

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4056085号
(P4056085)

(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 3/395 (2006.01)	C 1 1 D 3/395
C 1 1 D 3/26 (2006.01)	C 1 1 D 3/26
C 1 1 D 3/34 (2006.01)	C 1 1 D 3/34
C 1 1 D 3/382 (2006.01)	C 1 1 D 3/382

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-515452	(73) 特許権者	ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート シヤープ
(86) (22) 出願日	平成8年9月19日 (1996.9.19)		オランダ国、エヌ・エルー 3 0 1 3 ・アー ・エル・ロッテルダム、ウエーナ・4 5 5
(65) 公表番号	特表平11-514402	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄
(43) 公表日	平成11年12月7日 (1999.12.7)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1996/004166	(74) 代理人	弁理士 伏見 直哉
(87) 国際公開番号	W01997/014780	(72) 発明者	ドムビユルフ、バステイアーン
(87) 国際公開日	平成9年4月24日 (1997.4.24)		オランダ国、エヌエルー 3 1 3 3 ・アー・ ター・フラールディングン、オリフイール ・ファン・ノールトラーン・1 2 0、ユニ リーバー・リサーチ・フラールディングン ・ラボラトリー
審査請求日	平成15年7月18日 (2003.7.18)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	95202784.5		
(32) 優先日	平成7年10月16日 (1995.10.16)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

(54) 【発明の名称】 被包した漂白粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) アルギネート（このアルギネートの少なくとも 1 0 重量％はアルカリ土類金属イオンで架橋される）を含む 1 ～ 3 0 重量％のコーティングと；

(b) 過酸素ブリーチ化合物、ブリーチ触媒および過酸素ブリーチ先駆体よりなる群から選択される 9 9 ～ 7 0 重量％のコア材料と
を含むことを特徴とする被包されたブリーチ粒子。

【請求項 2】

コーティングの 2 0 ～ 1 0 0 重量％がアルギネートよりなる請求の範囲第 1 項に記載の粒子。

【請求項 3】

アルギネートがカルシウムイオンと架橋してなる請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の粒子。

【請求項 4】

コア材料が過酸素ブリーチ先駆体である請求の範囲第 1 ～ 3 項のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 5】

過酸素ブリーチ先駆体がナトリウム－4－ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート（S B O B S）；N，N，N' N'－テトラアセチルエチレンジアミン（T A E D）；ナトリウム－1－メチル－2－ベンゾイルオキシベンゼン－4－スルホネート；ナトリウム－4－

メチル-3-ベンゾイルオキシベンゾエート；2-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)エチルナトリウム-4-スルホンフェニルカーボネートクロライド(S P C C)；トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホネート；ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート(S N O B S)；ナトリウム 3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート(S T H O B S)；および置換陽イオン性ニトリルよりなる群から選択される請求の範囲第4項に記載の粒子。

【請求項6】

(i) アルギネートとコア材料との両者を含有する水性懸濁物を噴霧し；

(i i) 得られた液滴をゲル化させ；

(i i i) ゲル化した液滴を乾燥させて、乾燥自由流動性粒子を形成させる

ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のブリーチ粒子の製造方法。

【請求項7】

噴霧工程を共振ノズルを用いて行う請求の範囲第6項に記載の方法。

【請求項8】

噴霧工程をそれ自体公知の回転円盤、1-相ノズルもしくは2-相ノズルを用いて行う請求の範囲第6項に記載の方法。

【請求項9】

表面活性材料とビルダー材料と請求の範囲第1項に記載の被包されたブリーチ粒子とを含む漂白用洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の技術分野

本発明は、液上および粒状の洗剤クリーニング製品にて使用安定性を保つ固体コア材料を有する被包された(encapsulated)ブリーチ(bleach)粒子に関するものである。前記被包したブリーチ粒子の製造方法についても開示する。

発明の背景

洗剤業界では、たとえば漂白(ブリーチ)成分のような洗剤組成物の鋭敏な固体成分を不適合性環境から保護することが周知されており、これにはブリーチ成分をその環境からたとえば被包によって分離する。

漂白剤粒子(bleach particles)は各種の材料で被覆されている。U S - A - 3, 908, 045号(アルターマン等)には、脂肪酸、ポリビニルアルコールもしくはポリエチレングリコールで被覆されたブリーチ粒子が開示されている。他の公知の被覆材料はポリマーラテックス(U S - A - 4,759,956号)；ポリカルボキシレート材料(U S - A - 4,762,637号)；融点50～65℃のポリエチレンワックス(E P - A - 132, 184号)；および各種のワックス(U S - A - 4, 421, 669号)を包含する。

慣用のコーティングの結果として向上したブリーチ安定性は、しばしば不充分であると思われるので被包されたブリーチ粒子の前記安定性を第2コードを施して向上させる試みがなされている。

しかしながら、これら公知の被包法は、しばしば長期間の貯蔵にまだ耐ええづかつ／または市販しうるには高価過ぎるような被包物をもたらす。公知の系に伴う他の重大な問題は保護を与える被包材料自身が保護すべきブリーチ成分と悪相互作用を示す点である。

これら被包技術に対する代案としてW O - A - 94/12613号は、ブリーチ成分をバイオポリマーに溶触して、このバイオポリマーにおけるブリーチの分子固体溶液からなる微粒子状ブリーチ生成物をもたらすことによるブリーチ成分の保護方法を開示している。しかしながら、この方法は、典型的には洗剤組成物中に組成物に対し5重量%より大の量にて存在するようなブリーチ成分につき大して適していないことが判明した。

