

(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2006-527292

(P2006-527292A)

(43) 公表日 平成18年11月30日(2006.11.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/39 (2006.01)	C 1 1 D 3/39	4 C 0 8 3
B O 1 J 13/04 (2006.01)	B O 1 J 13/02	4 G 0 0 5
C 1 1 D 3/395 (2006.01)	C 1 1 D 3/395	4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/38 (2006.01)	C 1 1 D 7/38	
C 1 1 D 7/54 (2006.01)	C 1 1 D 7/54	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-515852 (P2006-515852)	(71) 出願人	391008825
(86) (22) 出願日	平成16年6月8日 (2004.6.8)		ヘンケル・コマンドィットゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成18年2月9日 (2006.2.9)		・アウフ・アクチエン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/006167		HENKEL KOMMANDITGES
(87) 国際公開番号	W02004/110611		ELLSCHAFT AUF AKTIE
(87) 国際公開日	平成16年12月23日 (2004.12.23)		N
(31) 優先権主張番号	10327127.9		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
(32) 優先日	平成15年6月13日 (2003.6.13)		ンケルシュトラッセ 67
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		40191 Dusseldorf, He
(31) 優先権主張番号	10361084.7		nkelsstrasse 67, Germ
(32) 優先日	平成15年12月22日 (2003.12.22)		any
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100062144
			弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長い貯蔵寿命を有する過カルボン酸系漂白組成物

(57) 【要約】

有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸（例えば、6 - フタルイミド過カプロン酸）が充填されたゲルカプセルの製造方法、及びそのような方法で製造されたゲルカプセルの、工業的利用における、洗剤及び洗浄剤、とりわけ液体の洗剤及び洗浄剤配合物、歯の手入れ用製品、ヘアカラー、及び脱色剤又は漂白剤での使用が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルの製法であって、有機過カルボン酸に対して不活性であり、かつ少なくとも 1 種の安定剤、特にゲル形成剤の添加により硬化及び / 又はゲル化する油相であって、大気圧下に 35 未満の融点を有する油相に基づくゲルマトリックス中へ、特にカプセル化及び / 又は過カルボン酸を包囲する被覆により、固体粒子形態の少なくとも 1 種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を、配合する製法。

【請求項 2】

下記の工程を含んでなる請求項 1 に記載の少なくとも 1 種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルの製法： 10

(a) 有機過カルボン酸に対して不活性であり、かつ安定剤、特にゲル形成剤の添加により硬化及び / 又はゲル化し、大気圧下に 35 未満の融点を有する油相を供給する工程、

(b) 次いで、好ましくはゲル形成温度より高い温度において、少なくとも 1 種の安定剤、特にゲル形成剤に油相を接触させて、工程 (a) で供給された油相及び安定剤、特にゲル形成剤に基づく好ましくは液体のマトリックス媒体を得る工程、

(c) 次いで、所望により、工程 (b) で得られたマトリックス媒体を、好ましくはマトリックス媒体のゲル形成温度より高い温度に冷却する工程、

(d) 次いで、工程 (b) で得られ、好ましくは工程 (c) でゲル形成温度より高い温度に調節された液体マトリックス媒体に、安定化すべき固体粒子形態の少なくとも 1 種の有機過カルボン酸を配合して、好ましくは液体であるマトリックス媒体中の固体過カルボン酸の分散体を得る工程、 20

(e) 安定化のために配合され分散された有機過カルボン酸の固体粒子を含む、工程 (d) で得られたマトリックス媒体を、分散媒、特に水に、好ましくはゲル形成温度より低い温度において、及び / 又は、好ましくは、特に剪断力を加えて粉碎しながら、配合して、好ましくは水性分散体中に、油相 / 安定剤 - ゲルマトリックス中に配合された、若しくはカプセル化又は被覆された少なくとも 1 種の過カルボン酸に基づくゲルカプセルを得る工程であって、ゲルカプセルの大きさを、特に剪断力を加えることによる任意の粉碎により調節する工程、 30

