

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/129432 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C11D 17/06 (2006.01) C11D 1/29 (2006.01)
C11D 1/14 (2006.01) C11D 3/06 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)
C11D 1/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059375
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 15 日(15.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-095383 2010 年 4 月 16 日(16.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社(LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小熊 友一(OGUMA Tomokazu) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 星田 善行(HOSHIDA Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 牧野 誠(MAKINO Makoto) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GRANULATED DETERGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粒状洗剤組成物

(57) Abstract: A granulated detergent composition which comprises (A) an α -sulfofatty acid alkyl ester salt represented by general formula (I): $R^1-CH(SO_3M)-COOR^2 \cdots$ (I) [wherein R^1 is an alkyl or alkenyl group having 8 to 18 carbon atoms; R^2 is alkyl; and M is a counter ion], (B) a C_{10-16} higher alcohol in an amount of 0.1 to less than 2% by mass relative to the total mass of the granulated detergent composition, (C) a phosphorus-based builder, and (D) an alkaline builder, characterized in that the content of granules which have diameters exceeding $710\mu m$ and up to $1400\mu m$ is 10 to 50% by mass. Even in washing using high-hardness water, the granulated detergent composition exhibits excellent detergency, foam retentivity, and good rinsing properties, and can give good real feelings of detergence.

(57) 要約: 本発明は、下記 (A) ~ (D) 成分を含有する粒状洗剤組成物であって、粒子径 $710\mu m$ 超 $1400\mu m$ 以下の粒子が 10 ~ 50 質量%であることを特徴とすることよりなる。(A) 成分: 下記 (I) 式で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩。 $R^1-CH(SO_3M)-COOR^2 \cdots$ (I) (式 (I) 中、 R^1 は、炭素数 8 ~ 18 のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^2 は、アルキル基であり、M は、対イオンを表す。) (B) 成分: 粒状洗剤組成物の総質量に対し、0.1 質量%以上 2 質量%未満含まれる炭素数 10 ~ 16 の高級アルコール。(C) 成分: リン系ビルダー。(D) 成分: アルカリビルダー。本発明の粒状洗剤組成物によれば、硬度の高い水を用いて洗濯を行っても、優れた洗浄力及び泡持続性を発揮し、すすぎ性が良好で、かつ良好な洗浄実感が得られる粒状洗剤組成物を提供することができる。

WO 2011/129432 A1

明 細 書

発明の名称： 粒状洗剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、衣料等の繊維製品の洗濯、特に手洗い洗濯に有用な粒状洗剤組成物に関する。

本願は、2010年4月16日に、日本に出願された特願2010-095383号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 衣料等の洗濯に用いられる粒状洗剤組成物には、通常、洗浄成分としてアニオン界面活性剤が配合されると共に、洗浄力の向上、その他各種性能の付与を目的として、洗浄性ビルダーが配合されている。洗浄性ビルダーとしては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリビルダーや、トリポリリン酸ナトリウム（STPP）等のリン系ビルダーが汎用されている。

[0003] 粒状洗剤組成物に用いられるアニオン界面活性剤としては、従来、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）が汎用されているが、近年、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が用いられるようになっている。 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、洗浄力に優れ、特に硬水を用いた場合でも高い洗浄力を発揮する、生分解性が良好である等の利点を有する。

[0004] α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、一般的には、単独で、又は他の界面活性剤とともに造粒し、界面活性剤粉体とした後、他の洗剤成分と配合して粒状洗剤組成物としている。

例えば、特許文献1には、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と高級アルコールと洗浄性ビルダーとを含有する洗剤組成物が開示されている。

また、特許文献2には、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と炭素数6以上の高級アルコールとアルカリビルダーとを含有する粒状洗剤組成物が開示されている。

特許文献3には、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と高級アルコールと

洗浄性ビルダーとを含有する粒状洗剤組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表平 1 0－5 0 0 1 6 6 公報

特許文献2：特開 2 0 0 5－2 3 9 8 6 5 号公報

特許文献3：国際公開第 0 4／0 9 4 3 1 3 号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] α －スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、上記の利点、特に硬水を用いた場合でも高い洗浄力を発揮する点（耐硬水性の高さ）から、今後、洗濯に用いられる水の硬度が高い地域での利用の拡大が予想される。

しかしながら、 α －スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を配合した洗剤組成物は、泡が消失しやすい傾向にあり、他のアニオン界面活性剤、例えばLASを配合したものに比べて、泡が消えやすい（泡持続性が低い）。この泡持続性は、水の硬度が高いほど低くなる傾向がある。

上記泡持続性の低さは、洗濯を全自動洗濯機やドラム式洗濯機を用いて行う場合には有利に働くが、洗濯を手洗いで行う場合には不利に働く。つまり、手洗い洗濯の場合、特に同じ洗濯液を用いて繰り返し洗濯を行う場合、使用者が、泡立ちの良さや泡持続性で洗浄力を判断する傾向があるため、泡持続性が低いと、洗浄力も低いとみなされるおそれがある。このため、かかる用途においては泡持続性の向上が求められる。

一方、粒状洗剤組成物の泡持続性を単に向上させると、すすぎ時において多くの泡が残存し、すすぎに多くの時間とすすぎ水とを要するという問題がある。

上述した特許文献 1～3 の粒状洗剤組成物は、洗濯機での使用が想定されているため、手洗い洗濯時に要求される泡持続性を満足できない。加えて、手洗い洗濯用の粒状洗剤組成物には、洗濯時における洗浄実感の向上が求めら

れている。

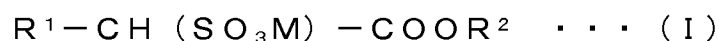
[0007] そこで、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、硬度の高い水を用いて洗濯を行っても、優れた洗浄力及び泡持続性を発揮し、すすぎ性が良好で、かつ良好な洗浄実感が得られる粒状洗剤組成物を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の高級アルコールとリン系ビルダーとアルカリビルダーとを組み合わせることで、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の泡持続性を改善し、かつ良好な洗浄力とすすぎ性とを両立できることを見出した。この知見に基づき、さらに検討を重ねた結果、粒状洗剤組成物の粒子径を制御することで、良好な洗浄実感が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明の粒状洗剤組成物は、下記（Ａ）～（Ｄ）成分を含有する粒状洗剤組成物であって、粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子が $10\sim 50$ 質量％であることを特徴とする。

（Ａ）成分：下記（Ｉ）式で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩。



（式（Ｉ）中、 R^1 は、炭素数 $8\sim 18$ のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^2 は、アルキル基であり、 M は、対イオンを表す。）

（Ｂ）成分：粒状洗剤組成物の総質量に対し、 0.1 質量％以上 2 質量％未満含まれる炭素数 $10\sim 16$ の高級アルコール。

（Ｃ）成分：リン系ビルダー。

（Ｄ）成分：アルカリビルダー。

（Ａ）成分の含有量／（Ｂ）成分の含有量で表される質量比が、 $20\sim 100$ であることが好ましく、下記（Ｅ）成分を含有することが好ましく、手洗い洗濯用であることがより好ましい。

（Ｅ）成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩及びア

ルケニルエーテル硫酸塩から選択される少なくとも１種のアニオン界面活性剤。

発明の効果

- [0010] 本発明の粒状洗剤組成物によれば、硬度の高い水を用いて洗濯を行っても、優れた洗浄力及び泡持続性を発揮し、すすぎ性が良好で、かつ良好な洗浄実感が得られる。

発明を実施するための形態

- [0011] (粒状洗剤組成物)

本発明の粒状洗剤組成物は、(A)～(D)成分を含有するものである。

粒状洗剤組成物の粒子径は、特に限定されないが、全ての粒子の粒子径が $45\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の範囲とされることが好ましい。

- [0012] 粒状洗剤組成物は、粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子を $10\sim 50$ 質量%含むものであり、好ましくは粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子を $25\sim 50$ 質量%含むものである。粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子を含むことで、かかる粒子の研磨剤様のざらざらした感触、いわゆるスクラブ感により、使用者に洗浄実感を与えることができる。粒状洗剤組成物中の粒子径が $710\mu\text{m}$ 以下であるとスクラブ感を感じにくく、粒子径が $1400\mu\text{m}$ を超えると粒状洗剤組成物の水への溶解性が悪くなり、被洗濯物に粒状洗剤組成物が残存するおそれがある。また、粒状洗剤組成物中の粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子が 10 質量%未満であると、使用者が洗浄実感を感じにくく、 50 質量%超であると、粒状洗剤組成物の水への溶解性が悪くなり、被洗濯物に粒状洗剤組成物が残存するおそれがある。

- [0013] 本発明において、粒状洗剤組成物の粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子割合は、例えば、篩A（目開き： $1400\mu\text{m}$ ）、篩B（目開き： $710\mu\text{m}$ ）、篩C（目開き： $45\mu\text{m}$ ）及び受け皿Dを用い、JIS K3362に準拠して測定できる。

具体的には、受け皿Dの上に、篩C、篩B、篩Aの順で積み重ね、試料を篩

Aの上に乘せ、篩Aに上蓋を被せて篩セットとし、この篩セットの縁に手を打ち当てて粒状洗剤組成物を篩う。そして、篩A上、受け皿D上の粒子を取り除き、篩B上に残った粒子（粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子）、及び篩C上に残った粒子（粒子径 $45\mu\text{m}$ 超 $710\mu\text{m}$ 以下）の質量を測定し、下記（1）式により算出することができる。

[0014] 粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子割合（質量％）＝ { [粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子の質量（g）] ÷ [粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子の質量（g）＋粒子径 $45\mu\text{m}$ 超 $710\mu\text{m}$ 以下の粒子の質量（g）] } × 100・・・（1）

[0015] 粒状洗剤組成物の嵩密度は、 $0.3\text{kg}/\text{dm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.4\sim 1.2\text{kg}/\text{dm}^3$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 1.1\text{kg}/\text{dm}^3$ である。嵩密度が $0.3\text{kg}/\text{dm}^3$ 以上であると、粒状洗剤組成物の保存時に必要なスペース（保存場所）をより少なくできる。一方、 $1.2\text{kg}/\text{dm}^3$ 以下であれば、水への溶解性が良好となる。

