例は、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲナーゼ、ケラチナーゼ、エラスターゼ、スプチリシン、BPN、パパイン、プロメリン、カルボキシペプチターゼA及びB、アミノペプチターゼ、アスパーギロペプチターゼA及びBであり、市販品として、サビナーゼ、アルカラーゼ（ノボインダストリー社）、API 21（昭和電工（株））、マクサカル（ギストプロケイデス社）、特開平5-25492号公報記載のプロテアーゼK-14もしくはK-16がある。エステラーゼの具体例としては、ガストリックリパーゼ、バンクレアチックリパーゼ、植物リパーゼ類、ホスホリパーゼ類、コリンエステラーゼ類及びホスホターゼ類がある。リパーゼの具体例としては、リポラーゼ（ノボインダストリー社）、リポサム（昭和電工（株））等の市販のリパーゼを用いることができる。また、セルラーゼとしては市販品のセルザイム（ノボインダストリー社）、特開昭63-264699号公報の請求項4記載のセルラーゼ、KAC500、KAC500G（共に花王（株））などが使用でき、アミラーゼとしては市販のターマミル（ノボインダストリー社）等が使用できる。

10

【0053】

酵素は別途安定な粒子として造粒したものを洗剤生地（粒子）にドライブレンドされる。

20

【0054】

酵素安定剤として還元剤（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム）、カルシウム塩、マグネシウム塩、ポリオール、ホウ素化合物等を用いることができる。還元剤は水道水中の塩素を除去することにより、酵素を安定化する。なお亜硫酸塩は酸化防止剤としての効果も有する。

【0055】

各種の青味付剤も必要に応じて配合できる。青味付剤としては、特公昭49-8005号公報、特公昭49-26286号公報又は特公昭53-45808号公報記載の物質が挙げられる。

【0056】

ケーキング防止剤としては、パラトルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、酢酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、微粉末シリカ、粘土、酸化マグネシウム等が挙げられる。

30

【0057】

酸化防止剤としては、第3ブチルヒドロキシトルエン、4,4'-ブチリデンビス-(6-第3ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス-(6-第3ブチル-4-メチルフェノール)、モノスチレン化クレゾール、ジスチレン化クレゾール、モノスチレン化フェノール、ジスチレン化フェノール、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0058】

蛍光染料として、4,4'-ビス-(2-スルホスチリル)-ビフェニル塩、4,4'-ビス-(4-クロロ-3-スルホスチリル)-ビフェニル塩、2-(スチリルフェニル)ナフトチアゾール誘導体、4,4'-ビス(トリアゾール-2-イル)スチルベン誘導体、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸誘導体の1種又は2種以上を、組成物中に0~2重量%含有することができ、例えばホワイトテックスSA（住友化学社製）やチノパールCBS（チバガイギ-社製）等の商品名で市販されているものを使用できる。

40

【0059】

香料としては、従来洗剤に配合される香料、例えば特開昭63-101496号公報記載の香料を使用することができる。もちろんその他の洗剤成分による劣化のないように、配合される各香料成分及び場合により配合比率や配合量は考慮される。

【0060】

50

本発明の洗剤組成物は、漂白成分を含有する粉末ないし塊状の組成物であるが、その製造方法は特に限定されることはなく、従来より公知の方法を用いることができる。好ましくは嵩密度 $0.6 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の高嵩密度化された洗剤である。高嵩密度化の方法としては、例えば、噴霧乾燥粒子に非イオン界面活性剤を噴霧して高密度化する方法や、また吸油担体を含む粉体成分に直接非イオンを吸蔵させながら高密度化する方法が挙げられるが、特開昭61-69897号公報、特開昭61-69899号公報、特開昭61-69900号公報、特開平2-222498号公報、特開平2-222499号公報、特開平3-33199号公報、特開平5-86400号公報、特開平5-209200号公報に記載の方法を参考にすることができる。また、アルミノ珪酸塩として結晶性アルミノ珪酸塩を配合する場合は、造粒物の表面改質剤として使用できるため、少量を造粒中又は造粒終了直前に添加してもよい。また、結晶性珪酸塩を配合する場合、結晶性珪酸塩は高嵩密度化時に添加するか、ドライブレンドにて添加した方が好ましい。またアルカリ金属炭酸塩を配合する場合はスラリー中、造粒中又はドライブレンドの何れに添加してもよい。(b)成分のグリシン-N-N'-ジ酢酸誘導体は、噴霧乾燥工程の前に加えてもよいし、その工程の後で加えてもよい。(a)成分の過炭酸塩又は過硼酸塩と(c)成分の漂白前駆体は、最後の工程で加えて混合するのが好ましい。