本発明の1目的は、組成物の他の成分による劣化に対し向上した安定性を示す単一コートで被包されたブリーチ粒子を提供することであり、この種類の粒子は湿度、高温度もしくは水性液体媒体により存在する。

他の目的は、良好な溶触度特性を持ったコートを有してブリーチ材料が洗濯に際し調節して放出されるような微粒子状の被包されたブリーチを提供することにある。

さらに本発明の目的は、環境汚染問題をもたらす有機溶剤を含まない被包法を提供することにある。

さらに他の目的は、布地と不都合に相互作用しない被包されたブリーチ材料を提供することにある。

驚くことに、これらおよび他の目的は、ゲル化ポリマー材料をブリーチ用の被覆フィルムとして使用すれば達成しうることが判明した。したがって、被覆された洗剤ブリーチ粒子は良好な安定性と予想外の優秀な溶触度特性との両者を有することが判明した。何故なら、たとえば食品工業で使用されるゲル化アルギネートのようなゲル化ポリマーは溶触性を欠如することが知られているからである。

発明の定義

したがって第1の観点において本発明は、

- (a) ゲル化ポリマー材料（ここに規定される）を含む1～30重量%のコーティングと；
- (b) ペルオキシ漂白剤、ブリーチ触媒および過酸素ブリーチ先駆体よりなる群から選択される99～70重量%のコア材料と

を含むことを特徴とする被包されたブリーチ粒子を提供する。

第2の観点において本発明は、表面活性材料とビルダー材料と本発明による被包されたブリーチ粒子とを含む漂白用洗剤組成物を提供し、前記組成物における粒子の濃度は好ましくは2～40重量%、より好ましくは2～30重量%の範囲である。

発明の詳細な説明

コーティング

本発明の被包されたブリーチ粒子のコーティングに含有されるゲル化ポリマーは、分子構造が部分的または完全に架橋されることにより架橋程度を正確に調節しうるポリマーとして規定される。このポリマーは一般に寒天、アルギネート、カラギーナン、カゼイン、グラナガム、ゼラチン、ペクチン、乳漿蛋白質、卵蛋白質ゲルおよびその組合せよりなる群から選択しうる。ポリマーは好ましくはアルギネートである。

ゲル化ポリマーはコーティング中に好ましくは20～100重量%、より好ましくは50～100重量%のレベルにて存在し、他のコーティング成分はそれ自体公知の通常の被覆材料である。貯蔵安定性および溶触度特性の観点で好適結果を得るには、ゲル化ポリマーの少なくとも10重量%を好ましくはアルカリ土類金属イオンと架橋させる。より好ましくは、ゲル化ポリマーの少なくとも30重量%をこのように架橋させる。カルシウムイオンが架橋用アルカリ土類金属イオンとして使用するのに好適である。アルギネートポリマー材料については、ゲル化をもたらす架橋の現象は次のように理触することができる。Ca²⁺イオンはアルギン酸の塩を結合することが知られている。アルギン酸ポリマーはマンニuron酸およびグルロン酸の各セグメントで構成される。ゲル形成能力は主としてアルギン酸ポリマーにおけるグルロン酸セグメントの配列に関連すると思われる。アルギン酸のナトリウム塩におけるNa⁺イオンはそれ自身と二価カルシウムイオンとの置換を可能にし、異なるポリマーセグメントを結合すると共に上記配列を得るのに必要な架橋を形成する。ポリマーセグメントの前記結合が生ずる程度は、架橋した試料におけるCa²⁺イオンとNa⁺イオンとの比を測定して推定することができる。これに基づき、アルギネート材料の架橋程度(x)は次のように規定される：

$$x = \frac{2 \text{ Ca}^{2+}}{2 \text{ Ca}^{2+} + \text{Na}^{+}}$$

架橋程度の処理は、本発明による被包粒子の性質を調節するための有力な手段を与えることが判明した。

望ましくはコーティングは合一性かつ均一である。洗剤粉末にて使用する場合、被包された本発明による粒子は一般に200～2500 μm、好ましくは500～1500 μmの平均粒子寸法を有する。洗剤液体組成物にて使用する場合、本発明の被包粒子は一般に10～200 μmの平均粒子寸法を有する。これら粒子の平均粒子寸法は、これらが充分処方された組成物中に存在する際に凝集が回避されるようにすることが重要である。本発明に

10

20

30

40

50

よる被包粒子のコーティングは好ましくは最終粒子（すなわち、コア＋コーティング）の 1 ～ 20 重量％、より好ましくは 1 ～ 10 重量％を占める。

コア材料

本発明による粒子の固体コアは好ましくはこの粒子の 70 ～ 99 重量％、より好ましくは 90 ～ 80 重量％を占める。コア材料は過酸素ブリーチ化合物、ブリーチ触媒およびブリーチ先駆体よりなる群から選択される。これら全てのコア材料は水性もしくは湿潤環境にて不安定であり、コーティングなしには活性を喪失する。

或る種類のコア材料は、その寸法および形状に関し好適な物理的特性に合致する形態にて市販入手することができる。好適形状は球状またはできるだけこの形状に近いものである。本発明の被包粒子に好適に使用しうる他の活性コア材料の多くは、これら好適特性を持って市販入手しえない。この場合は、活性コア成分と凝集剤とよりなる複合コア粒子を作成するのが有利である。凝集剤は活性コア材料に対し安定かつ不活性とせねばならない。必要に応じ、凝集剤と同じ性質を有する不活性物質を凝集コア粒子に添加することもできる。