なお、嵩密度は、JIS K3362-1998に準じて測定される値を示す。

[0016] 粒状洗剤組成物の水分量は特に限定されないが、溶解性と保存安定性の観点から、 $4\sim 10$ 質量％が好ましく、 $5\sim 9$ 質量％がより好ましく、 $6\sim 8$ 質量％がさらに好ましい。なお、水分量は、赤外線水分計（株式会社ケツト科学研究所製）により試料5g、試料表面温度 130°C 、20分間で測定し、求めることができる。

[0017] 粒状洗剤組成物は、1質量％の水溶液又は水分散液とした際のpH（ 25°C ）が $5\sim 12$ であることが好ましく、 $7\sim 11.5$ がより好ましい。かかるpHの範囲であれば、手洗い洗濯用に用いても、手荒れを抑制できる。

[0018] <（A）成分： α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩>

（A）成分は、下記（I）式で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩である。

[0019] $\text{R}^1-\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})-\text{COOR}^2 \quad \cdots \quad (\text{I})$

(式 (I) 中、 R^1 は、炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^2 は、アルキル基であり、Mは、対イオンを表す。)

[0020] R^1 のアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは直鎖状である。 R^1 の炭素数は8～18であり、14～16が好ましい。 R^1 の炭素数が8未満、あるいは18超であると、良好な洗浄力が得られない場合がある。

R^2 のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは直鎖状である。 R^2 の炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1がさらに好ましい。 R^2 の炭素数が6超であると、良好な洗浄力が得られない場合がある。

R^2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、洗浄力がより向上することからメチル基、エチル基、プロピル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0021] Mで表される対イオンとしては、アニオン $R^1CH(COOR^2)SO_3^-$ と対をなしてこれを電氣的に中和し、前記アニオンと共に水溶性の塩を形成し得るものであればよく、例えば、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属から形成されるカチオン、プロトン化されたアミン、アンモニウムイオン等が挙げられる。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。

プロトン化されたアミンにおいて、アミンは、1～3級のいずれであってもよく、総炭素数が1～6であることが好ましい。前記アミンは、ヒドロキシ基を有していてもよいし、有していなくてもよいが、洗浄時の低温溶解性、製剤化等の観点から、ヒドロキシ基を有していることが好ましい。このようなアミンとしては、例えばアルカノールアミンが挙げられ、前記アルカノール基の炭素数は1～3が好ましい。アルカノールアミンの具体例としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

Mとしては、アルカリ金属から形成されるカチオンが好ましく、中でも前記アルカリ金属としては、ナトリウム又はカリウムがより好ましく、ナトリウムがさらに好ましい。

(A)成分としては、上記(I)式の R^2 がメチル基であり、Mがナトリウムカチオンである、 α -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム塩(MES)が好ましい。

[0022] (A)成分としては、 R^1 の炭素数が同一のものを単独で用いてもよいし、 R^1 の炭素数が異なるものを2種以上適宜組み合わせて用いてもよい。中でも、(A)成分は、[R^1 の炭素数14の(A)成分] : [R^1 の炭素数16の(A)成分] (質量比) が45 : 55 ~ 95 : 5であるものが好ましく、60 : 40 ~ 90 : 10であるものがより好ましい。

[0023] 粒状洗剤組成物中の(A)成分の含有量は、後述する(E)成分と併用しない場合、すなわち、アニオン界面活性剤の全量を(A)成分とする場合、5 ~ 40質量%が好ましく、10 ~ 20質量%がより好ましい。5質量%未満では、良好な洗浄力が得られないおそれがあり、40質量%超であると、溶解性が不十分となるおそれがある。

また、後述する(E)成分と併用する場合、粒状洗剤組成物中の(A)成分の含有量は、3 ~ 30質量%が好ましく、5 ~ 20質量%がより好ましい。3質量%未満では、良好な洗浄力が得られないおそれがあり、30質量%超であると、すすぎ性が悪くなる場合がある。

[0024] (A)成分は、市販のものをを用いてもよく、国際公開第2004-111166号パンフレット、国際公開2009-054406号パンフレット等に記載の公知の製造方法により製造したものをを用いてもよい。例えば、脂肪酸アルキルエステルをスルホン化することにより α -スルホ脂肪酸アルキルエステルを得ることができ、前記 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルのスルホ基をアルカリで中和することにより α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が得られる。

中和に用いられるアルカリは、前記Mの対イオンに対応する。

前記製造方法においては、必要に応じて、スルホン化後、中和の前に、メタノール等のアルコールを用い、エステル化を行ってもよい。エステル化工程を行うことにより、反応生成物中に SO_3 二分子付加体が残存する場合に、前記 SO_3 二分子付加体のアルコキシ部分のエステル化が進行し、 SO_3 の脱離がさらに促進される。その結果、副生物の生成が抑制され、反応生成物中の α -スルホ脂肪酸アルキルエステルの純度が向上する。

上記製造方法においては、さらに、必要に応じて、上述した中和工程の前又は後に、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調を白色に近い色にするために、例えば過酸化水素等の漂白剤を用い漂白処理を行ってもよい。

上記中和工程後又は漂白工程後の生成物は、通常、固形分50～80質量%程度のペースト状である。前記生成物に対し、さらに、必要に応じて、濃縮、粉体化等の処理を行ってもよい。粉体化は、捏和・押出し造粒法（捏和・押出し・粉碎）、攪拌造粒法、転動造粒法等の公知の造粒法により実施できる。

[0025] 上述のような製造方法により得られる α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩中には、通常、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩そのもののほかに、 α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩（（I）式中の R^2 がMの対イオンで置換されたもの。以下、ジ塩とすることがある。）等が含まれることがある。ジ塩は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩に比べてその機能は低いものの、界面活性剤としての機能を有している。従って、上述のようにして製造される α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩において、界面活性剤としての有効成分（A I）含量は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩（純分）とジ塩との合計の含量として求められる。

また、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩中には、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩及びジ塩の他に、メチルサルフェート、エチルサルフェート、プロピルサルフェート、低級・中級カルボン酸又はそれらのエステル、ケトン、アルデヒド等の有機物質や、硫酸ナトリウム等の無機物質が副生物として含まれる。これらの副生物の量は通常、微量であり、本発明の効果には

特に影響はない。

[0026] < (B) 成分：炭素数 10～16 の高級アルコール >

(B) 成分は、炭素数 10～16 の高級アルコールである。(B) 成分としては、炭素数 12～14 の高級アルコールがより好ましい。(B) 成分は、(A) 成分の種類、特に (I) 式中の R¹ の炭素数等を勘案して決定される。(B) 成分の種類は、例えば、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール等が挙げられ、これらを 1 種単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いることができる。中でも、[炭素数 12 の高級アルコール] / [炭素数 14 の高級アルコール] = 1～9 (質量比) とすることが好ましい。

[0027] また、(B) 成分は、炭化水素鎖が、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。炭化水素鎖が直鎖状であれば、泡持続性のさらなる向上が図れる。

[0028] 粒状洗剤組成物中の (B) 成分の含有量は、例えば 0.1 質量%以上 2 質量%未満が好ましく、0.1～1.5 質量%がより好ましく、0.3～0.7 質量%がさらに好ましい。0.1 質量%未満であると、泡持続性が不十分となり、2 質量%以上であるとすすぎ性に劣る。

加えて、粒状洗剤組成物における (A) 成分と (B) 成分との質量比は、(A) 成分の含有量 / (B) 成分の含有量 = 13～200 が好ましく、20～100 がより好ましい。13 未満であるとすすぎ性が劣る傾向にあり、200 超であると泡持続性が低下する傾向にある。さらに 20～100 であれば、すすぎ性と泡持続性との両方の効果に優れる。

[0029] < (C) 成分：リン系ビルダー >

(C) 成分は、リン系ビルダーである。(C) 成分としては、従来公知のリン系ビルダーを用いることができ、例えば、オルソリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、フィチン酸塩等のリン酸塩が挙げられ、中でもピロリン酸塩、トリポリリン酸塩が好ましい。塩の形態は、特に限定されず、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩

、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン塩等が挙げられ、中でも、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。即ち、(C)成分としては、STPP、ピロリン酸ナトリウム(TSPP)が好ましい。

(C)成分としては、上記成分を1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0030] 粒状洗剤組成物中の(C)成分の含有量は、3～30質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。3質量%未満であると、(C)成分の洗浄効果が得られにくく、30質量%超であると、粒子が溶け残る場合がある。

[0031] <(D)成分：アルカリビルダー>

(D)成分は、アルカリビルダーである。(D)成分としては、従来公知のアルカリビルダーを用いることができ、例えば、アルカリ金属の炭酸塩又は重炭酸塩、アルカリ金属のケイ酸塩、アミン等が挙げられる。

アルカリ金属の炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カリウムナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム等が挙げられる。

アルカリ金属の重炭酸塩の具体例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等が挙げられる。

アルカリ金属のケイ酸塩の具体例としては、ケイ酸ナトリウム、層状ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム等が挙げられる。ケイ酸塩としては、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (モル比)が、1.0～4.5のものが好ましく、1.6～4.0のものがより好ましく、2.0～3.5のものがさらに好ましい。

アミンの具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

中でも、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属のケイ酸塩が好ましく、洗浄力向上の観点から、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムがより好ましい。

(D)成分としては、上記成分を1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0032] 粒状洗剤組成物中の（D）成分の含有量は、5～40質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。5質量%未満であると、（D）成分の洗浄効果が得られにくく、40質量%超であると、粒子が溶け残る場合がある。

[0033] <（E）成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩及びアルケニルエーテル硫酸塩から選択される少なくとも1種のアニオン界面活性剤>