10

【0061】

【発明の効果】

本発明によれば、酸素系漂白剤と漂白前駆体を併用した非イオン界面活性剤を主体とする洗剤組成物の漂白洗浄効果が著しく向上する。

【0062】

20

【実施例】

以下実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0063】

実施例1

<粒状洗剤組成物の調製>

表1の本発明品1を次の方法で調製した。

【0064】

M G D A (メチルグリシン-N-N'-ジ酢酸ナトリウム塩) 1.0kg、L A S 0.2kg、F A 0.3kg、結晶性アルミノ珪酸塩 1.0kg、ポリアクリル酸ナトリウム 0.3kg、炭酸ナトリウム 1.0kg、蛍光染料(4,4'-ビス-(2-スルホステリル)-ビフェニル塩)0.05kg及びバランスに用いた芒硝から60%固形分の水スラリーを調製しこれを噴霧乾燥する。得られた粒子をハイスピードミキサー(深江工業(株)製)に入れる。更に、多孔性シリカ化合物 1.5kg、結晶性アルミノ珪酸塩 1.0kg、珪酸塩(5) 1.0kgを加え、これらを混合しているところに、70 に加温したA E - 1 1.5kg、P E G 0.1kgを徐々に滴下し、造粒を行い、その後、P C ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) 0.5kg、漂白前駆体の粒子(A V - 1の造粒物)0.46kg、酵素 0.1kgをそれぞれ加え、Vブレンダーで混合し、高密度粒状漂白洗剤組成物を得た(平均粒子径 $480 \mu\text{m}$ 、嵩密度 810 g/リットル)。

30

【0065】

ここで、漂白前駆体の粒子(A V - 1の造粒物)は次の方法で調製した。ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム(漂白前駆体)を 2.7kg、ポリエチレングリコール(分子量6000)を 0.6kg、ラウリル硫酸ナトリウムを 1.7kg、の合計 5 kgを混合機〔深江工業(株)製：ハイスピードミキサーFS-GC-10型〕に仕込み、ジャケット温度を80、主軸回転数200rpm、解砕羽根の回転数 1500rpmで混合・昇温し、粉体の温度が70 になった時点で混合物を抜き出し、押し出し造粒機〔不二パウダル(株)製〕により孔径 $800 \mu\text{m}$ のスクリーンを通して押し出して圧密化した。得られた押し出し物を冷却した後、整粒機で解砕した。得られた解砕物を分級し重量平均粒子径 $880 \mu\text{m}$ のものを漂白前駆体の粒子(造粒物)として用いた。P Cは日本パーオキサイド社製を用いた。なお、A V - 2の造粒物は漂白前駆体としてデカノイルオキシベンゼンカルボン酸ナトリウムを用いた以外はA V - 1と同様の方法で調製した。

40

50

【0066】

その他の表1～6の本発明品、比較品についても上記のスキームに従い、各配合割合を持って、高密度粒状漂白洗剤組成物を調製した。

得られた各種洗剤組成物について、下記の方法で漂白力試験及び洗浄力試験を行った。その結果を表1～6に示した。

【0067】

〔 1 漂白力試験〕

< 汚染布の調製 >

紅茶汚染布の作成

水1リットルにティーバッグ（リプトン社製）10袋（20g）に砂糖50gを入れたものを10分間煮沸する。その後、ティーバッグを取り出し、全量を1リットルにする。放冷後、バットに入れ、10×55cmの糊抜き布を表裏10秒ずつ浸漬し、ローラーを通し、自然乾燥して紅茶汚染布を得る。 10

【0068】

赤ワイン汚染布の作成

赤ワインをそのままバットに入れ、8×50cmの布を表裏10秒ずつ浸漬し、ローラーを通し、自然乾燥して赤ワイン汚染布を得る。

【0069】

< 洗浄条件及び評価方法 >

評価用洗浄剤水溶液1リットルに、上記で作成した10×10cmの人工汚染布を5枚入れ、ターゴトメーターにて100rpmで洗浄した。 20

【0070】

洗浄条件

温度 : 20

洗剤濃度 : 0.067 %

洗浄時間 : 10分

水質 : 水道水

洗浄した汚染布の反射率を日本電色工業（株）製NDF-300Aを用いて測定した。反射率測定波長は紅茶汚染布は460μm、赤ワイン汚染布は520μmとした。漂白率は、試験No.22で洗浄した汚染布の反射率を基準とし、これに対する差分（漂白率）で漂白効果の向上を評価した。 30