漂白剤

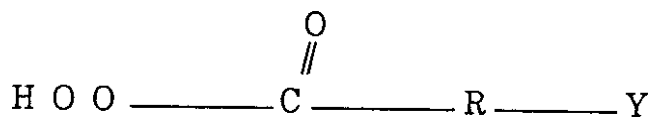
ペルオキシ漂白剤

ペルオキシ漂白剤を本発明の粒子につきコア材料として効果的に使用することができる。本発明の意味において、これら漂白剤は好ましくは水溶液中で過酸素化水素を発生しうる化合物である。過酸化水素供給源は当業界で周知されている。これらはアルカリ金属過酸化化物、有機過酸化化物（たとえば過酸化尿素）並びに無機過塩、たとえばアルカリ金属過硼酸塩、過炭酸塩、過磷酸塩、過珪酸塩および過流酸塩を包含する。これら化合物の 2 種もしくはそれ以上の混合物も適している。

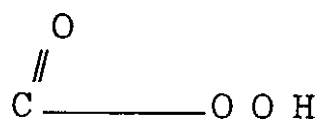
過硼酸ナトリウム四水塩、特に過硼酸ナトリウム一水塩が特に好適である。過硼酸ナトリウム一水塩は、その高い活性酸素含有量のため好適である。過炭酸ナトリウムも環境上の理由から好適である。

アルキルヒドロキシ過酸化化物が他の種類の適するペルオキシ漂白剤である。これら物質の例はクメンヒドロペルオキシドおよびｔ-ブチルヒドロペルオキシドを包含する。

有機ペルオキシ酸が、ブリーチコアとして使用しうる他の種類のペルオキシ漂白剤である。この種の物質は一般に一般式



[式中、R は 1 ～ 約 20 個の炭素原子を有し、必要に応じ内部アミド架橋を有するアルキレンもしくは置換アルキレン基；またはフェニレンもしくは置換フェニレン基であり；Y は水素、ハロゲン、アルキル、アリール、イミドー芳香族もしくは非芳香族基、COOH もしくは



基または第四アンモニウム基である]

を有する。

ここで有用な典型的モノペルオキシ酸はアルキルペルオキシ酸およびアリールペルオキシ酸を包含し、たとえば：

(i) ペルオキシ安息香酸および環置換ペルオキシ安息香酸、たとえばペルオキシ- α -ナフトエ酸；

(i i) 脂肪族、置換脂肪族およびアリールアルキルモノペルオキシ酸、たとえばペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸および N, N-フタロイルアミノペルオキシカプロン酸 (PAP) ；および

(i i i) 6-オクチルアミノ-6-オキソ-ペルオキシヘキサン酸である。

ここで有用な典型的ジペルオキシ酸はたとえば次のものを包含する：

(i v) 1, 12-ジペルオキシドデカンジオン酸 (DPDA) ；

(v) 1, 9-ジペルオキシアゼライン酸；

(v i) ジペルオキシブラシル酸；ジペルオキシセバシン酸およびジペルオキシイソフタル酸；

(v i i) 2-デシルジペルオキシブタン-1, 4-ジオチン酸；

(v i i i) 4, 4'-スルホニルビスペルオキシ安息香酸；および

(i x) N, N'-テレフタロイル-6-アミノペルオキシカプロン酸 (TPCAP) 。

無機ペルオキシ酸化合物も本発明の粒子につきコアとして適している。これら物質の例はモノペルサルフェートの塩類、たとえばモノ過硫酸カリウム (MPS) である。これらペルオキシ化合物は全て単独で或いはペルオキシ酸ブリーチ先駆体および／または遷移金属を含有しない有機ブリーチ触媒と組合せて用いることができる。

ブリーチ触媒

ブリーチ触媒も本発明のコア材料として適している。この種の適する触媒はUS-A-4, 711, 7498号に記載されたマンガン (II) 塩化合物を包含する。他の適する触媒 (たとえばスルホンイミン化合物) はバタール等に係るUS-A-5, 041, 232号に記載されている。これら触媒は他の適合成分と混合し或いはこれに吸着させることができる。本発明の被包されたブリーチ触媒を含有する生成組成物は、さらにその作用を触媒すべき漂白剤をも含有することができる。さらに、この種の漂白剤も必要に応じ本発明により被包することができる

過酸素ブリーチ先駆体

好ましくは粒子状における過酸先駆体も本発明による粒子のコアとして適している。過酸先駆体は、漂白溶液にて無機過酸素源からの過酸化水素と反応して有機ペルオキシ酸を生成する化合物である。これらはさらに加水分触にも感受性であって、一般に水性クリーニング組成物中に直接処方することができる。本発明により被包される過酸先駆体は、必要に応じ同じく本発明により被包しうる過酸化水素の供給源と一緒に生成物中に混入しうる。

ペルオキシブリーチ化合物のための過酸先駆体は英国特許第836, 988号；第855, 735号；第907, 356号；第907, 358号；第907, 950号；第1, 003, 310号および第1, 246, 339号；US-A-3, 332, 882号およびUS-A-4, 128, 494号；並びにカナダ特許844, 481号を包含する刊行物に充分記載されている。