（E）成分は、（E）成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩（以下、アルキル硫酸塩とアルケニル硫酸塩とを総じてASということがある）、 α -オレフィンスルホン酸塩（AOS）、アルキルエーテル硫酸塩及びアルケニルエーテル硫酸塩（以下、アルキルエーテル硫酸塩とアルケニルエーテル硫酸塩とを総じてAES）から選択される少なくとも1種のアニオン界面活性剤である。粒状洗剤組成物は、（E）成分を含有することで、泡持続性のさらなる向上が図れる。

[0034] LASは、そのアルキル基の炭素数が8～18のものが好ましく、洗浄力の観点から炭素数が10～14のものがより好ましい。LASのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。塩の形態としては、特に限定されず、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン塩等が挙げられ、中でも、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。

[0035] アルキル硫酸塩は、そのアルキル基の炭素数が10～20のものが好ましく、洗浄力の観点から炭素数が10～14のものがより好ましい。アルキル硫酸塩のアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。塩の形態としては、特に限定されず、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン塩等が挙げられ、中でも、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。

アルケニル硫酸塩は、そのアルケニル基の炭素数が10～20のものが好ましく、洗浄力の観点から炭素数が10～14のものがより好ましい。アルケニル硫酸塩のアルケニル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。塩の形態としては、特に限定されず、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン塩等が挙げられ、中でも、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。

[0036] AOSは、炭素数が10～20のものが好ましい。塩の形態としては、特に限定されず、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン塩等が挙げられ、中でも、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。

[0037] アルキルエーテル硫酸塩は、特に限定されないが、炭素数2～4のアルキレンオキシサイドのいずれか、又はエチレンオキシサイド（EO）とプロピレンオキシサイド（PO）（モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1）を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有するものが好ましい。

また、アルケニルエーテル硫酸塩は、特に限定されないが、炭素数2～4のアルキレンオキシサイドのいずれか、又はエチレンオキシサイド（EO）とプロピレンオキシサイド（PO）（モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1）を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基を有するものが好ましい。

[0038] （E）成分としては、上記成分の中でも、炭素数10～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム又は炭素数10～14のアルキル硫酸ナトリウムが好ましい。

（E）成分としては、上記成分を1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

粒状洗剤組成物中の（E）成分の含有量は、（A）成分の含有量等を勘案し

て決定でき、例えば、3～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0039] <任意成分>

粒状洗剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じ（A）成分及び（E）成分以外の界面活性剤（以下、任意界面活性剤）、（C）成分及び（D）成分以外の洗浄性ビルダー（任意洗浄性ビルダー）、香料、色素、蛍光増白剤、酵素、酵素安定剤、ポリマー類、ケーキング防止剤、還元剤、金属イオン捕捉剤、pH調整剤、漂白剤、漂白活性化剤、漂白触媒、紫外線吸収剤、粘土鉱物等を含有してもよい。

[0040] <<任意界面活性剤>>

任意界面活性剤としては、特に限定されず、（A）成分及び（E）成分以外のアニオン界面活性剤（任意アニオン界面活性剤）、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

[任意アニオン界面活性剤]

（1）炭素数2～4のアルキレンオキサイドのいずれか、又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド（モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1）を、平均3～30モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル（又はアルケニル）基を有するアルキル（又はアルケニル）フェニルエーテル硫酸及びその塩。

（2）炭素数2～4のアルキレンオキサイドのいずれか、又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド（モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1）を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル（又はアルケニル）基を有するアルキル（又はアルケニル）エーテルカルボン酸及びその塩。

（3）炭素数10～20のアルキルグリセリルエーテルスルホン酸のようなアルキル多価アルコールエーテル硫酸及びその塩。

（4）長鎖モノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸及びその塩。

(5) ポリオキシエチレンモノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸及びその塩。

これらの界面活性剤における塩の形態は、特に限定されず、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、プロトン化されたアミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、プロトン化されたアミンとしては、それぞれ、(I) 式中のMとして挙げたものと同様のものが挙げられる。中でも、アルカリ金属塩が好ましい。

これらの任意アニオン界面活性剤は、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

[0041] [ノニオン界面活性剤]

ノニオン界面活性剤としては、従来、洗剤に使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のノニオン界面活性剤を使用することができる。

ノニオン界面活性剤としては、例えば以下のものを挙げることができる。

(1) 炭素数10～18、好ましくは12～14の脂肪族アルコールに炭素数2～4のアルキレンオキサイドを平均3～30モル、好ましくは4～20モル、さらに好ましくは5～17モル付加したポリオキシアルキレンアルキル（又はアルケニル）エーテル。

この中でも、ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル（又はアルケニル）エーテルが好適である。

ここで使用される脂肪族アルコールとしては、第1級アルコールや、第2級アルコールが挙げられる。また、そのアルキル基は、分岐鎖を有していてもよい。脂肪族アルコールとしては、第1級アルコールが好ましい。

(2) ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）フェニルエーテル。

(3) 長鎖脂肪酸アルキルエステルのエステル結合間にアルキレンオキサイドが付加した長鎖脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエステル。

(4) ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル。

- (5) ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル。
- (6) ポリオキシエチレン脂肪酸エステル。
- (7) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油。
- (8) グリセリン脂肪酸エステル。
- (9) 脂肪酸アルカノールアミド。
- (10) ポリオキシエチレンアルキルアミン。
- (11) アルキルグリコシド。
- (12) アルキルアミンオキサイド。

これらのノニオン界面活性剤は、1種単独で、又は2種以上を適宜組合わせて用いてもよい。

[0042] [カチオン界面活性剤]

カチオン界面活性剤としては、従来、洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種のカチオン界面活性剤を使用することができる。

カチオン界面活性剤としては、例えば、長鎖（好ましくは炭素数8以上）炭化水素基を1～3個有するモノ、ジ、又はトリアルキルカチオンを用いることができる。特に、分子中に1～2個のエステル基と、1～2個の長鎖炭化水素基とを含むカチオン界面活性剤が好ましい。

カチオン界面活性剤の具体例としては、炭素数8～22の長鎖アルキル基若しくはアルケニル基を1つ含むモノ長鎖アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、炭素数8～22の長鎖アルキル基若しくはアルケニル基を2つ含むジ長鎖アルキルジメチルアンモニウムクロライド、炭素数8～22の長鎖アルキル基若しくはアルケニル基を3つ含むトリ長鎖アルキルメチルアンモニウムクロライド、炭素数8～22の長鎖アルキル基若しくはアルケニル基を1つ含むN-アシルオキシエチル-N, N-ジメチル-N-ヒドロキシエチルアンモニウムクロライド、炭素数8～22の長鎖アルキル基若しくはアルケニル基を2つ含むN, N-ジアシルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムクロライド等を用いることができる。

これらのカチオン界面活性剤は、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0043] [両性界面活性剤]

両性界面活性剤としては、従来、洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種の両性界面活性剤を使用することができる。

両性界面活性剤としては、例えば、長鎖（好ましくは炭素数8以上）炭化水素基を1個又は2個有するスルホベタイン、カルボキシベタインを用いることができる。

前記長鎖炭化水素基は、エステル基、アミド基又はエーテル基を含んでいてもよい。また、長鎖炭化水素基は、1鎖型であってもよく、2鎖型であってもよい。また、長鎖炭化水素基における飽和型／不飽和型の割合、炭素鎖長の分布、不飽和基のシス体／トランス体の比率等は、特に限定されるものではない。また、長鎖炭化水素基は、前述のカチオン界面活性剤の製造原料である脂肪酸あるいは脂肪酸メチルエステルから誘導されるものであってもよい。両性界面活性剤の具体例としては、N，N－ジアシルオキシエチルーN－メチルアンモニオエチルサルフェート、N，N－ジアシルオキシエチルーN－メチルアンモニオエチルカルボキシレート等のベタイン類；N－アシルオキシエチルーN－ヒドロキシエチルーN－メチルアンモニオベタイン類、N－アシルアミドプロピルーN，N’－ジメチルアンモニオベタイン類、N－アシルアミドプロピルーN，N’－ジメチルーN’－ β －ヒドロキシプロピルアンモニオベタイン等が挙げられる。

上記両性界面活性剤には、その窒素原子が4級化されていない化合物、原料であるアルカノールアミン、その中和物、又はその4級化物等のアミノベタインが含まれていてもよい。

これらの両性界面活性剤は、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0044] 任意界面活性剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

粒状洗剤組成物中の任意界面活性剤の含有量は、(A)成分及び(E)成分の含有量を考慮して適宜設定できる。(A)成分、(E)成分及び任意界面活性剤の合計量が、粒状洗剤組成物中の全量に対し、5～40質量%となる量が好ましく、10～30質量%となる量がより好ましく、10～25質量%となる量がさらに好ましい。前記含有量が5質量%未満であると洗浄力が不十分となるおそれがあり、40質量%超であるとすすぎ性が悪化するおそれがある

[0045] <<任意洗浄性ビルダー>>

任意洗浄性ビルダーとしては、(C)成分及び(D)成分以外の無機ビルダー、有機ビルダーが挙げられる。

このような無機ビルダーとしては、例えば、A型ゼオライト、P型ゼオライト、X型ゼオライト等のゼオライト、非晶質アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

有機ビルダーとしては、例えばニトリロトリ酢酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、 β -アラニンジ酢酸塩、アスパラギン酸ジ酢酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩等のアミノカルボン酸塩；セリンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン塩等のヒドロキシアミノカルボン酸塩；ヒドロキシ酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩等のヒドロキシカルボン酸塩；ピロメリット酸塩、ベンゾポリカルボン酸塩、シクロペンタンテトラカルボン酸塩等のシクロカルボン酸塩；カルボキシメチルタルトロネート、カルボキシメチルオキシサクシネート、オキシジサクシネート、酒石酸モノ又はジサクシネート等のエーテルカルボン酸塩；重量平均分子量1万以下のカルボキシ基を有するポリマー等の有機ビルダーが挙げられる。

これらの任意洗浄性ビルダーは、1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0046] <<香料>>

