

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-525256

(P2015-525256A)

(43) 公表日 平成27年9月3日 (2015. 9. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 17/06 (2006.01)	C 1 1 D 17/06	4 G 0 0 4
C 1 1 D 3/10 (2006.01)	C 1 1 D 3/10	4 H 0 0 3
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37	
C 1 1 D 1/22 (2006.01)	C 1 1 D 1/22	
C 1 1 D 1/29 (2006.01)	C 1 1 D 1/29	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-514244 (P2015-514244)	(71) 出願人	590005058
(86) (22) 出願日	平成25年5月30日 (2013. 5. 30)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ
(85) 翻訳文提出日	平成26年11月25日 (2014. 11. 25)		ンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/043202		アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
(87) 国際公開番号	W02013/181304		ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
(87) 国際公開日	平成25年12月5日 (2013. 12. 5)		ル ブラザ (番地なし)
(31) 優先権主張番号	12170473.8	(74) 代理人	100117787
(32) 優先日	平成24年6月1日 (2012. 6. 1)		弁理士 勝沼 宏仁
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100091982
(31) 優先権主張番号	13157899.9		弁理士 永井 浩之
(32) 優先日	平成25年3月5日 (2013. 3. 5)	(74) 代理人	100091487
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100107537
			弁理士 磯貝 克臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 噴霧乾燥洗剤粉末

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも40重量%のアニオン性洗浄界面活性剤と、15～40重量%の炭酸塩と、20重量%未満のサルフェートとを含み、かつ300 g / L ～ 450 g / L のバルク密度を有する噴霧乾燥粉末である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 40 重量 % のアニオン性洗浄界面活性剤と、15 ~ 40 重量 % の炭酸塩と、20 重量 % 未満のサルフェートとを含み、かつ 300 g / L ~ 450 g / L のバルク密度を有する噴霧乾燥粒子を少なくとも 5 重量 % 含む、顆粒洗剤組成物。

【請求項 2】

前記粒子が、350 μm ~ 500 μm、好ましくは 375 μm ~ 425 μm の平均粒径を有する、請求項 1 に記載の顆粒洗剤組成物。

【請求項 3】

前記粒子が、0 ~ 5 重量 % のポリマーを含む、請求項 1 又は 2 に記載の顆粒洗剤組成物

10

【請求項 4】

前記ポリマーが、ポリカルボキシレートホモポリマー又はポリカルボキシレートコポリマーから選択され、好ましくは、前記ポリマーが、ポリアクリレートホモポリマー又はアクリル酸 / マレイン酸コポリマーから選択される、請求項 3 に記載の顆粒洗剤組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーが、

(I)

(i) 50 ~ 98 重量 % 未満の、カルボキシル基を含む 1 つ以上のモノマーに由来する構造単位と、

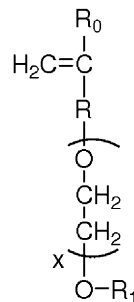
20

(i i) 1 ~ 49 重量 % 未満の、スルホネート部分を含む 1 つ以上のモノマーに由来する構造単位と、

(i i i) 1 ~ 49 重量 % の、下記式 (I) 及び (I I) :

【化 1】

式 (I) :

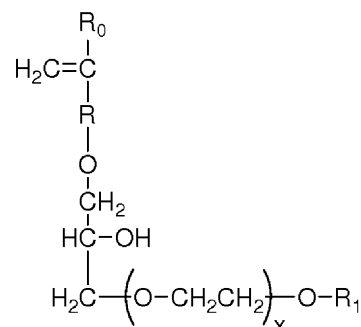


30

(式 (I) 中、 R_0 は、水素原子又は CH_3 基を表し、 R は、 CH_2 基、 CH_2CH_2 基又は単結合を表し、 X は、0 ~ 5 の数を表すが、但し、 R が単結合である場合、 X は 1 ~ 5 の数を表し、 R_1 は、水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 有機基である)、

【化 2】

式 (I I) :



40

(式 (I I) 中、 R_0 は、水素原子又は CH_3 基を表し、 R は、 CH_2 基、 CH_2CH_2

50

₂ 基又は単結合を表し、X は、0 ~ 5 の数を表し、R₁ は、水素原子又は C₁ ~ C₂₀ 有機基である)

によって表されるエーテル結合含有モノマーから選択される 1 種以上のモノマーに由来する構造単位と、

を含む、コポリマー、

(II) これらの任意の組み合わせ、

からなる群から選択される、請求項 3 に記載の顆粒洗剤組成物。

【請求項 6】

前記アニオン性洗浄界面活性剤が、直鎖状アルキルベンゼンスルホネート、アルキルエトキシサルフェート、又はこれらの混合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の顆粒洗剤組成物。

10

【請求項 7】

前記粒子が、水酸化ナトリウムを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の顆粒洗剤組成物。

【請求項 8】

前記粒子が、HEDP、増白剤、又はこれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の顆粒洗剤組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の噴霧乾燥粒子の製造方法であって、

a) アニオン性界面活性剤、炭酸塩、及び水、並びに存在する場合、ケイ酸塩、ポリマー、及びサルフェートを含む水性スラリーを調製する工程と、

20

b) スプレーノズルを通して前記水性スラリーを噴霧乾燥塔に噴霧する工程と、

c) 前記混合物を噴霧乾燥して、噴霧乾燥粒子を形成する工程と、

を含む、方法。

【請求項 10】

前記炭酸塩及び水、並びに存在する場合、ケイ酸塩、ポリマー、及びサルフェートを混合し、次いで、パイプに沿って前記スプレーノズルまでポンプ圧送し、前記水性スラリーが第 1 のスプレーノズルから噴霧される前に、前記アニオン性洗浄界面活性剤が前記パイプに注入される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

30

前記水性スラリーに添加される前記サルフェートが、10 マイクロメートル ~ 50 マイクロメートル、好ましくは 20 マイクロメートルから、又は 30 マイクロメートルから、好ましくは 45 マイクロメートルまで、又は更には 42 マイクロメートルまでの体積平均粒径を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、噴霧乾燥粒子及び前記粒子を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