先駆体の典型例はポリアル化アルキレンジアミン、たとえばN, N, N', N'-テトラアセチルエチレンジアミン (TAED) およびN, N, N', N'-テトラアセチルメチレンジアミン (TAMD) ；アシル化グリコルリル、たとえばテトラアセチルグリコルリル (TAGU) ；トリアセチルシアヌレート、ナトリウムスルホフェニルエチル炭酸エステル、ナトリウムアセチルオキシベンゼンスルホネート (SABS) 、ナトリウムノナイルオキシベンゼンスルホネート (SNOB S) およびコリンスルホンフェニルカーボネートである。ペルオキシ安息香酸先駆体は、たとえばGB-A-836988号から当業界にて公知である。その例はフェニルベンゾエート；フェニルp-ニトロベンゾエート；o-ニトロフェニルベンゾエート；o-カルボキシフェニルベンゾエート；p-プロモフェニルベンゾエート；ナトリウムもしくはカリウムベンゾイルオキシベンゼンスルホネート；および無水安息香酸である。

本発明による粒子に使用するのに好適な過酸素ブリーチ先駆体はナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート (SBOBS) ；N, N, N', N'-テトラアセチルエチレンジアミン (TAED) ；ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホネート；ナトリウム-4-メチル-3-ベンゾイルオキシベンゾエート；2-(N, N, N-トリメチルアンモニウム) エチルナトリウム-4-スルホンフェニルカーボネートクロライド (SPCC) ；トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンス

10

20

30

40

50

ルホネート；ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート（SNOBS）；ナトリウム 3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート（STHOB S）；および置換陽イオン性ニトリルである。T A E Dが最も好適なブリーチ先駆体である。

被覆粒子の製造方法

好ましくは本発明の方法は

- （i）ゲル化すべきポリマーとコア材料との両者を含有する水性懸濁物を噴霧し；
- （i i）得られた液滴をゲル化させ；
- （i i i）ゲル化した液滴を乾燥させて乾燥自由流動性粒子を形成させる

工程からなっている。得られる粒子の均質性および均一性に関し最良の結果を得るには、これら工程を望ましくは順次に中断なしに行う。

本発明の被覆粒子を製造する前記好適方法の第1工程としては、ゲル化すべきポリマーとコア材料との両者を含有する水性懸濁物を噴霧する。噴霧技術は当業者にて周知である。噴霧をゲル化すべきポリマーおよびコア材料の流動水性懸濁物に機械的障害を加えて行えば好適結果が得られる。特定例において、機械的障害は共振ノズルを用いて達成される。この技術は粒子寸法分布の緻密な制御という利点を与えると共に、この方法の規模拡大につき良好な能力を保持する。他の噴霧技術は、1-相ノズル、2-相ノズルおよび回転円盤を使用するものである。

ゲル化工程は、好ましくはアルカリ土類金属イオンを含有する浴にて或いは降下膜反応器にて行われる。乾燥工程は好ましくは流動床にて行われる。

表面活性物質

本発明による漂白性洗剤組成物は一般に表面活性物質を10～50重量%の量にて含有する。前記表面活性物質は天然産のもの、たとえば石鹼または陰イオン型、非イオン型、両性イオン型、双性イオン型、陽イオン型の活性物質およびその混合物から選択される合成物質とすることができる。多くの適する活性物質は市販されており、たとえば「表面活性剤および洗剤」、第IおよびII巻、シュワルツ、ペリーおよびバーチの刊行物に充分記載されている。

典型的な合成陰イオン型表面活性物質は一般に約8～約22個の炭素原子を有するアルキル基を持った有機サルフェートおよびスルホネートの水溶性アルカリ金属塩であり、ここでアルキルという用語は高級アリール基のアルキル部分を包含すべく使用される。適する合成陰イオン型洗剤化合物の例はナトリウムおよびアンモニウムアルキルサルフェート、特にたとえばタロウ油もしくはココナツ油から製造された高級（ $C_8 \sim C_{18}$ ）アルコールをサルフェート化して得られるもの；ナトリウムおよびアンモニウムアルキル（ $C_9 \sim C_{10}$ ）ベンゼンスルホネート、特にナトリウム線状第二アルキル（ $C_{10} \sim C_{15}$ ）ベンゼンスルホネート；ナトリウムアルキルグリセリルエーテルサルフェート、特にタロウ油もしくはココナツ油脂肪酸モノグリセリドサルフェートおよびスルホネートから得られる高級アルコールのエステル；高級（ $C_9 \sim C_{18}$ ）脂肪族アルコール酸化アルキレン（特に酸化エチレン）反応生成物の硫酸エステルのナトリウムおよびアンモニウム塩；たとえばイセチオン酸でエステル化されると共に水酸化ナトリウムで中和されたココナツ脂肪酸のような脂肪酸の反応生成物質；メチルタウリンの脂肪酸アミドのナトリウムおよびアンモニウム塩；たとえば α -オレフィン（ $C_8 \sim C_{20}$ ）を次亜硫酸ナトリウムと反応させて得られるものおよびパラフィンと SO_2 および C_{12} との反応により得られ、次いで塩基により加水分解してランダムスルホネートを生成させることにより得られるものなどのアルカンモノスルホネート；ナトリウムおよびアンモニウム（ $C_7 \sim C_{12}$ ）ジアルキルスルホスクシネート；並びにオレフィンスルホネート（この用語はオレフィン（特に $C_{10} \sim C_{20}$ α -オレフィン）を SO_3 と反応させ、次いで反応生成物を中和および加水分解して作成される物質を説明すべく使用される）である。好適な陰イオン型洗剤化合物はナトリウム（ $C_{10} \sim C_{15}$ ）アルキルベンゼンスルホネート、ナトリウム（ $C_{16} \sim C_{18}$ ）アルキルエーテルサルフェートである。