香料としては、特に限定されず、例えば、特開2002-146399号公

報や特開2003-89800号公報記載の香料成分や香料組成物が用いることができる。

なお、香料組成物とは、香料成分、溶剤、香料安定化剤等からなる混合物である。

香料としては1種を単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。粒状洗浄剤組成物中の香料の含有量は、0.001～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。

[0047] <<色素>>

色素としては、染料、顔料のいずれも使用できる。保存安定性の点から、顔料が好ましく、酸化物等、耐酸化性を有する化合物が特に好ましい。かかる化合物としては、酸化チタン、酸化鉄、銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、群青、紺青、シアニンプルー、シアニングリーン等が挙げられる。

色素としては1種を単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

[0048] <<蛍光増白剤>>

蛍光増白剤としては、例えば、4, 4'-ビス-(2-スルホステリル)-ビフェニル塩、4, 4'-ビス-(4-クロロ-3-スルホステリル)-ビフェニル塩、2-(ステリルフェニル)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等の蛍光増白剤が挙げられる。

市販の蛍光増白剤としては、例えばホワイテックスSA、ホワイテックスSKC（以上、商品名；住友化学株式会社製）、チノパールAMS-GX、チノパールDBS-X、チノパールCBS-X（以上、商品名；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、Lemonite CBUS-3B（以上、商品名；Khyati Chemicals社製）等が挙げられる。これらの中ではチノパールCBS-X、チノパールAMS-GXが好ましい。

蛍光増白剤としては1種を単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

粒状洗剤組成物中の蛍光増白剤の含有量は、0.001質量%以上1質量%以下が好ましい。

[0049] <<酵素>>

酵素としては、酵素の反応性から分類すると、ハイドロラーゼ類、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、本発明においてはいずれも適用できる。中でも、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、ペクチナーゼ等が好ましい。

プロテアーゼとしては、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、パパイン、プロメリン、カルボキシペプチターゼA又はB、アミノペプチターゼ、アスパーギロペプチターゼA又はB等が挙げられる。プロテアーゼの市販品としては、サビナーゼ、アルカラーゼ、カンナーゼ、エバラーゼ、デオザイム（以上、商品名；ノボザイムズ社製）；API21（商品名；昭和電工株式会社製）；マクサカル、マクサペム（以上、商品名；ジェネンコア社製）；プロテアーゼK-14又はK-16（特開平5-25492号公報に記載のプロテアーゼ）等を挙げることができる。

エステラーゼとしては、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、ホスホターゼ類等が挙げられる。

リパーゼとしては、リポラーゼ、ライペックス（以上、商品名；ノボザイムズ社製）、リポサム（商品名；昭和電工株式会社製）等の市販のリパーゼ等を挙げることができる。

セルラーゼとしては、セルザイム（商品名；ノボザイムズ社製）；アルカリセルラーゼK、アルカリセルラーゼK-344、アルカリセルラーゼK-534、アルカリセルラーゼK-539、アルカリセルラーゼK-577、アルカリセルラーゼK-425、アルカリセルラーゼK-521、アルカリセルラーゼK-580、アルカリセルラーゼK-588、アルカリセルラーゼ

K-597、アルカリセルラーゼK-522、CMCアーゼI、CMCアーゼII、アルカリセルラーゼE-I、及びアルカリセルラーゼE-III（以上、特開昭63-264699号公報に記載のセルラーゼ）等が挙げられる。

アミラーゼとしては、市販のステインザイム、ターマミル、デュラミル（以上、商品名；ノボザイムズ社製）等を挙げることができる。

上記酵素は、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

なお、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）にドライブレンドした状態で使用することが好ましい。

粒状洗剤組成物中の酵素の含有量は、0.05～5質量%が好ましい。

[0050] <<酵素安定剤>>

酵素安定剤としては、例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩、ポリオール、蟻酸、ホウ素化合物等を配合することができる。これらの中では、4ホウ酸ナトリウム、塩化カルシウム等が好ましい。

酵素安定剤としては1種を単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

粒状洗剤組成物中の酵素安定剤の含有量は、0.05～2質量%以下が好ましい。

[0051] <<ポリマー類>>

本発明においては、粒状洗剤組成物の粒子を高密度化する場合に使用されるバインダーもしくは粉体物性調整剤として、又は疎水性微粒子（汚れ）に対する再汚染防止効果を付与するため、平均分子量が200～200000のポリエチレングリコール、重量平均分子量1000～100000のアクリル酸及び／又はマレイン酸ポリマーの塩、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）等のセルロース誘導体等を配合することができる。

また、汚れ放出剤としてテレフタル酸に由来する繰返し単位と、エチレン

グリコール及び／又はプロピレングリコールに由来する繰返し単位とのコポリマー、又はターポリマー等を配合することができる。

また、色移り防止効果を付与するため、ポリビニルピロリドン等を配合することができる。

上記ポリマー類の中でも、被洗濯物への柔軟性付与効果、再汚染防止の観点から、HPMCが好ましく、重量平均分子量2万以上のHPMCがより好ましい。かかるポリマー類は、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

粒状洗剤組成物中の上記ポリマー類の含有量は、0.05～5質量%が好ましい。

[0052] <<ケーキング防止剤>>

ケーキング防止剤としては、例えば、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。

ケーキング防止剤としては1種を単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

[0053] <<還元剤>>

還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等が挙げられる。

[0054] <<金属イオン捕捉剤>>

金属イオン捕捉剤は、水道水中の微量金属イオン等を捕捉し、金属イオンの被洗濯物への吸着を抑制する効果を有する。

粒状洗剤組成物に配合することができる金属イオン捕捉剤としては、前記任意洗浄性ビルダーに包含されるものの他に、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、グリコールエチレンジアミン6酢酸等のアミノポリ酢酸類；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸（HEDP-H）、エタン-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、ヒドロキシエタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシー-1,

２－ジホスホン酸、ヒドロキシメタンホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリ（メチレンホスホン酸）、２－ヒドロキシエチルイミノジ（メチレンホスホン酸）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）等の有機ホスホン酸誘導体又はその塩；ジグリコール酸、酒石酸、シュウ酸、グルコン酸等の有機酸類又はその塩等が挙げられる。

上記金属イオン捕捉剤は、１種単独で、又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

粒状洗剤組成物中の金属イオン捕捉剤の含有量は、性能を損なわない範囲で用いるよう配慮が必要となる。

[0055] ≪ pH調整剤 ≫

pH調整剤としては、前記洗浄性ビルダーとして挙げたアルカリ剤、その他、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカリ性化合物、前記金属イオン捕捉剤、リン酸２水素カリウム等のアルカリ金属リン酸２水素塩、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、グルコン酸、硫酸、塩酸、クエン酸等の酸性化合物等が挙げられる。また、洗浄時に繊維の汚れに由来する酸成分によるpHの低下を防止するための緩衝剤の使用も可能である。これらのpH調整剤は、１種単独で、又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0056] （製造方法）

本発明の粒状洗剤組成物の製造方法は、公知の製造方法により製造できる。例えば、（Ａ）～（Ｄ）成分、必要に応じて（Ｅ）成分や任意成分を水に分散・溶解した後、噴霧乾燥して粉末状の粒状洗剤組成物を得ることができる。また、例えば、（Ａ）～（Ｄ）成分、必要に応じて（Ｅ）成分や任意成分を捏和・押出、攪拌造粒、転動造粒等の装置に供して、捏和や造粒、圧縮成形等を施し、さらに必要に応じて粉碎等により所望する形態の粒状洗剤組成物を得ることができる。

[0057] （洗濯方法）

本発明の粒状洗剤組成物を用いた洗濯方法としては、特に制限されず、公知の洗濯方法と同様であってよい。具体例として、粒状洗剤組成物を水中に投入し、前記水（洗濯液）中で被洗濯物を洗濯する方法が挙げられる。被洗濯物の洗濯は、手洗い洗濯であっても、洗濯機（二槽式洗濯機、全自動洗濯機、ドラム式洗濯機等）による洗濯であってもよいが、本発明の有効性の点から、例えば桶に水を入れ粒状洗剤組成物を溶かして衣類を洗浄する手洗い洗濯が好ましい。水中への粒状洗剤組成物の投入量は、（Ａ）成分及びその他の界面活性剤の配合量によっても異なるが、洗濯液中の粒状洗剤組成物の濃度は、手洗い洗濯用として０．１質量％以上１０質量％未満、洗濯機用として０．０１質量％以上１質量％未満とされる。

本発明の粒状洗剤組成物による洗濯対象としては、一般的に粒状洗剤組成物による洗濯の対象（被洗濯物）とされているものと同様であってよく、例えば衣料、布巾、シーツ、カーテン等の繊維製品が挙げられる。

[0058] 本発明によれば、（Ａ）～（Ｄ）成分を含有するため、硬度の高い水（例えば、１０°ＤＨ以上）を用いて洗濯を行っても、優れた洗浄力及び泡持続性を発揮し、かつすすぎ性が良好である。加えて、粒状洗剤組成物は、特定粒子を１０～５０質量％を含むため、特定粒子によるスクラブ感により、使用者は良好な洗浄実感を得ることができる。

実施例

[0059] 以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本実施例において、「％」は特に言及しない限り「質量％」であり、「部」は「質量部」である。

表１～８の各成分の配合量は、純分換算した配合量を示した。

表中の「ゼオライト＊」の配合量は、ＭＥＳ洗剤用粒子中のゼオライトと、別添加するゼオライトとの合計量を示す。

[0060] （使用原料）

<（Ａ）成分>

・ α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩 (MES) : 下記の製造例に従い製造したもの (上記 (I) 式において、 $[R^1$ の炭素数 14 の (A) 成分] : $[R^1$ の炭素数 16 の (A) 成分] = 90 : 10、 R^2 の炭素数 1、M がナトリウムカチオン。MES の AI = 86.6%、ゼオライト 4.0%、水分 3.4%、硫酸ナトリウム 2.2%、メチルサルフェート 3.8%。) 。