消費者は、洗浄中の泡の発生と優れた洗浄力とを関連付ける。洗浄液に添加したとき、顆粒洗剤組成物は、アニオン性界面活性剤等の泡発生成分を洗浄液に溶解及び放出させる。多くの場合、手洗いの状況では、泡を発生させるために、消費者は、顆粒洗剤組成物の溶解速度を上昇させるために水を攪拌し、それによって泡を発生させる必要がある。消費者は、この溶解時間の遅さと洗浄性能が低いこととを関連付ける。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、洗浄液に添加したときに、泡の発生速度及び体積を改善する顆粒洗剤組成物が当該技術分野において必要とされている。消費者は、この「一瞬の泡」発生を、速や

50

かで有効な洗浄と関連付ける。

【0004】

本発明者らは、驚くべきことに、少なくとも40重量%のアニオン性洗浄界面活性剤と、15～40重量%の炭酸塩と、20重量%未満のサルフェートとを含み、かつ300g/L～450g/Lのバルク密度を有する噴霧乾燥粒子を少なくとも5重量%含む顆粒洗剤組成物が、この問題を克服することを見出した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1の態様は、少なくとも40重量%のアニオン性洗浄界面活性剤と、15～40重量%の炭酸塩と、20重量%未満のサルフェートとを含み、かつ300g/L～450g/Lのバルク密度を有する噴霧乾燥粒子を少なくとも5重量%含む顆粒洗剤組成物である。

10

【0006】

本発明の第2の態様は、第1の態様に係る噴霧乾燥粒子の製造方法である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

顆粒洗剤組成物

本発明の顆粒洗剤組成物は、少なくとも40重量%のアニオン性洗浄界面活性剤と、15～40重量%の炭酸塩と、20重量%未満のサルフェートとを含み、かつ300g/L～450g/Lのバルク密度を有する噴霧乾燥粒子を少なくとも5重量%含む。

20

【0008】

粒子は、顆粒洗剤組成物の20重量%～80重量%、又は50重量%～80重量%、又は更には60重量%～80重量%含まれてよい。あるいは、顆粒洗剤組成物は、20重量%～50重量%の粒子を含んでよい。あるいは、粒子は、顆粒洗剤組成物の少なくとも5重量%、又は更には7重量%、又は更には12重量%含まれてよい。あるいは、粒子は、顆粒洗剤組成物の5重量%～60重量%、又は更には7重量%～55重量%、又は更には10重量%～50重量%、又は更には12重量%～45重量%含まれてよい。

【0009】

顆粒洗剤組成物は、任意の洗剤用途、例えば、自動洗濯機による洗濯及び手洗いによる洗濯を含む洗濯、並びに更には漂白剤及び選択添加剤；硬質表面洗浄；食器洗浄、特に自動食器洗浄；カーペットの洗浄及びフレッシュニングに好適である。しかし、極めて好ましくは、噴霧乾燥洗剤粉末は、噴霧乾燥洗濯洗剤粉末である。

30

【0010】

顆粒洗剤組成物は、完全に配合された洗剤製品、例えば、完全に配合された洗濯洗剤製品であってもよく、あるいは、他の粒子と組み合わせられて、完全に配合された洗剤製品、例えば、完全に配合された洗濯洗剤製品を形成してもよい。噴霧乾燥粒子は、他の粒子、例えば、酵素粒子；香料マイクロカプセルの粒塊又は押出品等の香料粒子、及び香料封入物、例えば、デンプン封入香料アコード粒子；界面活性剤粒子、例えば、粒塊又は押出品を含む非イオン性洗浄界面活性剤粒子、粒塊又は押出品を含むアニオン性洗浄界面活性剤粒子、及び粒塊又は押出品を含むカチオン性洗浄界面活性剤粒子；汚れ放出ポリマー粒子、セルロース系ポリマー粒子を含むポリマー粒子；炭酸塩及び/又はケイ酸塩粒子を含む緩衝剤粒子、好ましくは、炭酸ナトリウム及びケイ酸ナトリウム共存粒子等の炭酸塩及びケイ酸塩を含む粒子、並びに粒子、並びに重炭酸ナトリウム；他の噴霧乾燥粒子；蛍光ホワイティング粒子；審美的粒子、例えば、着色されたヌードル又はニードル成形品（nodules or needles）、又はラメラ粒子；漂白粒子、例えば、過炭酸塩粒子、特に、炭酸塩及び/又はサルフェートでコーティングされた過炭酸塩、ケイ酸塩でコーティングされた過炭酸塩、ホウケイ酸塩でコーティングされた過炭酸塩、過ホウ酸ナトリウムでコーティングされた過炭酸塩等のコーティングされた過炭酸塩粒子；漂白触媒粒子、例えば、遷移金属触媒漂白粒子、及びイミン漂白促進粒子；予成形過酸化粒子；色調顔料粒子；並びにこれらの混合物等と組み合わせてもよい。

40

50

【 0 0 1 1 】

顆粒洗剤組成物は、低濃度のビルダーしか含まないか、又は更にはビルダーを本質的に含まないことが特に好ましい場合がある。「本質的に含まない」とは、典型的に、本明細書において「意図的に添加されたものを含まない」ことを意味する。好ましい実施形態では、顆粒洗剤組成物は、ビルダーを含まない。

【 0 0 1 2 】

顆粒洗剤組成物は、典型的に流動性であり、典型的に 0 N ~ 2 0 N、好ましくは 0 N ~ 1 5 N、より好ましくは 0 N ~ 1 0 N、最も好ましくは 0 N ~ 5 N のケーキ強度を有する。ケーキ強度を測定するための方法については、発明の詳細な説明において他の部分で詳細に記載する。