好ましくは陰イオン型表面活性化合物と一緒に使用しうる適する非イオン型表面活性化合

物の例は特に酸化アルキレン（一般に酸化エチレン）とアルキル（ $C_6 \sim C_{22}$ ）フェノールとの反応生成物、一般にに5～25 EO（すなわち1分子当たり5～25単位の酸化エチレン）；並びに脂肪族（ $C_8 \sim C_{18}$ ）第一もしくは第二線状もしくは分枝鎖アルコールと酸化エチレンとの縮合生成物（一般に2～30 EO）を包含する。他のいわゆる非イオン型表面活性物質はアルキルポリグリコシド、シュガーエステル、長鎖第三アミン酸化物、長鎖第三ホスフィン酸化物およびジアルキルスルホキシドを包含する。

両性イオン型もしくは双性イオン型表面活性化合物も本発明の組成物にて使用しうるが、これは一般にその比較的高い価格により望ましくない。任意の両性イオン型もしくは双性イオン型洗剤化合物を使用する場合、これはより一般的に使用される合成陰イオン型および非イオン型活性物質に対し組成物中に一般に少量で使用される。

本発明の漂白用洗剤組成物は好ましくは1～15重量%の陰イオン型表面活性剤と10～40重量%の非イオン型表面活性剤とを含む。

洗剤ビルダー

本発明の漂白用洗剤組成物は通常および好ましくはさらに洗剤ビルダーを約5～80重量%、好ましくは約10～60重量%の量にて含有する。

ビルダー材料は（1）カルシウム金属封鎖材、（2）沈澱材、（3）カルシウムイオン交換材、および（4）その混合物から選択することができる。

カルシウム金属封鎖ビルダー材料の例はアルカリ金属ポリリン酸塩、たとえばトリポリリン酸ナトリウム；ニトリロ三酢酸およびその水溶性塩；カルボキシメチルオキシコハク酸、エチレンジアミン四酢酸、オキシジコハク酸、メリチン酸、ベンゼンポリカルボン酸、クエン酸のアルカリ金属塩；並びにUS-A-4, 144, 226号およびUS-A-4, 146, 495号に開示されたポリアセタールカルボキシレートを含む。

沈澱用ビルダー材料の例はオルトリン酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムを含む。

カルシウムイオン交換ビルダー材料の例は各種の水不溶性かつ結晶質もしくは非晶質のアルミノシリケートを含むし、そのうちゼオライトが最もよく知られた代表例であり、たとえばゼオライトA、ゼオライトB（ゼオライトPとしても知られる）、ゼオライトC、ゼオライトX、ゼオライトYおよびEP-A-0, 384, 070号に記載された種類のゼオライトPが挙げられる。

特に本発明の組成物は任意の有機および無機ビルダー材料を含有しうるが、環境上の理由からリン酸塩ビルダーは好ましくは省略され或いは極めて少量でのみ使用される。本発明に使用しうる典型的ビルダーはたとえば炭酸ナトリウム、カルサイト／カーボネート、ニトリロ三酢酸のナトリウム塩、クエン酸ナトリウム、カルボキシメチルオキシマロネート、カルボキシメチルオキシスクシネートおよび水不溶性の結晶質もしくは非晶質アルミノシリケートビルダー材料であり、これらはそれぞれ主ビルダーとして単独で或いはコビルダーとしての少量の他のビルダーもしくはポリマーと混合して使用することができる。

組成物のpHが10までの下側アルカリ領域にある場合は、組成物は5重量%以下のカーボネートビルダー（炭酸ナトリウムとして現す）、より好ましくは2.5重量%以下～実質的にゼロまでの範囲で含有するのが好適である。

他の成分

上記した各成分の他に、本発明の漂白用洗剤組成物は任意の慣用添加物をこの種の材料が一般に布地洗濯洗剤組成物に使用される量にて含有することができる。これら添加物の例はたとえばカーボネートのような緩衝剤；たとえばアルカノールアミド、特にヤシ殻脂肪酸およびココナッツ脂肪酸から誘導されるモノエタノールアミドのような起泡促進剤；たとえばアルキルホスフェートおよびシリコンのような起泡抑制剤；たとえばナトリウムカルボキシメチルセルロースおよびアルキルもしくは置換アルキルセルロースエーテルのような再付着防止剤；たとえばホスホン酸誘導體（すなわちデクエスト（商標）型）のような安定化剤；布柔軟剤；たとえば硫酸ナトリウム、珪酸ナトリウムなどの無機塩およびアルカリ緩衝剤；並びに一般に極めて少量にて蛍光剤；香料；酵素、たとえばプロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、アミラーゼおよびオキシダーゼ；殺菌剤および着色料を包含する。

添加物のうち、たとえばEDTAおよびホスホン酸誘導体、たとえばエチレンジアミンテトラ（メチレンホスホネート）-EDTMP-のような遷移金属封鎖剤が特に重要である。何故なら、これらはたとえば酵素、蛍光剤、香料などの感受性成分の安定性を向上させるだけでなく、特に10より高いpH領域、殊にpH10.5もしくはそれ以上にテブリーチ性能を向上させるからである。