(f) 所望により、分散媒、特に水、及び過剰の油相を、工程 (e) で得られたゲルカプセル分散体から、特に遠心分離及び / 又は濾過により除去する工程、並びに

(f) 最後に、所望により、得られたゲルカプセルを乾燥する工程。

【請求項 3】

有機過カルボン酸を、有機モノ - 及びジカルボン酸、特にドデカンジ過カルボン酸又は、好ましくはイミド過カルボン酸、特に好ましくは 6 - フタルイミド過カプロン酸 (6 - フタルイミド過ヘキサ酸、PAP) から選択し、過カルボン酸は、25 超、好ましくは 35 超、有利には 45 超、とりわけ好ましくは 50 超、特に好ましくは 100 超の融点を有する請求項 1 又は 2 に記載の製法。

【請求項 4】

ゲル化性及び / 又は硬化性油相は、パラフィン油、イソパラフィン油、シリコーン油、グリセリド、トリグリセリド、ナフタレン含有油、炭化水素含有溶媒及びこれらの混合物、植物油、ひまし油、トウモロコシ油、ピーナッツ油、パルミチン酸アルキル及び安息香酸アルキルアルコールから成る群から選択され、好ましくはパラフィン油であり、及び / 又はゲル化性及び / 又は硬化性油相は、大気圧下で、30 以下、特に 25 以下、好ましくは 20 以下の融点を有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製法。 40

【請求項 5】

安定剤、特にゲル形成剤は、ブロックポリマーであり、特に、ブロックポリマーはとりわけ、対応するゲル形成温度より低い温度でゲル化性及び / 又は硬化性油相とゲル、特にオルガノゲルを形成する疎水性有機ブロックコポリマーであり、及び / 又は安定剤、特に 50

ゲル形成剤は、金属石鹼、アルキルヒドロキシブチルアミド及び/又は層状シリケートから成る群から選択され、及び/又は安定剤、特にゲル形成剤は、脂肪酸誘導体、脂肪アルコール、ステロイド誘導体、アントリル誘導体、アミノ酸誘導体、有機金属化合物及びジベンジリデン-D-ソルビトール(DBS)からなる群から選択される請求項1~4のいずれかに記載の製法。

【請求項6】

ブロックコポリマーは、少なくとも2種のブロック又は成分から成るポリマー、特にブロックの少なくとも1つはハードブロックであり、少なくとも1つの他のブロックはソフトブロックであるポリマーであり、及び/又は、特にハードブロックのガラス転位点とソフトブロックのガラス転位点とが少なくとも50、特に少なくとも60、好ましくは少なくとも70異なり、及び/又は、とりわけハードブロックが20を超えるガラス転位点 $T_{g(\text{hard})}$ 、特に50を超える $T_{g(\text{hard})}$ 、好ましくは90を超える $T_{g(\text{hard})}$ を有し、及び/又はとりわけソフトブロックが20以下のガラス転位点 $T_{g(\text{soft})}$ 、特に0以下の $T_{g(\text{soft})}$ 、好ましくは-45以下の $T_{g(\text{soft})}$ を有する請求項5に記載の製法。

10

【請求項7】

ブロックコポリマーの少なくとも1つのブロック、好ましくはハードブロックは油溶性でないか又は僅かに油溶性であり、ブロックコポリマーの少なくとも1つの他のブロック、好ましくはソフトブロックは油溶性であり、及び/又はブロックコポリマーの少なくとも1つのブロック、好ましくはハードブロックは、ブロックコポリマーの少なくとも1つの他のブロック、好ましくはソフトブロックよりも小さい油溶性を有する請求項5又は6に記載の製法。

20

【請求項8】

ブロックコポリマーのハードブロックは、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアニリン、ポリ-p-フェニレン、ポルスルホンエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリ塩化ビニル及びこれらの混合物からなる群から選択され、及び/又はブロックコポリマーのソフトブロックは、ゴム、特に、任意に置換されていてよいポリアルケン、好ましくはポリブタジエン及びゴム又はポリアルケンの混合物、例えばポリブタジエン-エチレン、ポリブタジエン-プロピレン、ポリエチレン-エチレン；ポリビニルアルコール；ポリアルケングリコール、例えばポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；ポリジメトキシシロキサン；ポリウレタンからなる群から選択される請求項5~7のいずれかに記載の製法。

30

【請求項9】

ブロックコポリマーの少なくとも2つのブロックは、それぞれ(スチレン/ -オレフィン)の種類であり、特に、2つのブロックの -オレフィンが、異なる和の炭素原子を有し、及び/又は特に、ブロックコポリマーが、ポリ(スチレン-エチレン/ブテン-スチレン)及びポリ(スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン)からなる群から選択され、及び/又は特に、ブロックコポリマーが、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー、スチレン/ブテンブロックコポリマー、スチレン/プロピレンブロックコポリマー、スチレン/ブテン-プロピレンブロックコポリマー又はスチレン/ゴムブロックコポリマーである請求項5~7のいずれかに記載の製法。