[0061] MES の製造例

≪ 1. ペースト状の MES の製造 ≫

攪拌機付きの容量 1 kL の反応装置に、脂肪酸メチルエステル混合物 (パルミチン酸メチル (商品名「パステル M-16」、ライオン株式会社製) と、ステアリン酸メチル (商品名「パステル M-180」、ライオン株式会社製) を 9 : 1 の質量比になるように予め混合した混合物) 330 kg を注入し、攪拌しながら、着色抑制剤として無水硫酸ナトリウムを前記脂肪酸メチルエステル混合物に対して 5% 投入した。その後、攪拌を継続しながら、反応温度 80°C で、窒素ガスで 4 容量% に希釈した SO₃ ガス (スルホン化ガス) 110 kg (前記脂肪酸メチルエステル混合物に対して 1.2 倍モル) をバブリングしながら 3 時間かけて等速で吹き込み、引き続き、80°C に保ちながら 30 分間熟成を行った。その後、低級アルコールとしてメタノール (工業グレード水分 500 ppm 以下、住友化学工業株式会社製) を 14 kg 供給し、エステル化を行った。エステル化温度は 80°C、熟成時間は 30 分であった。

次いで、反応装置から抜き出したエステル化物を、ラインミキサーを用いて当量の水酸化ナトリウム (工業グレード、ダイソー株式会社製) 水溶液を添加することにより連続的に中和した。

次いで、この中和物を漂白剤混合ラインに注入し、35% 過酸化水素水 (35% 工業用過酸化水素、三菱ガス化学株式会社製) を純分換算で、AI 濃度 (α -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム塩 (MES-Na) と α -スルホ脂肪酸ジナトリウム塩 (di-Na 塩) との合計濃度) に対して 1% 供給、混合し、80°C に保ち漂白を行い、ペースト状の MES を得た。

[0062] ≪ 2. MESペーストの濃縮≫

上で得られたMESペーストを、回転数 1, 060 rpm、羽根先端速度約 11 m/s で回転している真空薄膜蒸発機（伝熱面：0.5 m²、筒状の処理部の内径：205 mm、伝熱面と掻き取り手段である羽根先端とのクリアランス：3 mm、商品名「エクセバ」、神鋼パンテック株式会社製）に 35 kg/h で導入し、内壁加熱温度（伝熱面の温度）135℃、真空度（処理部内の圧力）0.007～0.014 MPa の条件で濃縮を行った。

得られた濃縮物の温度は 115℃ であり、水分含有量は 2.5% であった。

なお、水分含有量は、約 0.05 g の試料をカールフィッシャー水分計（京都電子工業株式会社製、モデル：MKC-210、Method：2、攪拌速度 4）にて測定した値である。

[0063] ≪ 3. MES 固形物の製造≫

濃縮により得られたMESペーストを、投入プーリー間クリアランスを 2 mm に調整した日本ベルティング株式会社製ダブルベルト式ベルトクーラー（NR3-L o. クーラー）に連続的に 222 kg/h で供給し、冷却した。この際のベルト移動速度は 6 m/s とし、また、冷却水の流量は上ベルト側 1500 L/h（ベルト裏面上に向流方式で流下して冷却）、下ベルト側 1800 L/h（ベルト裏面に噴霧して冷却）とし、冷却水供給温度は 20℃ であった。冷却ベルトから排出されて得られた界面活性剤含有物シートを排出プーリー付近に設置された付属の解砕機にて 200 rpm の回転数で解砕し、25℃ のフレーク状のMES 固形物を得た。

[0064] ≪ 4. MES 洗剤用粒子の製造≫

得られたフレーク状のMES 固形物（温度は 25℃）を、スクリュ押出式造粒機（ホソカワミクロン株式会社製、エクストールド・オーミックス EM-6 型、主軸回転数 70 rpm）の原料投入口から、100 kg/h の速度で連続的に供給した。そして、スクリュ軸を回転させ第一及び第二パドルを 100 rpm で回転させることによって、MES 固形物を混練すると共に第三オリフィスプレートの孔から押出して、ヌードル状のMES 固形物を得た。

。

このヌードルを室温にて30℃まで冷却した後、ヌードル状MES95部を粉末A型ゼオライト5部と共に粉砕機（岡田精工株式会社製、スピードミルND-10型、ブレード回転数840rpm、スクリーンφ4mmに1kg/minの速度で投入して解砕し、平均粒子径500μmのMES洗剤用粒子を得た。

[0065] < (A') 成分 : (A) 成分の比較品 >

・ C12石鹼 : ラウリン酸ナトリウム、関東化学株式会社製

[0066] < (B) 成分 >

・ 直鎖C8高級アルコール : オクチルアルコール、コノール10WS（商品名）、新日本理化株式会社製

・ 直鎖C10高級アルコール : デシルアルコール、コノール1098（商品名）、新日本理化株式会社製

・ 直鎖C12高級アルコール : ラウリルアルコール、コノール20P（商品名）、新日本理化株式会社製

・ C13高級アルコール : 炭素鎖が分岐のもの（2-メチル体）を含有しており、直鎖体は49%、ダイヤドール13（商品名）、三菱化学株式会社製

・ 直鎖C12/14高級アルコール : 炭素数12のものが68-74質量%、炭素数14のものが24-30質量%、CO-1270（商品名）、P & G Chemicals社製

・ 直鎖C14高級アルコール : ミリスチルアルコール、コノール1495（商品名）、新日本理化株式会社製

・ 直鎖C16高級アルコール : セタノール、コノール1695（商品名）、新日本理化株式会社製

・ 直鎖高級アルコール : ステアリルアルコール、コノール30SS（商品名）、新日本理化株式会社製

[0067] < (C) 成分 >

・ トリポリリン酸ナトリウム（STPP） : セントラル硝子株式会社製

- ・ピロリン酸ナトリウム（TSPP）：日本化学工業株式会社製

[0068] <（D）成分>

- ・炭酸ナトリウム：粒灰、旭硝子株式会社製
- ・珪酸ナトリウム：2号珪酸ナトリウム、粉末珪酸ソーダ2号（商品名）、日本化学工業株式会社製

[0069] <（E）成分>

- ・ラウリル硫酸エステルナトリウム（AS-Na）：SLS（商品名）、PEPMACO MANUFACTURING CORPORATION製
- ・直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS-Na）：直鎖アルキル基の炭素数が10～14である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（ライポンLH-200（ライオン株式会社製）LAS-H（純分96%））を噴霧乾燥用スラリー調製時又は造粒時に中和したもの。表中の配合量はLAS-Naとしての質量%を示す。

[0070] <その他>

- ・ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）：炭素数12～16のアルキル基をもつアルコール（CO-1214（商品名）、P & G Chemicals社製）に、エチレンオキサイドを平均9モル付加させた化合物（純分90%、ライオン株式会社製）
- ・ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（アルコールにEO及びPOを付加させた化合物）：炭素数12～C13の高級アルコール（ネオドール23（商品名）、シェルケミカルズジャパン株式会社製）に、エチレンオキサイドを平均15モル、及びプロピレンオキサイドを平均3モル付加させた化合物、ライオン株式会社製
- ・硫酸ナトリウム：中性無水芒硝、日本化学工業株式会社製
- ・ゼオライト：A型ゼオライト、ゼオライトNa-4A（商品名）、純分80%、THAI SILICATE CHEMICALS社製
- ・蛍光増白剤CBS：チノパールCBS-X（商品名）、チバ・ジャパン株式会社製

・蛍光増白剤AMS：チノパールAMS-GX（商品名）、チバ・ジャパン株式会社製

・酵素：プロテアーゼ（サビナーゼ12T）／アミラーゼ（ステインザイム12T）／リパーゼ（LIPEX100T）／セルラーゼ（セルクリーン4500T）／グルコシダーゼ（マンナウェイ4.0T）（以上、すべてノボザイムズ・ジャパン株式会社製）＝6／2／2／1／4（質量比）の混合物

・香料：特開2002-146399号公報[表11]～[表18]に示す香料組成物A

・色素：群青（Ultramarine Blue、大日精化工業株式会社製）

[0071]（実施例1～27、比較例1、3～11）

下記製造方法Aにより、表1～4、7～8に示す組成の粒状洗剤組成物を製造した。表中、硫酸ナトリウムの「バランス」は、粒状洗剤組成物の全量が100%となる量を示す。

[0072]＜粒状洗剤組成物の製造方法A＞

粒状洗剤組成物の製造には、FS-1200高速ミキサー／造粒機（深江工業株式会社製）を用いた。（C）成分、（D）成分、硫酸ナトリウム、粉末A型ゼオライトの一部（後述の表面改質用の粉末A型ゼオライト（1.6%相当量）を除く量）をミキサーにより、攪拌機速度100rpm、剪断機速度2000rpmで60秒間ドライブレンドした。水（0.375%相当量）を加え、ミキサーを同じ攪拌機速度及び剪断機速度で90秒間作動させた。温度は、通水した冷却ジャケットで50℃以下に維持した。結合剤としての水（1.4%相当量）とノニオン界面活性剤（AE及びアルコールEO／PO付加物）とをミキサーに加え、攪拌機速度100rpm、剪断機速度2000rpmで180秒間粒状化处理した。温度は通水した冷却ジャケットにより50℃以下に維持した。このステップで得られた生成物は粒状固体であった。ミキサーの剪断機を停止させ、攪拌機を速度90rpmで120秒間攪拌しながら、酵素、MES洗剤用粒子を添加して、さらに粉末A型ゼオ

ライト（純分換算で1.6%相当量）を添加して表面改質し、香料及び（B）成分を噴霧して界面活性剤含有粒子を得た。得られた界面活性剤含有粒子について、一部を着色するために、ベルトコンベア（速度：0.5m/s）で移送しつつ（ベルトコンベア上の界面活性剤含有粒子層の高さ30mm、層幅300mm）、色素の20%水分散液を噴霧し、水分量4%の粒状洗剤組成物を得た。