10

【 0 0 1 3 】

顆粒洗剤組成物は、典型的に、0 重量% ~ 7 重量%、好ましくは 0 . 5 重量% ~ 5 重量%、好ましくは 1 重量% ~ 2 重量% の水を含む。

【 0 0 1 4 】

噴霧乾燥粒子

噴霧乾燥粒子は、少なくとも 4 0 重量% のアニオン性洗浄界面活性剤と、1 5 ~ 4 0 重量% の炭酸塩と、2 0 重量% 未満のサルフェートとを含み、かつ 3 0 0 g / L ~ 4 5 0 g / L のバルク密度を有する。

【 0 0 1 5 】

噴霧乾燥粒子は、0 ~ 5 重量% のポリマー、又は 1 ~ 5 重量% のポリマー、又は更には 1 . 5 ~ 3 重量% のポリマーを含んでよい。理論に束縛されるものではないが、ポリマーの存在は、第 1 の粒子の「粘着性」を低下させる作用を有し得る。これは、噴霧乾燥粉末の流動性に対して効果を有する。粒子中のポリマーは、ポリカルボキシレートホモポリマー又はポリカルボキシレートコポリマーから選択されてよく、好ましくは、ポリマーは、ポリアクリレートホモポリマー又はアクリル酸 / マレイン酸コポリマーから選択される。好適なポリマーについては、以下により詳細に記載する。

20

【 0 0 1 6 】

粒子は、少なくとも 3 0 重量%、又は更には少なくとも 3 5 重量%、又は更には少なくとも 4 5 重量%、又は更には少なくとも 5 0 重量% のアニオン性洗浄界面活性剤を含んでよい。好適なアニオン性洗浄界面活性剤については、以下により詳細に記載する。アニオン性洗浄界面活性剤は、アルキルベンゼンサルフェート若しくはその塩、アルキルエトキシサルフェート、又はこれらの混合物であってよい。アニオン性洗浄界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩とアルキルエトキシサルフェートとの混合物であってよい。

30

【 0 0 1 7 】

粒子は、2 0 重量% 未満、又は更には 1 5 重量% 未満、又は更には 1 0 重量% 未満、又は更には 5 重量% 未満のサルフェートを含んでよい。サルフェートについては、以下により詳細に記載する。

【 0 0 1 8 】

粒子は、0 ~ 2 0 重量%、又は更には 1 ~ 2 0 重量%、又は更には 1 ~ 1 5 重量%、又は更には 1 ~ 1 0 重量% のケイ酸塩を含んでよい。

40

【 0 0 1 9 】

粒子は、水酸化ナトリウムを含んでよい。粒子は、0 . 5 重量% ~ 5 重量%、又は更には 1 重量% ~ 4 重量% の水酸化ナトリウムを含んでよい。

【 0 0 2 0 】

第 1 の粒子は、H E D P、増白剤、又はこれらの混合物を含んでよい。増白剤については、以下により詳細に記載する。

【 0 0 2 1 】

粒子は、3 5 0 ~ 5 0 0 μ m、好ましくは 3 7 5 ~ 4 2 5 μ m の平均粒径を有してよい。

50

【 0 0 2 2 】

理論に束縛されるものではないが、粒子中の特定の高濃度のアニオン性洗浄界面活性剤は、泡の発生速度を改善すると考えられる。その理由は、この濃度では、粒子が洗浄液に溶解したとき、より低濃度のアニオン性界面活性剤を含む粒子よりも、単位時間当たりに洗浄液中に放出される泡発生アニオン性洗浄界面活性剤が多いためである。

【 0 0 2 3 】

更に、本発明の特定のバルク密度を有する粒子は、洗浄液中に浮遊する傾向があるので、より速やかに溶解する傾向がある。凝集等の他の手段によって製造される粒子とは異なり、噴霧乾燥粒子は、より低いバルク密度を有する傾向がある。より重い粒子は、洗浄液中で沈降する傾向があるので、それほど速やかには溶解しない。

10

【 0 0 2 4 】

したがって、上述の問題を克服するのは、低バルク密度と高濃度のアニオン性界面活性剤との組み合わせである。

【 0 0 2 5 】

サルフェート

サルフェートは、任意の好適なサルフェートであってよい。

【 0 0 2 6 】

ポリマー

ポリマーは、任意の好適なポリマーであってよい。アニオン性洗浄界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸若しくはその塩、アルキルエトキシルサルフェート、又はこれらの混合物であってよい。好ましくは、アニオン性洗浄界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩とアルキルエトキシルサルフェートとの混合物である。

20

【 0 0 2 7 】

好適なポリマーとしては、カルボキシレートポリマー（例えば、ポリアクリレート）、及びアクリレート/マレエートコポリマー、及び他の官能化ポリマー（例えば、スチレンアクリレート）が挙げられる。好ましくは、カルボキシレートポリマーは、平均分子量が約 2,000 ~ 約 100,000 であり、アクリレートセグメントのマレエートセグメントに対する比が約 30 : 1 ~ 約 1 : 1 であるアクリレート/マレエートコポリマーである。

【 0 0 2 8 】

1つの好適なポリマーは、両親媒性グラフトポリマー（AGP）である。好適なAGPは、数平均分子量約 2,000 ~ 約 100,000 のポリアルキレンオキシドを、部分的に鹸化できる酢酸ビニルでグラフト化することにより得られ、ポリアルキレンオキシドの酢酸ビニルに対する重量比は、約 1 : 0.2 ~ 約 1 : 10 である。酢酸ビニルは、例えば、15%以下の程度まで鹸化できる。ポリアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/又はブチレンオキシド単位を含んでよい。特定の実施形態では、エチレンオキシドを含む。

30

【 0 0 2 9 】

幾つかの実施形態では、ポリアルキレンオキシドは、約 4,000 ~ 約 50,000 の数平均分子量を有し、ポリアルキレンオキシドの酢酸ビニルに対する重量比は、約 1 : 0.5 ~ 約 1 : 6 である。分子量 6,000 のポリエチレンオキシド（136 エチレンオキシド単位に等しい）をベースとするこの定義に含まれる物質は、ポリエチレンオキシド 1 重量部当たり約 3 重量部の酢酸ビニル単位を含有し、それ自体の分子量が約 24,000 であるもので、BASF から Sokalan HP 22 として市販されている。