40

【請求項10】

工程(b)において、ゲル化性及び/又は硬化性油相は、安定剤、特にゲル形成剤と、好ましくは攪拌しながら及び/又はゲル形成温度を超える温度、特に50~100の温度、有利には60~80の温度、好ましくは約70で接触され、工程(c)でのマトリックス媒体の冷却は、ゲル形成温度を超える温度、特に25~50、有利には35~45、好ましくは約40まで行われる請求項1~9のいずれかに記載の製法。

【請求項11】

工程(d)で配合される有機過カルボン酸の粒度は、3000 μm 以下、特に2500 μm 以下

50

、有利には 2250 μm 以下、好ましくは 2000 μm 以下、特に好ましくは 1500 μm 以下であり、及び / 又は有機過カルボン酸の粒度は、10 ~ 3000 μm 、特に 50 ~ 2500 μm 、有利には 100 ~ 1500 μm である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の製法。

【請求項 12】

工程 (e) における温度は、ゲル形成温度未満にあり、特に安定化される有機過カルボン酸の分散固体粒子が配合されたマトリックス媒体がなお自由流動性であり、及び / 又は安定化される有機過カルボン酸の分解が少なくとも本質的に防止されるように、選択される請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の製法。

【請求項 13】

工程 (e) において、少なくとも 1 種の分散剤 (分散化剤)、特に界面活性分散剤、好ましくはカチオン性及び / 又はアニオン性界面活性剤は、分散媒、特に水に添加され、とりわけ、分散媒が、少なくとも本質的に、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンを含まず、工程 (e) で得られる好ましくは液体のマトリックス媒体中の固体過カルボン酸の分散体中のハロゲン化物イオンの量は、最大 500ppm、特に最大 100ppm、好ましくは最大 30ppm であり、及び / 又はカチオン性界面活性剤が、第 4 級アンモニウム化合物、例えばジメチルジステアリルアンモニウム塩；エステルクォート、特に 4 級化脂肪酸トリアルカノールアミンエステル塩；長鎖第 1 級アミンの塩；ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩のような第 4 級アンモニウム化合物；セトリモニウム塩及びラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩からなる群から選択され、及び / 又は特に、アニオン界面活性剤が、石鹼；アルキルベンゼンスルホネート；アルカンスルホネート；オレフィンズルホネート；アルキルエーテルズルホネート；グリセリンエーテルズルホネート； α -メチルエステルズルホネート；スルホ脂肪酸；アルキルスルフェート；脂肪アルコールエーテルズルフェート；グリセリンエーテルズルフェート；脂肪酸エーテルズルフェート；ヒドロキシ混合エーテルズルフェート；モノグリセリド (エーテル) スルフェート；脂肪酸アミド (エーテル) スルフェート；モノ-及びジアルキルスルホスクシネート；モノ-及びジアルキルスルホスクシンナメート；スルホトリグリセリド；アミド石鹼；エーテルカルボン酸及びその塩；脂肪酸イソチオネート；脂肪酸アルコシネート；脂肪酸タウリド；N-アシルアミノ酸、例えばアシルラクチレート、アシルタウレート、アシルグルタメート及びアシルアスパルテート；アルキルオリゴグルコシドズルフェート；タンパク質脂肪酸縮合物、特に小麦を基礎とする植物製品；アルキル (エーテル) ホスフェートからなる群から選択される請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の製法。

10

20

30

【請求項 14】

物理的及び / 又は化学的相互作用、特に物理的ネットワークの形成によって、工程 (e) でのゲルマトリックスの形成は、一方は油相及び他方は安定剤、特にゲル形成剤の間で起こり、粒度またはゲルカプセルサイズを調節するための粉碎は、剪断力、攪拌、振動及び / 又は超音波の投入により生じる請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の製法。

【請求項 15】

所望により工程 (g) で行われる乾燥は、常套の方法、特に、フリーズドライ (凍結乾燥)、好ましくは 40 ~ 60 での分散媒の蒸発、限外濾過、透析又は穏やかな条件での噴霧乾燥により行う請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の製法。