洗剤組成物にて多機能特性を有する極めて望ましい添加剤成分は1,000~2,000,000の分子量を有する0.1~約3重量%のポリマー物質であり、これはアクリル酸、マレイン酸またはその塩もしくは無水物のホモもしくはコポリマー、ビニルピロリドン、メチルーもしくはエチルービニルエーテル、並びに他の重合しうるビニルモノマーとすることができる。この種のポリマー物質の好適例はポリアクリル酸もしくはポリアクリレート；ポリマレイン酸／アクリル酸コポリマー；70：30アクリル酸／マレイン酸ヒドロキシエチルコポリマー；1：1スチレン／マレイン酸コポリマー；イソブチレン／マレイン酸およびジイソブチレン／マレイン酸コポリマー；メチルーおよびエチルービニルエーテル／マレイン酸コポリマー；エチレン／マレイン酸コポリマー；ポリビニルピロリドン；並びにビニルピロリドン／マレイン酸コポリマーである。

本発明の漂白用洗剤組成物は任意適する形態、たとえば粉末化もしくは粒状化された液状もしくはペースト状のような任意適する形態で処方することができる。自由流動性粒子として（すなわち粉末化もしくは粒状化された形態として）処方する場合、漂白用洗剤組成物は洗剤組成物の製造に用いられる任意慣用技術により（たとえばスラリー作成に続く噴霧乾燥により）洗剤ベース粉末を形成させ、これに熱感受性成分および必要に応じ他の所望成分を乾燥物質として添加することにより製造することができる。すなわち、本発明の粒子を添加する洗剤ベース粉末組成物はそれ自身で各種の方法にて、たとえばいわゆる部分一部分処理、非タワールート処理、乾燥混合、凝集、粒状化、押出し、圧縮および緻密化過程などで作成することができ、この種の方法は当業者に周知されており、本発明の実質的部分を構成しない。

以下、限定はしないが実施例により本発明をさらに充分説明する。ここで示す部数および%は全て特記しない限り重量による。

実施例において以下の記号を使用する：

マニュゲル DM : 種々異なる等級のアルギン酸ナトリウム、ケルコ・インターナショナル社（メルク社の部門）；

マニュゲル DH : (同上)

マニュゲル GMB : (同上)

プロトナール SF120M : アルギン酸ナトリウム、プロノバ・ロノバ・バイオポリマース社；

Na-PAS : 第一アルキルサルフェートのナトリウム塩；

ノニオン7EO : 非イオン型表面活性剤；

平均して1分子当たり7個の酸化エチレン基を有するC₁₂~C₁₄エトキシル化アルコール、ICI社；

ノニオン3EO : 非イオン型表面活性剤；

エチレン基を有するC₁₂~C₁₄エトキシル化アルコール、ICI社；

石鹼 : ステアリン酸のナトリウム塩；

ゼオライトA 24 : 結晶質アルミノ珪酸ナトリウム、クロスフィールド社；

マクサカールCX 600K : 酵素顆粒、ゼネンコール社；

デクエスト2047 : ホスホン酸誘導体；

被覆過炭酸塩 : 硼素被覆ペルカーボネート、インテロックス社。

実施例1および2、並びに比較例A

TAEDアルギネート顆粒を次の手順により作成した。

900mLのアルギネートの1%溶液を脱塩水にて作成した。使用したアルギン酸ナトリウム（商品名マニュゲルDMを有する）をケルコ・インターナショナル社から入手した。

乾燥マニュゲルDMにおけるナトリウムおよびカルシウムのレベルは、それぞれ7.33

重量%および0.137重量%であるとX線蛍光測定により決定された。アルギネート溶液を極高剪断ミキサ（ウルトラ・ツラックス）を用いる強力混合および所望レベルのアルギネートの緩徐な導入により作成した。

次いでT A E D（ヘキスト社）を作成されたアルギネート溶液に導入しながら混合操作を続けた。2種のレベルのT A E D分散物を作成した：それぞれ900 mLのアルギネート溶液における171 g T A E Dおよび36 g T A E D。このT A E Dは90 μ mの平均粒子寸法を有し、その活性は97%であった（容量滴定により測定）。

このようにして作成されたT A E D分散物（スラリーとも呼ばれる）を、加圧容器を介し2-相ノズルに供給した。低い過剰圧力を加えて流動を容易化させた。2-相ノズルは1.0 mmの内径を有した。空気の導入量を調整して、所望粒子寸法の液滴を生成させた。このように噴霧された液滴を、1.5 Lの容量を有するカルシウム浴に供給した。塩化カルシウム塩を用いて0.1 M Ca^{2+} 溶液を作成した。20分間の架橋時間を与えた後、形成された湿潤ゲル化粒子を濾過により除去した。これら粒子を次いで流動床にて70℃で15分間乾燥させ、最後に篩分けて所望の粒子寸法分布を得た。