[0073] （実施例28～30）

下記製造方法Bにより、表4に示す組成の粒状洗剤組成物を製造した。表中、硫酸ナトリウムの「バランス」は、粒状洗剤組成物の全量が100%となる量を示す。

[0074] <粒状洗剤組成物の製造方法B>

LAS-Na、又はAS-Na、（C）成分、（D）成分、硫酸ナトリウム、蛍光増白剤（CBS、AMS）、（B）成分、粉末A型ゼオライトの一部（後述のレーディゲミキサー投入分とVブレンダー投入分との合計（2.4%相当量）を除く量）を水に溶解もしくは分散させた水分38%のスラリーを調製し、このスラリーを向流式噴霧乾燥塔にて熱風温度300℃の条件で噴霧乾燥し噴霧乾燥粒子を得た。

得られた噴霧乾燥粒子を、鋤刃状ショベルが備えられ、ショベル壁面間クリアランスが5mmのレーディゲミキサー（株式会社マツボー製、M20型）に投入（充填率50容積%）し、主軸200rpm、チョッパー200rpmで攪拌した。そこにノニオン界面活性剤（AE及びアルコールEO/PO付加物）を2分間かけて投入し、5分間攪拌した後、粉末A型ゼオライトの一部（純分換算で0.8%相当量）を投入して2分間攪拌して界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子、粉末A型ゼオライトの一部（純分換算で1.6%相当量）、酵素及びMES洗剤用粒子をVブレンダーで混合し、香料を噴霧した。さらに界面活性剤含有粒子の一部を着色するために製造方法Aと同様な方法で色素の20%水分散液を噴霧し、水分含量7%の粒状洗剤組成

物を得た。

[0075] (実施例 3 1 ~ 4 7、比較例 2)

下記製造方法 C により、表 4 ~ 7 に示す組成の粒状洗剤組成物を製造した。

表中、硫酸ナトリウムの「バランス」は、粒状洗剤組成物の全量が 100% となる量を示す。

[0076] <粒状洗剤組成物の製造方法 C>

攪拌装置を装備したジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を 50℃ に調整した。これに硫酸ナトリウム、蛍光増白剤 (CBS、AMS) を添加し 10 分間攪拌した。続いて、アニオン界面活性剤 (LAS-Na (LAS-H を NaOH で中和したもの)、AS-Na 又は石鹼)、(C) 成分、(D) 成分を添加した後、10 分間攪拌し粉末 A 型ゼオライトの一部 (後述の V ブレンダー投入分 (1.6% 相当量) を除く量) を添加した。さらに 30 分間攪拌して噴霧乾燥用スラリーを調製した。得られた噴霧乾燥用スラリーの温度は 50℃ であった。このスラリーを、圧力噴霧ノズルを具備した向流式噴霧乾燥装置で噴霧乾燥して噴霧乾燥粒子を得た。

得られた噴霧乾燥粒子と、粉末 A 型ゼオライトの一部 (純分換算で 1.6% 相当量)、酵素 (プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、グルコシダーゼ) を V ブレンダーで混合した。さらに、MES 洗剤用粒子を添加した後、香料、ノニオン界面活性剤 (AE 及びアルコール EO/PO 付加物) と (B) 成分とを噴霧して、界面活性剤含有粒子を得た。得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、製造方法 A と同様な方法で色素の 20% 水分散液を噴霧し、水分量 6% の粒状洗剤組成物を得た。

[0077] (粒子径の調整)

得られた粒状洗剤組成物について、以下の操作により粒子径を調整した。

内径 20 cm の篩 A (目開き: 1400 μ m)、篩 B (目開き: 710 μ m)、篩 C (目開き: 45 μ m) 及び受け皿 D (いずれも東京スクリーン株式会社製) を用意した。受け皿 D の上に篩 C、篩 B、篩 A の順で篩をセットした。一回の篩い分け操作で 100 g の粒状洗剤組成物を篩 A の上に乗せた。

上蓋をかぶせ、J I S K 3 3 6 2 に準拠し篩い操作を行った。篩い操作は、粒状洗剤組成物が網の面に均等に広がるように、篩を傾けて片手で持ち、他方の手を 1 5 0 回、篩の縁を打ち当てた。2 5 回打ち当てる毎に篩を約 1 / 6 回転させた。

篩 B 上に残った粒状洗剤組成物（粒子径 $710\text{ }\mu\text{m}$ 超 $1400\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子）と、篩 C 上に残った粒状洗剤組成物（粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 超 $710\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子）のみを表中の $710\text{ }\mu\text{m}$ 超 $1400\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子割合、粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 超 $710\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子割合となるように混合して、各例の粒状洗剤組成物とした。

[0078] （評価方法）

<スクラブ感評価>

洗い桶（内径 30 cm ϕ 、深さ 10 cm ）に硬度調整済み、水温 25°C の水 1 L を入れた。水の硬度は、塩化カルシウム 2 水和物 262.5 g を 10 L のイオン交換水に溶解して 1000°DH 硬水を調製し、次いで、 15°DH 硬水となるようにイオン交換水で希釈して調整した（ $1^{\circ}\text{DH}=10\text{ mg}$ （酸化カルシウム）/ L （水））。下記組成の污垢油を綿肌シャツに対し 0.2 質量%で含浸したものを 1 枚（約 150 g ）入れ、次いで、各例の粒状洗剤組成物 1 g を綿肌シャツに振り掛け、1 分間手洗いして、スクラブ感の評価を行った。スクラブ感の評価は、10 人のパネラーが以下の判定基準により判定し、その平均点を下記評価基準に分類して評価した。

[0079] <<污垢油の組成>>

オレイン酸：45%

トリオレイン：25%

コレステロールオレート：19.5%

流動パラフィン：4%

スクワレン：4%

コレステロール：2.5%

[0080] <<判定基準>>

3点：スクラブ感がある

2点：ややスクラブ感がある

1点：スクラブ感を感じない

[0081] <<評価基準>>

◎（合格）：平均点が2.5点以上

○（合格）：平均点が2.0以上2.5点未満

×（不合格）：平均点が2.0点未満

[0082] <粒子溶け残り評価>

二槽式洗濯機（CW-C30A1-1、三菱電機株式会社製）に、水温20℃、硬度15°DHの水30Lを満たし、そこに各例の粒状洗剤組成物を50g入れ、30秒間標準水流で攪拌した。次に試験布として污垢油を黒色のシャツに対し0.2質量%で含浸したものを7枚（約1kg）入れてソフト水流で5分間洗浄した。洗浄後、脱水し、水温20℃、硬度15°DHの水30Lで3分間すすいだ。すすぎの操作は合計2回行った。2回目のすすぎ後、脱水した黒色のシャツに付着している粒子の合計値を求め、下記評価基準に従って評価した。

[0083] <<評価基準>>

◎（合格）：粒子が綿肌シャツに付着していない。

○（合格）：粒子が綿肌シャツに1個以上5個未満付着している。

△（合格）：粒子が綿肌シャツに5個以上15個未満付着している。

×（不合格）：粒子が綿肌シャツに15個以上付着している。

[0084] <洗浄力評価>

洗浄力は、以下の方法により求められた洗浄率により評価した。

汚染布には、市販の汚染布（WFK-10D、Washerei Forschungsinstitute社製）5×5cmに裁断したものをを用いた。洗浄試験器には、Terg-O-tometer（UNITED STATES TESTING社製）を用いた。

水温25℃、硬度15°DHの水900mLと、各例の粒状洗剤組成物2.

7 g とを洗浄試験器に入れ、上記の汚染布 10 枚と、洗浄メリヤス布とを入れ、浴比 30 倍に合わせて 120 rpm、25℃で 10 分間洗浄した。その後、二槽式洗濯機（品番：CW-C30A1-H1、三菱電機株式会社製）に移し、1 分間脱水後、水温 25℃、硬度 15° DH の 30 L 中で 3 分間濯ぎ、風乾した。

未洗浄の汚染布及び洗浄後の汚染布について、それぞれ反射率を日本電色社製の色差計（製品名：SE200 型）で測定し、洗浄率（%）を下記（2）式で算出した。

$$\text{洗浄率（\%）} = \left[\left(\text{洗浄前の汚染布の } K/S - \text{洗浄後の汚染布の } K/S \right) / \left(\text{洗浄前の汚染布の } K/S - \text{未汚れ布の } K/S \right) \right] \times 100 \quad \cdots (2)$$

[式中、 $K/S = (1 - R/100)^2 / (2R/100)$ であり、R は反射率（%）である]

汚染布 10 枚について洗浄率（%）を算出し、汚染布 10 枚の洗浄率の平均値を求めた。その平均値が 65% 以上の洗剤組成物を合格とした。

[0085] <泡持続性評価>

水温 25℃、硬度 15° DH の水 1 L に、各例の粒状洗剤組成物 3 g を溶解して溶液を調製した。内径 3 cm、高さ 25 cm のガラス製の円筒管に、調製した溶液 20 mL と污垢油 5 μ L とを投入した。次いで、25℃恒温としつつ、振とう機を用いて 1 分間振とうし、振とう停止から 5 分後の泡の高さ（mm）を測定した。

振とう停止から 5 分後の泡の高さが 20 mm 以上の洗剤組成物を合格とした。

[0086] <すすぎ性評価>

二槽式洗濯機（CW-C30A1-1、三菱電機株式会社製）に、水温 25℃、硬度 15° DH の水 30 L を満たし、ここに各例の粒状洗剤組成物 50 g を入れ、30 秒間標準水流で攪拌した。次に試験布として污垢油を綿肌シャツに対し 0.2 質量% で含浸したものを 7 枚（約 1 kg）入れて標準水流で 10 分間洗浄した。洗浄後、脱水し、水温 25℃、硬度 15° DH の水 3

0 Lで3分間すすいだ。すすぎの操作は合計2回行った。2回目のすすぎ終了後のすすぎ液の状態を下記評価基準に従って評価した。

[0087] <<評価基準>>

◎（合格）：泡の大きさは1 mm以下であり、泡が液面の10%未満である。

○（合格）：泡の大きさは1 mm以下であり、泡が液面の10%以上50%未満を占める。

△（合格）：泡の大きさは1 mm以下であり、泡が液面の50%以上を占める。

×（不合格）：泡が液面の50%以上を占め、2～3 mm程度の泡がある。

[0088] 各例の粒状洗剤組成物について、スクラブ感評価、粒子溶け残り評価、洗浄率測定、泡持続性評価及びすすぎ性評価を行い、その結果を表に示す。

[0089]