40

【 0 0 3 0 】

好適なAGPは、約 0 重量% ~ 約 5 重量%、好ましくは約 0 重量% ~ 約 4 重量%、又は約 0.5 重量% ~ 約 2 重量%で洗剤組成物中に存在してよい。幾つかの実施形態では、AGPは約 1.5 重量%超存在する。AGPは、カチオン性コアセルベート化ポリマーの存在下においても、優れた疎水性汚れの懸濁をもたらすことが判明している。

【 0 0 3 1 】

50

好ましい A G P は、グラフト基部としての水溶性ポリアルキレンオキシド、及びビニルエステル成分の重合により形成される側鎖をベースとする。これらポリマーは、50 アルキレンオキシド単位当たり平均 1 以下のグラフト部位、及び約 3000 ~ 約 100,000 の平均モル質量 (Mw) を有する。

【0032】

別の好適なポリマーは、ポリエチレンオキシド、好ましくは置換又は非置換のものである。

【0033】

別の好適なポリマーは、セルロース系ポリマーであり、好ましくは、アルキルセルロース、アルキルアルコキシアルキルセルロース、カルボキシルアルキルセルロース、アルキルカルボキシルアルキルから選択され、より好ましくはブロック性の CMC を含むカルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルカルボキシメチルセルロース、及びこれらの混合物から選択される。

10

【0034】

他の好適なポリマーは、汚れ放出ポリマーである。好適なポリマーとしては、ポリエステル汚れ放出ポリマーが挙げられる。他の好適なポリマーとしては、テレフタレートポリマー、ポリウレタン、及びこれらの混合物が挙げられる。汚れ放出ポリマー、例えばテレフタレート及びポリウレタンポリマーは、例えば泡立ち等の更なる効果を付与するために疎水変性してもよい。

20

【0035】

他の好適なポリマーとしては、ポリアミン、好ましくはポリエチレンジアミンポリマーが挙げられ、好ましくはエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシド官能化ブロックを有する。

【0036】

他の好適なポリマーとしては、合成アミノ含有両性 / 及び / 又は双極性イオンポリマー、例えばヘキサメチレンジアミン由来のもの等が挙げられる。

【0037】

別の好適なポリマーは、上に詳述されている A G P 等、界面活性剤によって共ミセル化 (co-micellized) され得るポリマーである。

30

【0038】

他の好適なポリマーとしては、アミノ官能化シリコーンを含むシリコーンが挙げられる。

【0039】

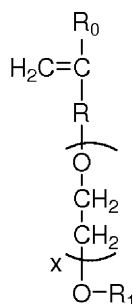
好適なポリマーは、粘土と、以下を含むコポリマーである汚れ除去 / 再付着防止剤とを含んでよい：

(i) カルボキシル基を含む 1 つ以上のモノマーから誘導される 50 ~ 98 重量 % 未満の構造単位；(ii) スルホネート部分を含む 1 つ以上のモノマーから誘導される 1 ~ 49 重量 % 未満の構造単位；並びに (iii) 式 (I) 及び (II) により表されるエーテル結合含有モノマーから選択される 1 種以上のモノマーから誘導される 1 ~ 49 重量 % の構造単位；

40

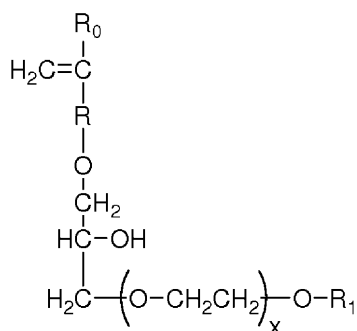
【0040】

式 (I) :



(式(I)中、 R_0 は、水素原子又は CH_3 基を表し、 R は、 CH_2 基、 CH_2CH_2 基又は単結合を表し、 X は、0～5の数を表すが、但し、 R が単結合である場合、 X は1～5の数を表し、 R_1 は、水素原子又は $C_{1\sim 20}$ 有機基である)、

式 (I I) :



(式(II)中、 R_0 は、水素原子又は CH_3 基を表し、 R は、 CH_2 基、 CH_2CH 基又は単結合を表し、 X は、0～5の数を表し、 R_1 は、水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 有機基である)。

他の好適なポリマーとしては、多糖ポリマー、例えば、セルロース、デンプン、リグニン、ヘミセルロース、及びこれらの混合物が挙げられる。

他の好適なポリマーとしては、カチオン性ポリマー、例えば付着助剤ポリマー、例えばカチオン変性セルロース、例えばカチオン性ヒドロキシエチレンセルロース、カチオン性グアーガム、カチオン性デンプン、カチオン性アクリルアミド、及びこれらの混合物が挙げられる。

上記ポリマーの任意の混合物を本明細書で使用してよい。

アニオン性洗滌界面活性剤

好適なアニオン性洗淨界面活性剤としては、サルフェート及びスルホネート洗淨界面活性剤が挙げられる。

好ましいスルホネート洗浄界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホネート、好ましくはC₁₀～₁₃アルキルベンゼンスルホネートが挙げられる。好適なアルキルベンゼンスルホネート(LAS)は、市販の直鎖アルキルベンゼン(LAB)をスルホン化することによって得ることができ、好ましくはそのようにして得られ、好適なLABとしては、Sasolから商品名Isoschem(登録商標)として供給されているもの、又はP

50

e t r e s a から商品名 P e t r e l a b (登録商標)として供給されているもの等の低級 2 - フェニル L A B が挙げられ、他の好適な L A B としては、S a s o l から商品名 H y b l e n e (登録商標)として供給されているもの等の高級 2 - フェニル L A B が挙げられる。好適なアニオン性洗浄界面活性剤は、D E T A L 触媒方法によって得られるアルキルベンゼンスルホネートであるが、H F 等の他の合成経路が好適な場合もある。