【0071】

〔 2 洗浄力試験〕

< 人工汚染布の調製 >

下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。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。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量58cm³/cm²、塗布速度1.0m/min、乾燥温度100、乾燥時間1分で行った。布は木綿金巾2003布（谷頭商店製）を使用した。

【0072】

（人工汚染液の組成）

ラウリン酸	0.44重量%
ミリスチン酸	3.09重量%
ペンタデカン酸	2.31重量%
パルミチン酸	6.18重量%
ヘプタデカン酸	0.44重量%
ステアリン酸	1.57重量%
オレイン酸	7.75重量%
トリオレイン	13.06重量%
パルミチン酸 n - ヘキサデシル	2.18重量%

40

50

スクアレン	6.53重量%
卵白レシチン液晶物	1.94重量%
鹿沼赤土	8.11重量%
カーボンブラック	0.01重量%
水道水	バランス。

【0073】

(洗浄条件及び評価方法)

評価用洗浄剤水溶液 1 リットルに、上記で作成した10cm × 10cmの人工汚染布を 5 枚入れ、ターゲットメーターにて100rpmで洗浄した。洗浄条件は次の通りである。

・洗浄条件

洗浄時間	10分
洗浄剤濃度	0.067 %
水の硬度	5 ° D H
水温	20
すすぎ	水道水にて 5 分間

洗浄力は汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の550nm における反射率を自記色彩計（島津製作所製）にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求め、5枚の測定平均値を洗浄力として示した。

【0074】

【数1】

$$\text{洗浄率 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

【0075】

【表1】

10

20

試料番号			本発明品					
			6	7	8	9	10	11
配 合 成 分 (重 量 %)	(a) 成分	PC	2.5	10.0	20.0	5.0	5.0	5.0
		PB	0	0	0	0	0	0
	(b)成分	MGDA	10.0	10.0	10.0	0	0	10.0
	(c) 成分	AV-1造粒物	4.6	9.2	9.2	4.6	4.6	4.6
		AV-2造粒物	0	0	0	0	0	0
	(f) 成分	結晶性珪酸塩(5)	10.0	10.0	5.0	0	5.0	10.0
		結晶性珪酸塩(6)	0	0	0	10.0	5.0	0
		炭酸ナトリウム	10.0	0	0	10.0	10.0	10.0
	(d) 成分	AE-1	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	0
		AE-2	0	0	0	0	0	15.0
		AE-3	0	0	0	0	0	0
	(e) 成分	LAS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		FA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	そ の 他	ゼオライト	20.0	20.0	15.0	20.0	20.0	20.0
		多孔性シリカ化合物	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
PA		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
PEG		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
共通成分		バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
結 果	漂白率 (%)	紅茶汚染布	2	6	6	3	3	3
		赤ワイン汚染布	10	18	18	14	14	14
	洗浄率 (%)	木綿汚染布	62.9	70.1	68.5	64.5	64.6	64.4

10

20

30

40

【0077】

【表3】

試料番号		本発明品						
		12	13	14	15	16	17	
配 合 成 分 (重 量 %) の 他 合 計	(a) 成分	PC	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		PB	0	0	0	0	0	0
	(b)成分	MGDA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	(c) 成分	AV-1造粒物	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
		AV-2造粒物	0	0	0	0	0	0
	(f) 成分	結晶性珪酸塩(5)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		結晶性珪酸塩(6)	0	0	0	0	0	0
		炭酸ナトリウム	0	0	10.0	5.0	0	10.0
	(d) 成分	AE-1	25.0	25.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		AE-2	0	0	0	0	0	0
		AE-3	0	0	0	0	0	0
	(e) 成分	LAS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		FA	2.0	2.0	2.0	6.0	8.0	0
	そ の 他	ゼオライト	20.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0
		多孔性シリカ化合物	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		PA	3.0	3.0	0	3.0	3.0	3.0
PEG		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
共通成分		バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
結 果	漂白率 (%)	紅茶汚染布	3	3	3	3	3	3
		赤ワイン汚染布	14	15	13	13	12	14
	洗浄率 (%)	木綿汚染布	65.5	66.3	63.4	64.0	63.8	65.1