[表1]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子	23.09	5.77	11.55	34.64	46.19	23.09	23.09	23.09
	内訳								
	(A)成分: MES	20.00	5.00	10.00	30.00	40.00	20.00	20.00	20.00
	ゼオライト	0.92	0.23	0.46	1.39	1.85	0.92	0.92	0.92
	(A')成分								
	C12石鹼	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B)成分								
	C8高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C10高級アルコール	-	-	-	-	-	0.4	-	-
	C12高級アルコール	-	-	-	-	-	-	0.4	-
	C13高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	0.4
	C12/14高級アルコール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	-
	C14高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C16高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C18高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C)成分								
	STPP	10	10	10	10	10	10	10	10
	TSP	-	-	-	-	-	-	-	-
	(D)成分								
	炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10	10
	珪酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E)成分								
	LAS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-
	AS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-
	その他								
	ゼオライト*	7	7	7	7	7	7	7	7
	AE	1	1	1	1	1	1	1	1
	アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1	1	1	1	1
	蛍光増白剤CBS	-	-	-	-	-	-	-	-
	蛍光増白剤AMS	-	-	-	-	-	-	-	-
	酵素	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	色素	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	水分	4	4	4	4	4	4	4	4
	硫酸ナトリウム	バランス							
	計	100	100	100	100	100	100	100	100
710 μ m超1400 μ m以下の粒子割合(質量%)		25	25	25	25	25	25	25	25
45 μ m超710 μ m以下の粒子割合(質量%)		75	75	75	75	75	75	75	75
(A)成分/(B)成分(質量比)		50	12.5	25	75	100	50	50	50
製造方法		A	A	A	A	A	A	A	A
評価結果	スクラブ感	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	粒子溶け残り	○	◎	○	△	△	○	○	○
	洗浄率(%)	73	65	68	75	76	72	73	73
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))	43	21	32	46	49	22	38	25
	すすぎ性	○	◎	○	△	△	○	○	○

*:その他の欄のゼオライトの配合量は、MES洗剤用粒子中のゼオライトと別添加するゼオライト量との合計量を表す(以下同様)。

[表2]

			実施例							
			9	10	11	12	13	14	15	16
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子		23.09	23.09	23.09	23.09	23.09	23.09	23.09	23.09
	内訳	(A)成分: MES	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
		ゼオライト	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	(A')成分	C12石鹼	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B)成分	C8高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C10高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C12高級アルコール	0.2	0.3	-	-	0.2	0.35	-	-
		C13高級アルコール	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-
		C12/14高級アルコール	-	-	-	-	-	-	0.1	0.2
		C14高級アルコール	-	-	0.4	-	0.2	0.05	-	-
		C16高級アルコール	-	-	-	0.4	-	-	-	-
		C18高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C)成分	STPP	10	10	10	10	10	10	10	10
		TSP	-	-	-	-	-	-	-	-
	(D)成分	炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10	10
		珪酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E)成分	LAS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-
		AS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-
	その他	ゼオライト*	7	7	7	7	7	7	7	7
		AE	1	1	1	1	1	1	1	1
		アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1	1	1	1	1
		蛍光増白剤CBS	-	-	-	-	-	-	-	-
		蛍光増白剤AMS	-	-	-	-	-	-	-	-
		酵素	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		色素	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		水分	4	4	4	4	4	4	4	4
		硫酸ナトリウム	バランス							
	計		100	100	100	100	100	100	100	100
710μm超1400μm以下の粒子割合(質量%)		25	25	25	25	25	25	25	25	
45μm超710μm以下の粒子割合(質量%)		75	75	75	75	75	75	75	75	
(A)成分/(B)成分(質量比)		50	50	50	50	50	50	200	100	
製造方法		A	A	A	A	A	A	A	A	
評価結果	スクラブ感		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	粒子溶け残り		○	○	○	○	○	○	○	
	洗浄率(%)		73	72	73	72	73	72	73	
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))		28	32	31	21	40	41	23	39
	すすぎ性		○	○	○	○	○	○	○	○

[0091]

[表3]

			実施例							
			17	18	19	20	21	22	23	24
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子		23.09	23.09	23.09	23.09	23.09	23.09	23.09	23.09
	内訳	(A)成分: MES	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
		ゼオライト	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	(A')成分	C12石鹼	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B)成分	C8高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C10高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C12高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C13高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C12/14高級アルコール	0.7	1.0	1.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		C14高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C16高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C18高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C)成分	STPP	10	10	10	-	5	3	10	10
		TSP	-	-	-	10	5	-	-	-
	(D)成分	炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	-	5
		珪酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	10	5
	(E)成分	LAS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-
		AS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-
	その他	ゼオライト*	7	7	7	7	7	7	7	7
		AE	1	1	1	1	1	1	1	1
		アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1	1	1	1	1
		蛍光増白剤CBS	-	-	-	-	-	-	-	-
		蛍光増白剤AMS	-	-	-	-	-	-	-	-
		酵素	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		色素	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		水分	4	4	4	4	4	4	4	4
		硫酸ナトリウム	バランス							
	計		100	100	100	100	100	100	100	100
710μm超1400μm以下の粒子割合(質量%)			25	25	25	25	25	25	25	25
45μm超710μm以下の粒子割合(質量%)			75	75	75	75	75	75	75	75
(A)成分/(B)成分(質量比)			28.6	20	13.3	50	50	50	50	50
製造方法			A	A	A	A	A	A	A	A
評価結果	スクラブ感		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	粒子溶け残り		○	○	○	○	○	○	○	○
	洗浄率(%)		72	72	71	71	72	70	73	72
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))		42	44	45	43	44	43	41	43
	すすぎ性		○	○	△	○	○	○	○	○

[0092]

[表4]

		実施例							
		25	26	27	28	29	30	31	32
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子	23.09	23.09	23.09	34.64	23.09	23.09	17.32	11.55
	内訳								
	(A)成分: MES	20.00	20.00	20.00	30.00	20.00	20.00	15.00	10.00
	ゼオライト	0.92	0.92	0.92	1.39	0.92	0.92	0.69	0.46
	(A')成分								
	C12石鹼	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B)成分								
	C8高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C10高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C12高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C13高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C12/14高級アルコール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	C14高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C16高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	C18高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C)成分								
	STPP	10	10	10	10	10	10	10	10
	TSP	-	-	-	-	-	-	-	-
	(D)成分								
	炭酸ナトリウム	5	10	10	10	10	10	10	10
	珪酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E)成分								
	LAS-Na	-	-	-	-	10	-	-	-
	AS-Na	-	-	-	10	-	10	5	10
	その他								
	ゼオライト*	7	7	7	7	7	7	7	7
	AE	1	1	1	1	1	1	1	1
	アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1	1	1	1	1
	蛍光増白剤CBS	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	蛍光増白剤AMS	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	酵素	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	色素	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	水分	4	4	4	7	7	7	6	6
	硫酸ナトリウム	バランス							
	計	100	100	100	100	100	100	100	100
710 μ m超1400 μ m以下の粒子割合(質量%)		25	10	50	25	25	25	25	25
45 μ m超710 μ m以下の粒子割合(質量%)		75	90	50	75	75	75	75	75
(A)成分/(B)成分(質量比)		50	50	50	75	50	50	37.5	25
製造方法		A	A	A	B	B	B	C	C
評価結果	スクラブ感	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	粒子溶け残り	○	◎	△	△	○	○	◎	◎
	洗浄率(%)	70	73	72	79	76	75	73	71
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))	47	40	40	61	55	58	51	53
	すすぎ性	○	◎	△	△	○	○	◎	◎

[0093]

[表5]

			実施例							
			33	34	35	36	37	38	39	40
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子		8.08	8.08	8.08	8.08	8.08	5.77	3.46	5.77
	内訳	(A)成分: MES	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	5.00	3.00	5.00
		ゼオライト	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.23	0.14	0.23
	(A')成分	C12石鹼	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B)成分	C8高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C10高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C12高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C13高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C12/14高級アルコール	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.1	0.4
		C14高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C16高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
		C18高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C)成分	STPP	30	-	10	10	10	10	10	10
		TSP	-	20	-	-	-	-	-	-
	(D)成分	炭酸ナトリウム	10	10	40	-	10	10	10	10
		珪酸ナトリウム	-	-	-	20	-	-	-	-
	(E)成分	LAS-Na	13	13	13	13	13	15	17	17
		AS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-
	その他	ゼオライト*	7	7	7	7	7	7	7	7
		AE	1	1	1	1	1	1	1	1
		アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1	1	1	1	1
		蛍光増白剤CBS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		蛍光増白剤AMS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		酵素	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		色素	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		水分	6	6	6	6	6	6	6	6
		硫酸ナトリウム	バランス							
	計		100	100	100	100	100	100	100	100
710μm超1400μm以下の粒子割合(質量%)			25	25	25	25	25	25	25	25
45μm超710μm以下の粒子割合(質量%)			75	75	75	75	75	75	75	75
(A)成分/(B)成分(質量比)			23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	12.5	30	12.5
製造方法			C	C	C	C	C	C	C	C
評価結果	スクラブ感		○	○	○	○	○	○	○	○
	粒子溶け残り		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	洗浄率(%)		77	75	76	75	72	70	70	71
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))		54	56	54	55	53	51	49	52
	すすぎ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0094]

[表6]