40

【請求項 16】

カプセルは、製造工程の間及び / 又は後で、特に剪断、液滴形成、造球 (プリリング)、ペレット化、製団、押出、切断、丸み付け、造粒などにより、好ましくは適当な装置を用いて成形及び / 又はサイズ調整される請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の製法。

【請求項 17】

少なくとも 1 種の過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルは、0.01 ~ 5mm、有利には 0.05 ~ 2mm、好ましくは 0.1 ~ 1mm の平均寸法 (球直径) を有し、及び / 又は油相含有量は、油相 / 安定剤 - ゲルマトリックスに基づいて 80 質量% 超、特に 90 質量% 超、好ましくは 95 質量% 超であり、安定剤、特にゲル形成剤の含有量は、油相 / 安定剤 - ゲルマトリックスに基づいて 0.1 ~ 20 質量%、好ましくは 0.3 ~ 5 質量% であり、及び

50

／又は有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの含有量は、ゲルカプセルに基づいて30質量%以上、有利には40質量%以上、好ましくは50質量%以上であり、及び／又は油相／安定剤 - ゲルマトリックスは、ゲルカプセルの1～70質量%、好ましくは5～50質量%を占める請求項1～16のいずれかに記載の製法。

【請求項18】

工程(e)から得られたゲルカプセル分散体、及び／又は工程(f)及び／又は(g)から得られたゲルカプセルは、更なる成分と共に、洗剤又は洗浄剤、特に液体洗剤又は洗浄剤に処方され、特に、洗剤又は洗浄剤が、

・少なくとも実質的にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンを含まず、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンの量が、最大500ppm、好ましくは最大100ppm、より好ましくは最大30ppmである；及び／又は

・最大7、特に3.5～7、好ましくは4.0～6.5、より好ましくは4.5～6、特に好ましくは約5のpHを有する；及び／又は

・少なくとも1種のキレート化剤、特に、キノリン及び／又はその塩、アルカリ金属ポリホスホネート、ピコリン酸及びジピコリン酸、モノ-又はポリホスホン酸、とりわけ1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMP)、アザシクロヘプタンジホスホネート(AHP)、ニトリロ三酢酸(NTA)、クエン酸及び／又は短鎖ジカルボン酸の群から選ばれる少なくとも1種のキレート化剤を、とりわけ重金属イオンを錯化するために含む；及び／又は

・任意に、有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸に対する溶解性が低い、少なくとも1種の水混和性溶媒、好ましくはグリセロールを含む；及び／又は

・任意に、少なくとも1種の酵素、特に少なくとも1種のカタラーゼ及び／又は少なくとも1種のペルオキシダーゼ、好ましくは少なくとも1種のカタラーゼ及び／又は少なくとも1種の酸化防止剤

を含む請求項1～17のいずれかに記載の製法。

【請求項19】

少なくとも1種のイミド過カルボン酸、好ましくはPAPを充填したゲルカプセルの製造のための請求項1～18のいずれかに記載の製法。

【請求項20】

過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの安定化のための、及び／又は過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの貯蔵性を増すための請求項1～19のいずれかに記載の製法。

【請求項21】

請求項1～20のいずれかに記載の製法により得られる、少なくとも1種の過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセル。

【請求項22】

少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPを充填したゲルカプセルであって、有機過カルボン酸に対して不活性であり、かつ少なくとも1種の安定剤、特にゲル形成剤の添加により硬化及び／又はゲル化する、大気圧下に35 未満の融点を有する油相に基づくゲルマトリックスに、カプセル化及び／又は過カルボン酸を包囲する被覆により、固体粒子形態の少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を、配合した、ゲルカプセル。

【請求項23】

有機過カルボン酸を、有機モノ-及びジカルボン酸、特にドデカンジ過カルボン酸又は、好ましくはイミド過カルボン酸、特に好ましくは6-フタルイミド過カプロン酸(6-フタルイミド過ヘキサン酸、PAP)から選択し、過カルボン酸は、大気圧下で、25 超、好ましくは35 超、有利には45 超、とりわけ好ましくは50 超、特に好ましくは100 超の融点を有する請求項22に記載のゲルカプセル。