【0047】

好ましいサルフェート洗浄界面活性剤としては、アルキルサルフェート、好ましくは C_{8-18} アルキルサルフェート、又は主に C_{12} アルキルサルフェートが挙げられる。

【0048】

別の好ましいサルフェート洗浄界面活性剤は、アルキルアルコキシル化サルフェート、好ましくはアルキルエトキシルサルフェート、好ましくは C_{8-18} アルキルアルコキシル化サルフェート、好ましくは C_{8-18} アルキルエトキシルサルフェートであり、好ましくはアルキルアルコキシル化サルフェートは、0.5 ~ 20、好ましくは 0.5 ~ 10 の平均アルコキシル化度を有し、好ましくはアルキルアルコキシル化サルフェートは、0.5 ~ 10、好ましくは 0.5 ~ 7、より好ましくは 0.5 ~ 5、最も好ましくは 0.5 ~ 3 の平均エトキシル化度を有する C_{8-18} アルキルエトキシルサルフェートである。

10

【0049】

アルキルサルフェート、アルキルアルコキシル化サルフェート及びアルキルベンゼンスルホネートは、直鎖状であっても分枝状であってもよく、置換であっても非置換であってもよい。

20

【0050】

増白剤

好適な増白剤は、増白剤 15 等のスチルベンである。他の好適な増白剤は、疎水性増白剤、及び増白剤 49 である。増白剤は、3 ~ 30 マイクロメートル、又は 3 マイクロメートル ~ 20 マイクロメートル、又は 3 ~ 10 マイクロメートルの範囲内の重量平均粒径を有する、微粉化粒子形態であってよい。増白剤は、 - 又は - 結晶形態であってよい。

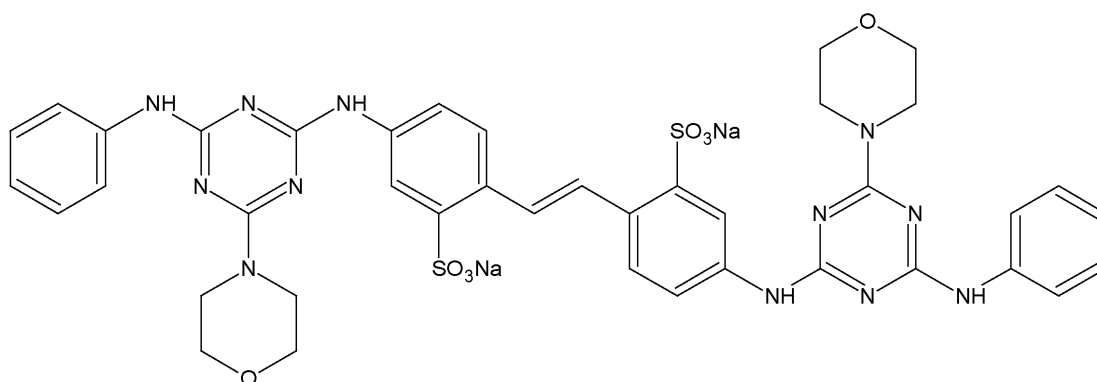
【0051】

顆粒洗剤組成物は、好ましくは、以下の構造を有する - 結晶質形態の C . I . 蛍光増白剤 260 を含む。

【0052】

30

【化3】



40

【0053】

C . I . 蛍光増白剤 260 は、好ましくは、大部分が - 結晶質形態である。大部分が - 結晶質形態であるとは、好ましくは少なくとも 50 重量%、又は少なくとも 75 重量%、又は更には少なくとも 90 重量%、又は少なくとも 99 重量%、又は更には実質的に全ての C . I . 蛍光増白剤 260 が - 結晶質形態であることを意味する。

【0054】

増白剤は、典型的に、3 ~ 30 μm 、好ましくは 3 μm ~ 20 μm 、最も好ましくは 3 ~ 10 μm の重量平均一次粒径を有する微粉化粒子形態である。

【0055】

50

洗剤組成物は、 - 結晶質形態の C . I . 蛍光増白剤 2 6 0 を含んでもよく、好ましくは、(i) - 結晶質形態の C . I . 蛍光増白剤 2 6 0 の (i i) - 結晶質形態の C . I . 蛍光増白剤 2 6 0 に対する重量比は、少なくとも 0 . 1、好ましくは少なくとも 0 . 6 であり得る。