【0078】

【表4】

試料番号			本 発 明 品					
			18	19	20	21	22	23
配 合 成 分 (重 量 %) の 他 の 合 計	(a) 成分	PC	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		PB	0	0	0	0	0	0
	(b)成分	MGDA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	(c) 成分	AV-1造粒物	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
		AV-2造粒物	0	0	0	0	0	0
	(f) 成分	結晶性珪酸塩(5)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		結晶性珪酸塩(6)	0	0	0	0	0	0
		炭酸ナトリウム	6.0	10.0	2.0	7.0	7.0	7.0
	(d) 成分	AE-1	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		AE-2	0	0	0	0	0	0
		AE-3	0	0	0	0	0	0
	(e) 成分	LAS	5.0	2.0	2.0	1.0	0.8	0.5
		FA	2.0	2.0	2.0	0	0	0
	そ の 他	ゼオライト	20.0	10.0	28	20.0	20.0	20.0
		多孔性シリカ化合物	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
PA		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
PEG		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
共通成分		バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	
合 計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
結 果	漂白率 (%)	紅茶汚染布	3	2	5	4	4	3
		赤ワイン汚染布	14	12	16	15	15	14
	洗浄率 (%)	木綿汚染布	65.4	62.3	69.0	66.2	66.0	65.7

【0079】

【表5】

試料番号			本発明品				
			24	25	26	27	28
配 合 成 分 (重 量 %)	(a) 成分	PC	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		PB	0	0	0	0	0
	(b)成分	MGDA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	(c) 成分	AV-1造粒物	2.7	0	4.6	4.6	4.6
		AV-2造粒物	1.8	4.6	0	0	0
	(f) 成分	結晶性珪酸塩(5)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		結晶性珪酸塩(6)	0	0	0	0	0
		炭酸ナトリウム	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	(d) 成分	AE-1	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		AE-2	0	0	0	0	0
		AE-3	0	0	0	0	0
	(e) 成分	LAS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		FA	0	0	0	0	*12.0
	そ の 他	ゼオライト	20.0	20.0	10.0	0	20.0
		多孔性シリカ化合物	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
PA		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
PEG		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
共通成分		バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
結 果	漂白率 (%)	紅茶汚染布	4	4	3	2	4
		赤ワイン汚染布	15	15	13	10	15
	洗浄率 (%)	木綿汚染布	66.8	66.8	64.0	60.1	66.3

10

20

30

40

【0080】

【表6】

平均粒子径30 μ m

・結晶性珪酸塩(6)： $M_2O \cdot 2SiO_2$ 、イオン交換容量224CaCO₃mg/g、平均粒子径30 μ m、商品名SKS(ヘキスト-トクヤマ社製)

・AE-1：ポリオキシエチレンドデシルエーテル(HLB 13.1)

・AE-2：ポリオキシエチレンドデシルエーテル(HLB 12.0)

・AE-3：ポリオキシエチレンドデシルエーテル(HLB 16.5)

・LAS：直鎖アルキル(C₁₂)ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩

・FA：パルミチン酸ナトリウム塩(ただし、本発明品29ではラウリン酸ナトリウムを用いた)

・ゼオライト：結晶性アルミノシリケート、 $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 、平均粒子径2 μ m、イオン交換容量290CaCO₃mg/g 10

・多孔性シリカ化合物：非結晶アルミノ珪酸塩、チキソレックス(コフランケミカル社製)

・ポリアクリル酸ナトリウム塩(PA)：平均分子量8000

・PEG：平均分子量7000のポリエチレングリコール

・酵素：サピナーゼ12.0T type W(ノボノルディスク社製)、リポラーゼ100T(ノボノルディスク社製)、KAC500G(花王(株))及びターマミル60T(ノボノルディスク社製)を2:1:1:1で混合したもの

・共通成分：酵素1.0%、蛍光成分0.5%と芒硝であり、芒硝で全体の量が100%になるように調整した。 20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I
C 1 1 D	3/34	(2006.01)	C 1 1 D 3/34
C 1 1 D	3/37	(2006.01)	C 1 1 D 3/37
C 1 1 D	3/39	(2006.01)	C 1 1 D 3/39
C 1 1 D	3/395	(2006.01)	C 1 1 D 3/395

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

(72)発明者 森山 登
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平08-041493(JP,A)
特表平08-511255(JP,A)
特表2000-500519(JP,A)
特開平05-239496(JP,A)
特開昭63-196698(JP,A)
特開平08-311494(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C11D