【請求項24】

10

20

30

40

50

油相は、パラフィン油、イソパラフィン油、シリコン油、グリセリド、トリグリセリド、ナフタレン含有油、炭化水素含有溶媒及びこれらの混合物、植物油、ひまし油、トウモロコシ油、ピーナツ油、パルミチン酸アルキル及び安息香酸アルキルアルコールから成る群から選択され、好ましくはパラフィン油であり、及び/又は油相は、大気圧下で、30以下、特に25以下、好ましくは20以下の融点を有する請求項22又は23に記載のゲルカプセル。

【請求項25】

安定剤、特にゲル形成剤は、ブロックコポリマー、とりわけ請求項4～9に記載のブロックコポリマーである請求項22～24のいずれかに記載のゲルカプセル。

【請求項26】

物理的及び/又は化学的相互作用、特に物理的ネットワーク形成によって、一方は油相と他方は少なくとも1種の安定剤、特にゲル形成剤との間で工程(e)におけるゲルマトリックスの形成が起こる請求項22～25のいずれかに記載のゲルカプセル。

【請求項27】

工程(d)で配合される有機過カルボン酸の粒度は、3000µm以下、特に2300µm以下、有利には2250µm以下、好ましくは2000µm以下、特に好ましくは1500µm以下であり、及び/又は有機過カルボン酸の粒度は、10～3000µm、特に50～2500µm、有利には100～1500µmである請求項22～26のいずれかに記載のゲルカプセル。

【請求項28】

少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルは、0.01～5mm、特に0.05～2mm、好ましくは0.1～1mmの平均寸法(球直径)を有する請求項22～27のいずれかに記載のゲルカプセル。

【請求項29】

油相含有量は、油相/安定剤-ゲルマトリックスに基づいて80質量%超、特に90質量%超、好ましくは95質量%超であり、安定剤、特にゲル形成剤の含有量は、油相/安定剤-ゲルマトリックスに基づいて0.1～20質量%、好ましくは0.3～5質量%であり、及び/又は有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの含有量は、ゲルカプセルに基づいて30質量%以上、有利には40質量%以上、好ましくは50質量%以上であり、及び/又は油相/安定剤-ゲルマトリックスは、ゲルカプセルの1～70質量%、好ましくは5～50質量%を占める請求項22～28のいずれかに記載のゲルカプセル。

【請求項30】

請求項21～29のいずれかに記載のゲルカプセルを含んでなる、分散体、特に水性分散体。

【請求項31】

請求項21～29のいずれかに記載のゲルカプセル及び/又は請求項30に記載の分散体の、工業的利用における、洗剤及び洗浄剤、特に液体の洗剤及び洗浄剤配合物、歯の手入れ用製品、ヘアカラー、或いは脱色配合物又は漂白配合物での使用。

【請求項32】

請求項21～29のいずれかに記載のゲルカプセル及び/又は請求項30に記載の分散体を含んでなる、工業的利用における、洗剤及び洗浄剤、特に液体の洗剤及び洗浄剤配合物、歯の手入れ用製品、ヘアカラー、或いは脱色配合物又は漂白配合物。

【請求項33】

下記の成分：

(i) 好ましくは0.1～30質量%の、請求項21～29に記載の少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセル；及び/又は

(ii) 界面活性剤、特に、好ましくは5～30重量%の、カチオン性及び/又はアニオン性界面活性剤、及び/又は好ましくは0～30重量%の、非イオン性界面活性剤；及び/又は

(iii) 任意に、好ましくは0～30重量%の、電解質、特に無機及び/又は有機塩、好ましくは硫酸ナトリウム；及び/又は

10

20

30

40

50

(iv) 任意に、好ましくは0~5重量%の、キレート化剤、特に、キノリン及び/又はその塩、アルカリ金属ポリホスホネート、ピコリン酸及びジピコリン酸、モノ-又はポリホスホン酸、とりわけ1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMP)、アザシクロヘプタンジホスホネート(AHP)、ニトリロ三酢酸(NTA)、クエン酸及び/又は短鎖ジカルボン酸の群から選ばれるキレート化剤；及び/又は

(v) 任意の酵素安定剤と共に、任意に、好ましくは0~10重量%の、酵素、例えばプロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ及び/又はリパーゼ；及び/又は

(vi) 任意に、好ましくは0~15重量%の、ビルダー、特に脂肪酸、好ましくは飽和及び/又は分枝脂肪酸、特に30 未満の融点を有するもの、及び/又はクエン酸及び/又はクエン酸塩；及び/又は