			実施例						
			41	42	43	44	45	46	47
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子		5.77	5.77	5.77	5.77	5.77	5.77	5.77
	内訳	(A)成分: MES	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
		ゼオライト	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	(A')成分	C12石鹼	-	-	-	-	-	-	-
	(B)成分	C8高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
		C10高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
		C12高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
		C13高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
		C12/14高級アルコール	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	0.35	0.4
		C14高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
		C16高級アルコール	-	-	-	-	-	0.05	-
		C18高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
	(C)成分	STPP	10	10	10	10	10	10	9
		TSP	-	-	-	-	-	-	-
	(D)成分	炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10
		珪酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-
	(E)成分	LAS-Na	20	10	15	15	15	15	15
		AS-Na	-	-	-	-	-	-	-
	その他	ゼオライト*	7	7	7	7	7	7	9
		AE	1	1	1	1	1	1	1
		アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1	1	1	1
		蛍光増白剤CBS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		蛍光増白剤AMS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		酵素	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		色素	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		水分	6	6	6	6	6	6	6
		硫酸ナトリウム	バランス						
	計		100	100	100	100	100	100	100
710μm超1400μm以下の粒子割合(質量%)			25	25	25	25	25	25	25
45μm超710μm以下の粒子割合(質量%)			75	75	75	75	75	75	75
(A)成分/(B)成分(質量比)			12.5	12.5	16.7	25	50	12.5	12.5
製造方法			C	C	C	C	C	C	C
評価結果	スクラブ感		○	○	○	○	○	○	○
	粒子溶け残り		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	洗浄率(%)		74	69	70	70	70	70	70
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))		55	45	49	47	45	50	51
	すすぎ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0095]

[表7]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子	-	-	23.09	23.09	23.09	23.09	23.09
	内訳							
	(A)成分: MES	-	-	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	ゼオライト	-	-	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	(A')成分							
	C12石鹼	-	20	-	-	-	-	-
	(B)成分							
	C8高級アルコール	-	-	-	-	-	0.5	-
	C10高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
	C12高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
	C13高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
	C12/14高級アルコール	0.4	0.4	-	0.04	2.5	-	-
	C14高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
	C16高級アルコール	-	-	-	-	-	-	-
	C18高級アルコール	-	-	-	-	-	-	0.5
	(C)成分							
	STPP	10	10	10	10	10	10	10
	TSP	-	-	-	-	-	-	-
	(D)成分							
	炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10
	珪酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-
	(E)成分							
	LAS-Na	-	-	-	-	-	-	-
	AS-Na	-	-	-	-	-	-	-
	その他							
	ゼオライト*	7	7	7	7	7	7	7
	AE	1	1	1	1	1	1	1
	アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1	1	1	1
	蛍光増白剤CBS	-	0.1	-	-	-	-	-
	蛍光増白剤AMS	-	0.1	-	-	-	-	-
	酵素	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	色素	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	水分	2	6	4	4	4	4	4
	硫酸ナトリウム	バランス						
	計	100	100	100	100	100	100	100
710 μ m超1400 μ m以下の粒子割合(質量%)		25	25	25	25	25	25	25
45 μ m超710 μ m以下の粒子割合(質量%)		75	75	75	75	75	75	75
(A)成分/(B)成分(質量比)		-	-	-	500	8	40	40
製造方法		A	C	A	A	A	A	A
評価結果	スクラブ感	×	◎	◎	◎	○	◎	◎
	粒子溶け残り	◎	△	○	○	◎	○	○
	洗浄率(%)	50	60	73	73	67	73	73
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))	0	10	13	14	36	15	13
	すすぎ性	◎	◎	○	○	×	○	○

[0096]

[表8]

			比較例			
			8	9	10	11
組成 (質量%)	MES洗剤用粒子		23.09	23.09	23.09	23.09
	内訳	(A)成分: MES	20.00	20.00	20.00	20.00
		ゼオライト	0.92	0.92	0.92	0.92
	(A')成分	C12石鹼	-	-	-	-
	(B)成分	C8高級アルコール	-	-	-	-
		C10高級アルコール	-	-	-	-
		C12高級アルコール	-	-	-	-
		C13高級アルコール	-	-	-	-
		C12/14高級アルコール	0.4	0.4	0.4	0.4
		C14高級アルコール	-	-	-	-
		C16高級アルコール	-	-	-	-
		C18高級アルコール	-	-	-	-
	(C)成分	STPP	-	20	10	10
		TSPP	-	-	-	-
	(D)成分	炭酸ナトリウム	20	-	10	10
		珪酸ナトリウム	-	-	-	-
	(E)成分	LAS-Na	-	-	-	-
		AS-Na	-	-	-	-
	その他	ゼオライト*	7	7	7	7
		AE	1	1	1	1
		アルコールEO/PO付加物	1	1	1	1
		蛍光増白剤CBS	-	-	-	-
		蛍光増白剤AMS	-	-	-	-
		酵素	1.5	1.5	1.5	1.5
		香料	0.1	0.1	0.1	0.1
		色素	0.01	0.01	0.01	0.01
		水分	4	4	4	4
		硫酸ナトリウム	バランス			
	計		100	100	100	100
710μm超1400μm以下の粒子割合(質量%)			25	25	4	60
45μm超710μm以下の粒子割合(質量%)			75	75	96	40
(A)成分/(B)成分(質量比)			50	50	50	50
製造方法			A	A	A	A
評価結果	スクラブ感		◎	◎	×	◎
	粒子溶け残り		○	○	○	×
	洗浄率(%)		62	64	74	72
	泡持続性 (5分後の泡高(mm))		28	51	31	25
	すすぎ性		○	○	◎	×

[0097] 表 1 ～ 6 に示すように、本発明を適用した実施例 1 ～ 47 の粒状洗剤組成物は、いずれもスクラブ感評価、粒子溶け残り評価、洗浄率測定、泡持続性評価及びすすぎ性評価の全てが良好であった。特に、(E) 成分を含有する実施例 28 ～ 47 は、泡持続性が 45 以上であり、泡持続性に優れていた。

一方、(A) 成分を含有しない比較例 1 ～ 2 は、洗浄率が 60 % 以下であり、実施例 1 ～ 47 に比べて洗浄力に劣るものであった。(B) 成分を含有しない比較例 3、(B) 成分の含有量が 0.04 質量%である比較例 4、高級アルコールの炭素数が本発明の範囲外である比較例 6 ～ 7 は、泡持続性が低いものであった。(B) 成分の含有量が 2.5 質量%である比較例 5 は、すすぎ性が「×」であり、また、アルコール臭が目立つものであった。

(C) 成分又は (D) 成分を含有しない比較例 8 ～ 9 は、洗浄率が 65 % 未満であった。特定粒子割合が 10 質量%未満の比較例 10 は、スクラブ感評価が「×」であり、特定粒子割合が 50 質量%超である比較例 11 は、溶け残り評価、すすぎ性評価がいずれも「×」であった。

以上の結果から、本発明を適用した粒状洗剤組成物は、硬度の高い水を用いて洗濯を行っても、優れた洗浄力及び泡持続性を発揮し、すすぎ性が良好で、かつ良好な洗浄実感が得られ、手洗い洗濯用に特に適していることが判った。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の粒状洗剤組成物によれば、硬度の高い水を用いて洗濯を行っても、優れた洗浄力及び泡持続性を発揮し、すすぎ性が良好で、かつ良好な洗浄実感が得られる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）～（Ｄ）成分を含有する粒状洗剤組成物であって、
粒子径 $710\mu\text{m}$ 超 $1400\mu\text{m}$ 以下の粒子が $10\sim 50$ 質量％であることを特徴とする粒状洗剤組成物。
- （Ａ）成分：下記（Ｉ）式で表される α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩。
- $$\text{R}^1-\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})-\text{COOR}^2 \quad \cdots \quad (\text{I})$$
- （式（Ｉ）中、 R^1 は、炭素数 $8\sim 18$ のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^2 は、アルキル基であり、 M は、対イオンを表す。）
- （Ｂ）成分：粒状洗剤組成物の総質量に対し、 0.1 質量％以上 2 質量％未満含まれる炭素数 $10\sim 16$ の高級アルコール。
- （Ｃ）成分：リン系ビルダー。
- （Ｄ）成分：アルカリビルダー。
- [請求項2] （Ａ）成分の含有量／（Ｂ）成分の含有量で表される質量比が、 $20\sim 100$ であることを特徴とする、請求項１に記載の粒状洗剤組成物。
- [請求項3] 下記（Ｅ）成分を含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載の粒状洗剤組成物。
- （Ｅ）成分：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩及びアルケニルエーテル硫酸塩から選択される少なくとも１種のアニオン界面活性剤。
- [請求項4] 手洗い洗濯用であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の粒状洗剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D17/06(2006.01)i, C11D1/14(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i, C11D1/28(2006.01)i, C11D1/29(2006.01)i, C11D3/06(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i

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)

C11D17/06, C11D1/14, C11D1/22, C11D1/28, C11D1/29, C11D3/06, C11D3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-239865 A (Lion Corp.), 08 September 2005 (08.09.2005), paragraphs [0092] to [0141] (Family: none)	1-4
Y	JP 11-035998 A (Kao Corp.), 09 February 1999 (09.02.1999), claims; paragraphs [0082] to [0086] (Family: none)	1-4
A	WO 2004/094313 A1 (Lion Corp.), 04 November 2004 (04.11.2004), page 6, lines 7 to 17; page 11, lines 8 to 14; page 38, lines 3 to 13; descriptions of page 39, line 18 to page 66 & KR 10-2006-0006915 A & CN 1777561 A	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
11 May, 2011 (11.05.11)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11D17/06(2006.01)i, C11D1/14(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i, C11D1/28(2006.01)i,
C11D1/29(2006.01)i, C11D3/06(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11D17/06, C11D1/14, C11D1/22, C11D1/28, C11D1/29, C11D3/06, C11D3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-239865 A (ライオン株式会社) 2005.09.08, 【0092】 - 【0141】 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 11-035998 A (花王株式会社) 1999.02.09, 【特許請求の範囲】、 【0082】 - 【0086】 (ファミリーなし)	1 - 4
A	WO 2004/094313 A1 (ライオン株式会社) 2004.11.04, 第6頁第7 - 17行目、第11頁第8 - 14行目、第38頁第3 - 13行目、第 39頁第18行目 - 第66頁の記載を参照 & KR 10-2006-0006915 A & CN 1777561 A	1 - 4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

古妻 泰一

4 V

3 4 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3