【 0 0 5 6 】

B E 6 8 0 8 4 7 は、 - 結晶質形態の C . I . 蛍光増白剤 2 6 0 の製造方法に関する。

【 0 0 5 7 】

ゼオライトビルダー

好適なゼオライトビルダーとしては、ゼオライト A、ゼオライト P、及びゼオライト M A P が挙げられる。特に好適なのは、ゼオライト 4 A である。

【 0 0 5 8 】

リン酸塩ビルダー

典型的なリン酸塩ビルダーは、トリポリリン酸ナトリウムである。

【 0 0 5 9 】

ケイ酸塩

好適なケイ酸塩は、ケイ酸ナトリウム、好ましくは 1 . 6 R 及び / 又は 2 . 0 R ケイ酸ナトリウムである。

【 0 0 6 0 】

他の洗剤成分

顆粒洗剤組成物は、典型的に、他の洗剤成分を含む。好適な洗剤成分としては、遷移金属触媒；イミン漂白促進剤；酵素、例えばアミラーゼ、カルボヒドラーゼ、セルラーゼ、ラッカーゼ、リパーゼ、漂白酵素（例えば、オキシダーゼ及びペルオキシダーゼ）、プロテアーゼ、ペクチン酸リアーゼ、及びマンナーゼ；過酸素源、例えば、過炭酸塩及び / 又は過ホウ酸塩（好ましくは過炭酸ナトリウムであり、過酸素源は、好ましくは、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、又はこれらの混合塩を含む混合物等のコーティング成分により少なくとも部分的にコーティングされ、好ましくは完全にコーティングされる）；漂白活性化剤、例えば、テトラアセチルエチレンジアミン、オキシベンゼンスルホネート漂白活性化剤、例えば、ノナノイルオキシベンゼンスルホネート、カプロラクタム漂白活性化剤、イミド漂白活性化剤（例えば、N - ノナノイル - N - メチルアセトアミド）、予形成された過酸（例えば、N , N - フタロイルアミノ（phthaloylamino）ペルオキシカプロン酸、ノニルアミドペルオキシアジピン酸、又はジベンゾイル過酸化物）；泡抑制剤系、例えば、シリコーン系泡抑制剤；増白剤；色調剤；光漂白剤；布柔軟化剤、例えば、粘土、シリコーン、及び / 又は第四級アンモニウム化合物；凝集剤、例えば、ポリエチレンオキシド；移染阻害剤、例えばポリビニルピロリドン、ポリ 4 - ビニルピリジン N - オキシド、及び / 又はビニルピロリドンとビニルイミダゾールとのコポリマー；布地保全成分、例えば、イミダゾール及びエピクロロヒドリン（epichlorhydrin）の縮合によって生成されるオリゴマー；汚れ分散剤及び汚れ再付着防止助剤、例えば、アルコキシル化ポリアミン及びエトキシル化エチレンイミンポリマー；再付着防止成分、例えばポリエステル及び / 又はテレフタレートポリマー、ビニルアルコール及び / 又は酢酸ビニルペンダント基で置換されたポリエチレングリコールを含むポリエチレングリコール；香料、例えば香料マイクロカプセル、シッフ塩基香料 / ポリマー複合体を含むポリマー支援型香料送達システム、デンプン封入香料調和剤；ソープリング（soap rings）；着色されたヌードル又はニードル成形品（noodles or needles）を含む審美的粒子；染料；充填剤、例えば硫酸ナトリウム（しかし、成分が充填剤を実質的に含まないことが好ましい場合がある）；炭酸ナトリウム及び / 又は重炭酸ナトリウムを含む炭酸塩；ケイ酸塩、例えばケイ酸ナトリウム（1 . 6 R 及び / 又は 2 . 0 R ケイ酸ナトリウム等）、又はメタケイ酸ナトリウム；ジカルボン酸とジオールとのコポリエステル；セルロース系ポリマー、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエトキシセルロース、又は他のアルキル若しくはアルキルアルコキシセルロース、及び疎水変性セルロース；クエン酸及び /

10

20

30

40

50

又はクエン酸ナトリウム等のカルボン酸及び／又はその塩；並びにこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0061】

布地の洗濯方法

布地の洗濯方法は、典型的に、組成物を水に接触させて洗浄液を形成する工程と、前記洗浄液中で布地を洗濯する工程とを含み、典型的に、洗浄液の温度は、0 超～95、又は60 まで、又は40 まで、又は30 まで、又は20 まで、又は10 まで、又は更には8 までである。布地は、洗濯洗剤組成物を水に接触させる前、又は後、又は同時に水と接触させてよい。組成物は、前処理の用途で 사용할 ことができる。

【0062】

典型的に、洗浄液は、洗浄液中の洗濯洗剤組成物の濃度が、0 g / L 超～10 g / L、又は1 g / L～5 g / L、又は4.5 g / L まで、又は4.0 g / L まで、又は3.5 g / L まで、又は3.0 g / L まで、又は2.5 g / L まで、又は更には2.0 g / L まで、又は更には1.5 g / L までであるような量で、洗濯洗剤を水に接触させることによって形成される。

【0063】

布地を洗濯する方法は、頂部充填式若しくは前側充填式の自動洗濯機で実施してもよく、又は手洗い洗濯用途で使用してもよい。これらの用途では、形成される洗浄液、及び洗浄液中の洗濯洗剤組成物の濃度は、主要洗浄サイクルのものである。洗浄液の容積を決定する際には、いずれかの任意のすすぎ工程中の水の任意の投入量は、含まれない。

【0064】

洗浄液は、75リットル以下の水、又は40リットル以下、又は30リットル以下、又は20リットル以下、又は10リットル以下、又は8リットル以下、又は更には6リットル以下の水を含み得る。洗浄液は、0 超～15リットル、又は2リットル～12リットル、又は更には8リットルまでの水を含み得る。

【0065】

典型的には、洗浄液1リットル当たり0.01 kg～2 kgの布地が、前記洗浄液中に投入される。典型的には、洗浄液1リットル当たり0.01 kg から、又は0.05 kg から、又は0.07 kg から、又は0.10 kg から、又は0.15 kg から、又は0.20 kg から、又は0.25 kg からの布地が、前記洗浄液中に投入される。

【0066】

任意で、5 g から、又は更には10 g から、又は更には20 g から、又は更には30 g～40 g、又は更には50 g まで、又は更には60 g まで、又は更には80 g まで、又は更には100 g まで、又は更には150 g まで、又は更には200 g まで、又は更には300 g までの組成物を水に接触させて、洗浄液を形成する。

【0067】

1つの実施形態では、顆粒洗濯洗剤組成物を少量の水に添加して、ペーストを作製する。顆粒洗濯洗剤組成物の水に対する比は、40：60～80：20の範囲である。典型的に、40 g～250 gのペーストが作製される。ペーストは、布地、又は洗浄液、又はこれらの組み合わせに直接添加してよい。典型的に、布地当たり少なくとも1 gのペーストを添加する。

【0068】

ケーキ強度の測定方法

内径6.35 cm及び長さ15.9 cmの滑らかなプラスチックシリンダーを、好適な底板で支持する。穴の中心が底板の反対側端部から9.2 cmであるように、シリンダーを貫通して0.65 cmの穴を開ける。

【0069】

金属ピンを穴を通して挿入し、内径6.35 cm及び長さ15.25 cmの滑らかなプラスチックスリーブを、スリーブがシリンダーを自由に上下移動でき、かつ金属ピンで停止するように、内側シリンダーの周りに設置する。次いで、スリーブの内側の空間を、噴