(vii) 任意に、好ましくは0~5重量%の、香料；及び/又は

(viii) 任意に、助剤、例えば消泡剤、pH 調整剤、流動調整剤(増粘剤)、溶媒、染料；及び/又は

(ix) 任意に、更なる一般的な添加剤、例えば蛍光増白剤など；及び/又は

(x) 水；

を含み、重量の全ては洗剤又は洗剤配合物に基づく請求項32に記載の洗剤又は洗剤配合物、特に液体の洗剤又は洗剤配合物。

【請求項34】

洗剤又は洗剤配合物中の界面活性剤は、特に塩析、有利には硫酸塩化合物、特に好ましくは硫酸ナトリウムの導入による塩析によって不活性化され、洗剤又は洗剤配合物中でのゲルカプセルの油相及び有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸の溶解又は可溶化が少なくとも減少又は防止される請求項32又は33に記載の洗剤又は洗剤配合物、特に液体の洗剤又は洗剤配合物。

【請求項35】

洗剤又は洗剤配合物は、洗剤又は洗剤配合物中での有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの分解が少なくとも減少又は防止されるように、

・少なくとも実質的にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンを含まず、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンの量が、最大500ppm、好ましくは最大100ppm、より好ましくは最大30ppmである；及び/又は

・最大7、特に3.5~7、好ましくは4.0~6.5、より好ましくは4.5~6、特に好ましくは約5のpHを有する；及び/又は

・少なくとも1種のキレート化剤、特に、キノリン及び/又はその塩、アルカリ金属ポリホスホネート、ピコリン酸及びジピコリン酸、モノ-又はポリホスホン酸、とりわけ1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMP)、アザシクロヘプタンジホスホネート(AHP)、ニトリロ三酢酸(NTA)、クエン酸及び/又は短鎖ジカルボン酸の群から選ばれる少なくとも1種のキレート化剤を、とりわけ重金属イオンを錯化するために含む；及び/又は

・任意に、有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸に対する溶解性が低い、少なくとも1種の水混和性溶媒、好ましくはグリセロールを含む；及び/又は

・任意に、少なくとも1種の酵素、特に少なくとも1種のカタラーゼ及び/又は少なくとも1種のペルオキシダーゼ、好ましくは少なくとも1種のカタラーゼ及び/又は少なくとも1種の酸化防止剤を含む

請求項32~34のいずれかに記載の洗剤又は洗剤配合物、特に液体の洗剤又は洗剤配合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1種の有機過カルボン酸が充填されたゲルカプセルの製造方法、

10

20

30

40

50

及びそのような方法で製造されたゲルカプセルに関する。更に本発明は、そのようなゲルカプセルの、漂白剤又は漂白剤の成分としての使用、特に、工業的利用における、洗剤及び洗浄剤、とりわけ液体の洗剤及び洗浄剤配合物、歯の手入れ用製品、ヘアカラー、或いは脱色配合物又は漂白配合物での使用、更に、そのようなゲルカプセルを含んでなる製品、即ち工業的利用における、本発明のゲルカプセルを含んでなる洗剤及び洗浄剤、とりわけ液体の洗剤及び洗浄剤配合物、歯の手入れ用製品、ヘアカラー、或いは脱色配合物又は漂白配合物に関する。

【背景技術】

【0002】

より優れより速い溶解性及び実用性といったプラスの製品特性のため流行しつつある液体、特に水性の洗剤及び洗浄剤において、漂白(剤)成分の配合物又は混合物への添加は、多くの理由から問題がある。分解反応又は加水分解及び洗剤配合物の他成分(例えば酵素又は界面活性剤)に対する不適合性のため、添加された漂白剤は、しばしば、貯蔵中既に又は製品使用中でさえ、その活性を失う。これにより生じる不利な結果は、洗剤配合物の洗浄能力、特に漂白能力が著しく低下し、特に、漂白可能な汚れを満足に除去できないことである。

10

【0003】

固体洗剤配合物に通常使用される漂白剤、例えば過ホウ酸塩又は過炭酸塩は、湿度に敏感であり、その結果として、液体、特に水性洗剤又は洗浄剤中では、活性酸素を失うので、数日以内に漂白能力を失う。