さらに、比較の理由から粒状化T A E D粒子を含有するサルフェートの比較試料をそれ自体公知の方法により作成した。

用いた処理条件および得られた粒子組成を第1表に示す。

第 1 表

<u>実施例 N o .</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>A</u>	
<u>スラリー組成 (%)</u>				
水	83.2	95.2		
マニユゲル D M	0.8	1.0		10
T A E D	16.0	3.8		
カルシウム浴	0.1M	0.1M		
<u>乾燥ゲル化粒子組成 (%)</u>				
T A E D	88.3	68.3	80.0	20
ナトリウム	0.65	0.25		
カルシウム	0.93	2.18		
アルギネート	5	15		
サルフェート			10.0	30
他の充填剤／結合剤	5.14	14.27	7.0	
少量成分／水			3.0	

実施例 3 および 4

これら実施例においては、2種の溶触性試験を以下の微粒子洗剤ベース組成物を用いて行った：

(重量 %)

N a - P A S	12.68	
ノニオン 7 E O	8.21	
ノニオン 3 E O	5.47	
石 鹼	2.14	10
ゼオライト A 24 (無水)	44.54	
N a サイトレート	5.89	
軽質ソーダ灰	3.19	
消泡剤顆粒	5.55	20
N a ビカーボネート	1.38	
マクサカル C X 600K 2019 GU/mg	2.08	

水分、微量成分

8.88

溶触性試験を、40℃の一定温度に保たれた1Lの脱塩水浴にて行った。第1の試験においては、上記洗剤ベース組成物を実施例1で作成された被覆T A E D粒子の710～1000μm篩フラクションと一緒に用いた。第2の試験は、アルギネート被覆T A E D粒子の溶触度に対する前記洗剤ベース組成物の作用を示すべく、洗剤ベース組成物の存在なしに行った。この第2試験においては、実施例1で作成した被覆T A E D粒子の同じ篩フラクションを使用した。

30

第2表に示した組成を有する洗濯水溶液を作成し、示した時間後に洗濯水溶液から25mL部分を抜取って標準過酸容量滴定によりT A E Dレベルを測定することにより、T A E D放出を測定した。T A E D溶触特性に関する結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例 No.	3	4	
洗濯溶液の組成	(g/l)	(g/l)	
洗剤ベース組成物	7.45	-	
被覆ペルカーボネート	2.05	2.00	10
T A E D 粒子 (7 1 0 ~ 1 0 0 0 μ m)	0.5	0.5	
デクエスト 2 0 4 7	0.03	0.1	
<u>T A E D 放出 (g / L)</u>			
以下の時間後 (m i n)			
5	0.151	0.169	20
1 0	0.392	0.278	
1 5	0.422	0.351	
2 0	0.451	0.408	
2 5	0.417	0.404	
3 0	0.422	0.406	30

かくして、標準洗剤処方物の存在下で本発明の被覆 T A E D 粒子は好適な溶触度を有し、さらにこの種の洗剤処方物の不存在下では T A E D - アルギネート粒子が若干遅く溶触することが明かに示される。

実施例 5 ~ 7 および比較例 B

実施例 3 の洗剤ベース組成物を各種の T A E D - アルギネート粒子およびペルカーボネートと混合すると共に得られた混合物を 4 週間にわたり 37℃ および湿度 70% のクライメート (c l i m a t e) セルに貯蔵することにより安定化試験を行った。

実施例 5 の混合物は、実施例 1 で作成されたアルギネート被覆 T A E D 粒子の 710 ~ 1400 μ m 篩フラクションを含有した。

実施例 6 および 7 の混合物は、実施例 2 で作成されたアルギネート被覆 T A E D 粒子の 500 ~ 710 μ m 篩フラクションおよび 710 ~ 1400 μ m 篩フラクションをそれぞれ含有した。比較例 B の混合物は、例 A にて作成されたサルフェート含有 T A E D 粒子の 710 ~ 1400 μ m 篩フラクションを含有した。

安定化試験につき作成した組成物および安定性結果 (すなわち組成物における T A E D の重量% における測定レベルとしての、上記貯蔵時間後の T A E D 活性) を第 3 表に示す。

第 3 表

実施例 No.	5	6	7	B	
<u>試料組成 (g)</u>					
洗剤ベース処方物	14.5	14.5	14.5	14.5	
被覆ペルカーボネート	4.1	4.1	4.1	4.1	10
TAED 粒子、710～1400 (実施例 1)	1.3				
TAED 粒子、500～710 (実施例 2)		1.3			
TAED 粒子、710～1400 (実施例 2)			1.3		
TAED 粒子、710～1400 (例 A)				1.3	
デクエスト 2047	0.08	0.08	0.08	0.08	20
<u>TAED 活性 (% TAED)</u>					
次の貯蔵期間 (週) 後					
0	5.3	4.1	3.7	4.8	
1	5.3	4.0	3.7	4.1	
2	4.8	3.6	3.5	2.8	30
3	4.5	3.3	3.2	2.6	
4	4.2	3.0	3.0	2.3	

アルギネート被覆 TAED 粒子は標準微粒子洗剤組成物における顕著な安定性を有することを明かに認めることができる。さらに 2 種の顕著な観察を行うことができる。

(i) 極めて高レベルの TAED 充填が可能である。実施例 1 による 88% TAED 粒子は、例 A の 80% 比較粒子よりも高い安定性を有することが観察された。これは実施例 5 の安定性結果を例 B の結果と比較して上表 3 から得ることができる。

(ii) 実施例 6 の安定性結果を例 B の結果と比較すれば、本発明による一層小さい粒子寸法は従来技術の大きい粒子よりも顕著に良好な安定性を示すことが認められる。