10

20

30

40

50

霧乾燥粉末がスリーブの最上部と水平になるように、噴霧乾燥粉末で（軽く叩いたり、過剰に振動させたりすることなしに）充填する。スリーブの最上部に蓋を置き、その蓋の上に 5 kg の重りを置く。次にピンを引き抜き、噴霧乾燥粉末を 2 分間圧縮させる。2 分後、重りを取り除き、粉末の最上部に蓋がある状態でスリーブを下げて粉末ケーキを露出させる。

【0070】

次いで、金属プローブを蓋の中心に接触させてケーキを破壊するように、54 cm / 分で下げる。ケーキを破壊するのに必要な最大力を記録し、試験結果とする。0 N のケーキ強度は、ケーキが形成されていない状況を指す。

【0071】

噴霧乾燥方法

本発明の噴霧乾燥粒子の製造方法は、以下の工程を含む：

- a) アニオン性界面活性剤、炭酸塩、水、及び存在する場合、ケイ酸塩、ポリマー、及びサルフェートを含む水性スラリーを調製する工程と、
- b) スプレーノズルを通して水性スラリーを噴霧乾燥塔に噴霧する工程と、
- c) 混合物を噴霧乾燥して、噴霧乾燥粒子を形成する工程。

【0072】

工程 (a)：任意の好適な容器、例えばミキサー内で、水性スラリーを標準的な方式で形成し得る。好適なミキサーとしては、縦型ミキサー、スラリーミキサー、タンク攪拌器、クラッチャーミキサー等が挙げられる。

【0073】

工程 (b)：ミキサーから、好ましくは少なくとも 1 つのポンプを通じてスプレーノズルに水性スラリーを移送する。典型的に、水性スラリーはパイプ内で移送される。方法が半連続的である場合は、水性スラリーは、典型的に、例えばドロップタンク等の中間保存容器を通じて移送される。あるいは、方法は、連続的方法であってもよく、その場合、中間保存容器は必要ない。水性スラリーは、少なくとも 1 つのポンプ、好ましくは少なくとも 2 つ、又は更には少なくとも 3 つ以上のポンプを通じて移送されるが、1 つ又は 2 つ、好ましくは 2 つのポンプが好ましい場合がある。典型的には、2 つ以上のポンプを使用するとき、第 1 のポンプは、低圧ポンプ、例えば $3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ Pa の圧力を発生させることができるポンプであり、第 2 のポンプは、高圧ポンプ、例えば $2 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ Pa の圧力を発生させることができるポンプである。任意で、水性スラリーは、粉砕機（例えば、Hosakawa Micron によって供給される粉砕機）を通じて移送される。粉砕機は、ポンプの前に配置してもよく、ポンプの後に配置してもよい。2 つ以上のポンプが存在する場合、粉砕機は、ポンプの間に配置してもよい。典型的には、ポンプ、粉砕機、中間保存容器は、存在する場合、全て直列の構成である。しかしながら、一部の機器は、並列の構成であってもよい。好適なスプレーノズルは、Spray Systems T4 Nozzle である。

【0074】

水性スラリーは、まず、炭酸塩及び水、並びに存在する場合、ケイ酸塩、ポリマー、水酸化ナトリウム、及びサルフェートを混合することによって作製され得る。次いで、この水性スラリーをパイプに沿ってスプレーノズルまでポンプ圧送し、第 1 の水性スラリーがスプレーノズルから噴霧される前に、アニオン性洗浄界面活性剤がパイプに注入される。好ましくは、水性スラリーは、アニオン性洗浄界面活性剤が添加され、次いで、スプレーノズルに移動する前に第 2 のポンプを通過する前に、第 1 のポンプを通過する。ガス、好ましくは空気を、水性スラリーに接触させる前に、好ましくは 0.1 MPa ~ 2 MPa の圧力で、アニオン性洗浄界面活性剤にポンプ圧送する。あるいは、好ましくは第 1 のポンプと第 2 のポンプとの間のスプレーノズルの前の任意の点で、ガスをスラリーに直接注入してもよい。「空気」とは、本明細書では、大気を意味する。

【0075】

好ましくは、工程 (b) 中、水性スラリーを運ぶパイプの圧力は、 $3 \times 10^5 \sim 1 \times 1$

10

20

30

40

50

0.6 Pa である。

【0076】

工程(b)では、ミキサーの後、かつスプレーノズルの前で、更に塩化ナトリウムを水性スラリーに接触させることが好ましい場合がある。

【0077】

水性スラリーは、スプレーノズルを通して噴霧乾燥塔に噴霧される。好ましくは、水性スラリーは、それがスプレーノズルを通じて噴霧乾燥塔に噴霧されるとき、 $60 \sim 130$ の温度である。好適な噴霧乾燥塔は、並流又は逆流噴霧乾燥塔である。典型的には、スラリーは、 $3 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ の圧力で噴霧される。

【0078】

工程(c)：スラリーを噴霧乾燥して噴霧乾燥粒子を形成する。好ましくは、排気温度は、 $60 \sim 100$ の範囲である。

【0079】

好ましくは、水性スラリーに添加したとき、サルフェートは、 10 マイクロメートル～ 50 マイクロメートル、好ましくは 20 マイクロメートルから、又は 30 マイクロメートルから、好ましくは 45 マイクロメートルまで、又は更には 42 マイクロメートルまでの体積平均粒径を有する。サルフェートの体積平均粒径は、例えば、*sympatec*粒径分析機を用いて、光散乱等の任意の従来の手段によって求めることができる。無機塩の粒径は、乾式粉碎（例えば、ピンミルを用いる）又は湿式粉碎（例えば、コロイドミルを用いる）等の任意の好適な手段によって制御（すなわち、低減）することができる。理論に束縛されるものではないが、より小さな粒径のサルフェートは、より効率的に水性スラリーに溶解する。これは、サルフェート粒子の表面積がより大きくなることに起因すると考えられる。この溶解効率の改善は、製造プロセス中にスラリーから沈降するサルフェートがより少なくなるという効果を有する。沈降は、装置の詰まりを引き起こし得るので、生産に悪影響を与える。