実施例 8～11

これら実施例は、数種の異なる等級のアルギネート材料をこれら粒子のためのコーティングとして使用すれば、TAED 粒子の優秀な貯蔵安定性が得られることを示す。4 種の異なるアルギネート被覆 TAED 粒子をこのシリーズにて試験し、これら TAED 粒子を作成すべく使用したスラリーの組成を第 4 表に示す。

第 4 表

<u>実施例 N o .</u>	8	9	10	11
<u>スラリー組成 (%)</u>				
脱塩水	83.2	70.8	82.8	83.1
マニュゲル D M	0.9			
マニュゲル D H		1.45		
マニュゲル G M B			0.85	
プロトナール S F 1 2 0 M				0.85

T A E D 15.9 27.7 16.4 16.1

上記実施例 1 および 2 に記載した 2 相ノズルアセンブリを用いて、このスラリーを噴霧した。ノズルの内径は 1.0 mm とし、0.5 ~ 0.8 バールの過剰圧力を加えて噴霧を行った。架橋工程は 0.1 M C a C l 2 溶液にて行った。10 分間の架橋時間を用いた。形成された湿潤ゲル化粒子を濾過により除去し、次いで 70 °C にて 15 分間にわたり流動床で乾燥させた。500 ~ 710 μ m 篩フラクションを乾燥粒子から篩分けて、さらに試験した。得られた粒子における T A E D のレベルは 88 ~ 90 重量% の範囲であった。溶触性および貯蔵の各試験を、実施例 3 のベース組成物を被覆ペルカーボネートおよび得られた T A E D 粒子と一緒に用いて行った。次の全洗剤処方物をこれら試験に用いた（第 5 表参照）。

第 5 表

<u>実施例</u>	8	9	10	11	C
------------	---	---	----	----	---

全組成 (%)

洗剤ベース組成物	73	73	73	73	73
被覆ペルカーボネート	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5

T A E D 粒子 (500 ~ 710 μ m) 6.5 6.5 6.5 6.5 6.5

第 5 表は比較例 A の粒子と同等な組成を有するサルフェート含有 T A E D 粒子を含む比較組成物に関する比較例 C を示す（第 1 表参照）。

第 5 表に示した 10 g の全洗剤組成物を 40 °C の一定温度に保たれた洗濯水溶液を得るための 1 L の脱塩水浴に投入して、溶触度を試験した。前記溶液にて放出された T A E D のレベルを実施例 3 および 4 に示したように測定した。T A E D 溶触特性に関する結果を、全洗剤組成物中に最初に存在させた T A E D の比率として第 6 表に示す。

第 6 表実施例 N o .

8 9 10 11 C

T A E D 放出 (%)

次の時間 (m i n) 後

5	96.4	90.8	74.2	75.1	98.9
10	100.0	100.0	98.9	100.0	95.0
15	99.5	94.6	97.4	98.9	96.1
20	97.4	96.2	100.0	97.9	91.0

第 5 表に示した全組成物の貯蔵安定性は、20 g の前記組成物を孔付蓋を有するプラスチックカップに貯蔵すると共に 37℃ および 70% 湿度のクライメートセルに入れて測定した。定期的にカップを取出し、そこに含有される組成物を滴定して残留活性 T A E D レベルを測定した。安定性の結果（すなわち組成物中に最初に存在させた T A E D の比率として現す上記貯蔵時間後に残留する T A E D 活性）を第 7 表に示す。

第 7 表実施例 N o .

8 9 10 11 C

T A E D 活性 (%)

次の貯蔵期間 (週) 後

0	100	100	100	100	100
1	92.5	95.8	96.8	93.2	93.4
2	82.5	90.4	87.0	79.0	79
3	74.7	85	81.3	71.2	67.5
4	63.1	77	73.9	64.9	48.8

アルギネート被覆 T A E D 粒子は従来技術のサルフェート含有粒子よりも高い安定性を示すことが見られる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヒュプタ, アンシユ・エム
オランダ国、エヌ・エルー 3 1 3 3・アー・テー・フラールデインゲン、オリフィール・ファン・
ノールトラーン・1 2 0、ユニリーバー・リサーチ・フラールデインゲン・ラボラトリー
- (72)発明者 デ・ルエイテル, ヘンドリク
オランダ国、エヌ・エルー 3 1 3 3・アー・テー・フラールデインゲン、オリフィール・ファン・
ノールトラーン・1 2 0、ユニリーバー・リサーチ・フラールデインゲン・ラボラトリー
- (72)発明者 ストレイボス, アントニウス・ヘンリクス・イエー
オランダ国、エヌ・エルー 3 1 3 3・アー・テー・フラールデインゲン、オリフィール・ファン・
ノールトラーン・1 2 0、ユニリーバー・リサーチ・フラールデインゲン・ラボラトリー

審査官 坂井 哲也

- (56)参考文献 国際公開第 9 4 / 0 1 2 6 1 3 (WO, A 1)
特開平 0 2 - 0 3 5 9 3 5 (JP, A)
特開平 0 8 - 0 9 2 5 9 3 (JP, A)
特開平 0 6 - 2 4 7 8 4 3 (JP, A)
特開平 0 1 - 3 1 3 4 2 1 (JP, A)
特開平 0 6 - 0 7 9 1 6 5 (JP, A)
特開平 0 5 - 2 0 2 3 9 5 (JP, A)
特開昭 5 7 - 1 5 0 6 1 3 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C11D 1/00 ~ 19/00