【実施例】

【0080】

本発明に従って製造した粒子と本発明の範囲外の粒子とを、洗浄液に添加した後に経時的に発生する泡の体積について比較した。

【0081】

本発明の方法に従って噴霧乾燥を介して粒子1を調製した。粒子は、 40 重量%のアニオン性洗浄界面活性剤と、 35 重量%の炭酸塩と、 0.85 重量%のサルフェートとを含み、バルク密度は、 300 g/L であった。

【0082】

凝集を介して粒子2を調製した。それは、 40 重量%のアニオン性洗浄界面活性剤と、 12 重量%の炭酸塩と、 0 重量%のサルフェートとを含み、バルク密度は、 1000 g/L であった。

【0083】

噴霧乾燥を介して粒子3を調製した。それは、 24 重量%のアニオン性洗浄界面活性剤と、 30 重量%の炭酸塩と、 22.7 重量%のサルフェートとを含み、バルク密度は、 400 g/L であった。

【0084】

混転チューブを用いて経時的に泡の体積を測定した。装置は、ゴム栓を有するアクリルシリンダーを含む。 20.5 で 2300 rpm の溶液を作製するために、シリンダーに 600 mL の脱イオン水及び 1.38 g の粒子を添加した。次いで、サンプルを5秒間回転させ、泡の高さを測定した。次いで、更に10秒間回転させ、再度高さを測定した。結果は表1に見ることができる。

【0085】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

泡の高さ(cm)	5秒間回転	10秒間回転
粒子1	4	6.75
粒子2	2.75	4.75
粒子3	3	5.25

【0086】

表 1 から分かる通り、粒子 1 は、本発明の範囲外の粒子と比べてより速い速度でより大きな体積の泡を発生させた。したがって、粒子 1 は、「一瞬の泡」発生を示した。 10

【0087】

本明細書に開示した寸法及び値は、記載された正確な数値に厳密に限定されるものと理解されるべきではない。むしろ、特に断らないかぎり、そのような寸法のそれぞれは、記載された値及びその値の周辺の機能的に同等の範囲の両方を意味するものとする。例えば、「40mm」として開示される寸法は、「約40mm」を意味することを意図する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/043202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D3/10 C11D11/00 C11D11/02 C11D17/06 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/30953 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 3 May 2001 (2001-05-03) page 1, lines 6-11; claims; examples -----	1-11
X	US 4 783 281 A (BISHOP DAVID P [GB] ET AL) 8 November 1988 (1988-11-08) column 1, lines 5-13 column 2, line 59 - column 3, line 19 claims; examples -----	1-11
X	US 2008/261854 A1 (SOMERVILLE ROBERTS NIGEL PATRICK [GB] ET AL) 23 October 2008 (2008-10-23) paragraph [0001]; claims; examples -----	1-11
X	US 3 915 903 A (WISE RODNEY M) 28 October 1975 (1975-10-28) claims; examples -----	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 July 2013		25/07/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Péntek, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/043202

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0130953	A1	03-05-2001	AR 026266 A1 05-02-2003 AU 1102501 A 08-05-2001 BR 0015154 A 16-07-2002 CA 2386948 A1 03-05-2001 CN 1415005 A 30-04-2003 EP 1224251 A1 24-07-2002 GB 2355723 A 02-05-2001 JP 2003513153 A 08-04-2003 MX PA02004214 A 17-10-2002 WO 0130953 A1 03-05-2001
US 4783281	A	08-11-1988	BR 8600270 A 07-10-1986 GB 2170217 A 30-07-1986 IN 165351 A1 23-09-1989 TR 23964 A 11-01-1991 US 4783281 A 08-11-1988 ZA 8600560 A 30-09-1987
US 2008261854	A1	23-10-2008	AT 501243 T 15-03-2011 CA 2663386 A1 24-04-2008 CN 101522880 A 02-09-2009 EG 25567 A 28-02-2012 EP 1914297 A1 23-04-2008 JP 2010505972 A 25-02-2010 RU 2009111323 A 27-11-2010 US 2008261854 A1 23-10-2008 WO 2008047301 A1 24-04-2008 ZA 200901878 A 31-03-2010
US 3915903	A	28-10-1975	AU 472035 B2 13-05-1976 AU 5763873 A 09-01-1975 BE 801791 A1 02-01-1974 CA 995092 A1 17-08-1976 DE 2333699 A1 24-01-1974 FR 2236924 A1 07-02-1975 GB 1396233 A 04-06-1975 IT 998192 B 20-01-1976 JP S4963704 A 20-06-1974 NL 7309092 A 07-01-1974 PH 10006 A 13-07-1976 US 3915903 A 28-10-1975

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D	3/04	(2006.01)	C 1 1 D 3/04
C 1 1 D	3/36	(2006.01)	C 1 1 D 3/36
C 1 1 D	3/42	(2006.01)	C 1 1 D 3/42
C 1 1 D	3/08	(2006.01)	C 1 1 D 3/08
B 0 1 J	2/04	(2006.01)	B 0 1 J 2/04

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100137523

弁理士 出口 智也

(74)代理人 100152423

弁理士 小島 一真

(72)発明者 ホッサム、ハッサン、タンタウィー

イギリス国ノーサンバーランド、モーペス、フルベック、ザ、チャイムズ、ロッジ

(72)発明者 アダム、ポーター

イギリス国タイン、アンド、ウィア、ウィットレイ、ベイ、キングス、ドライブ、8

(72)発明者 フィリップ、デイビッド、ドーガン

イギリス国ニューカッスル、アポン、タイン、ウエスト、アロットメント、ホーリーフィールズ、
4 5

F ターム(参考) 4G004 EA06 EA08

4H003 AB19 AB31 BA09 CA21 DA01 EB22 EB24 EB30 EB32 EE01

FA09 FA18