20

【0004】

他方、過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸(最も重要な代表例はフタルイミド過カルボン酸(PAP)である)は、より有効で加水分解に対して敏感ではなく、洗剤及び洗浄剤用の漂白剤として従来技術で既知である。それにも関わらず、その貯蔵安定性は、結果的に活性を失うことなく対応する洗剤及び洗浄剤の長期使用を保証するには、明らかに不十分である。故に、過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸の、液体の洗剤及び洗浄剤への添加は、特に問題がある。

【0005】

イミド過カルボン酸(特にPAP)の分解の結果として、洗剤配合物及び洗浄剤配合物の変更から生じる欠点のため、従来技術において、該配合物中でのイミド過カルボン酸の安定性又は貯蔵安定性を向上させるような、イミド過カルボン酸(例えばPAP)含有洗剤及び洗浄剤を改良するための試みが行われてきた。

30

【0006】

即ち、同じパテントファミリーに属する EP 0 510 761 B1 又は US-A-5 230 822 は、一般に洗剤用添加剤、例えば、酵素、就中PAPを含む漂白剤、漂白剤前駆体及び漂白触媒をカプセル化するための方法を記載し、融点が40~50 であるワックスがカプセル化のための保護殻として使用されている。被覆された洗剤粒子は、粒子に溶融ワックスを噴霧することにより製造される。そのために、まずワックスはその融点を超える温度に加熱されなければならないが、これは、カプセル化される物質にとっては時により有害である。この方法は、活性物質が、適用したワックスの融点より高い温度、従って40~50 より高い温度でのみ放出されるという不利益を伴う。これは、より高性能の洗剤配合物及び洗浄剤配合物の開発及びエネルギーコストの節約ということを念頭において、より低い温度、特に約 30 でしばしば洗濯が行われるべきなので、今日の消費者又はユーザーの要求を満たすことができない。更に、高融点を有するワックスは、このような低温では十分に乳化されないので、洗濯物に残渣を生じるという欠点がある。

40

【0007】

EP 0 653 485 A1 は、とりわけ漂白剤、例えばPAPを含むことができる活性物質のカプセル組成物に関し、その組成物では、カプセル内の活性物質は、油中の分散体として存在する。殻が洗濯工程又は適用中にのみ溶解するポリマーから形成されているこのようなカプセルの製造は、費用がかかり技術的に通常ではない操作である乳化工程を必要とする。

50

【 0 0 0 8 】

WO 93/045545 は、活性物質を含み、キャリア相及びブロックコポリマーを用いる微細乳化方法により製造されるカプセルを記載している。記載された活性物質は、油相に溶解されなければならず、その結果、記載されたカプセル系は、油相に溶解できる活性物質、特に疎水性活性物質にほぼ限定される。この国際公開には、漂白剤は記載されていない。微細エマルジョンを製造するには高圧均質化が必要である。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

このような背景に対し、本発明の目的は、貯蔵安定形態の過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、例えばフタルイミド過カルボン酸 (PAP) を提供することである。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の別の目的は、従来技術に比べて改良された性質を有する過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、例えばフタルイミド過カルボン酸 (PAP) の包接物、カプセル又は被覆物、並びに適切な製造方法を提供することである。

【 0 0 1 1 】

本発明の更なる目的は、固体過カルボン酸が充填され、過カルボン酸の良好な安定化、従って改良された貯蔵安定性をもたらすゲルカプセルを提供することである。特に、本発明の範囲において、低い温度でさえ洗濯工程中に、残渣を伴うことなくほとんど溶解又は可溶化して、過カルボン酸の放出が妨げられず、同時に洗濯物の上に残渣を残さないカプセル化方法を提供することを意図している。特に、そのような方法は、活性物質として少なくとも1種の過カルボン酸が充填され、先に指摘した従来技術の欠点を少なくともほぼ回避できるゲルカプセルの製造を可能とすることを目標としている。すなわち、ゲルカプセルの製造に関して、活性物質の高い含有量を実現するために、ゲルカプセルの形成に可能な限り少ない数の出発物質を使用することを確かにするを意図している。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、有機過カルボン酸、例えばイミド過カルボン酸 (PAP) は、硬化した又はゲル化した油相に基づくゲルカプセルマトリックスを用いて安定化できることが見出された。

30

【 0 0 1 3 】

第1の要旨によれば、本発明の主題は、少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルの製法であって、有機過カルボン酸に対して不活性であり、かつ少なくとも1種の安定剤、特にゲル形成剤の添加により硬化及び/又はゲル化する油相であって、大気圧下に35 未満の融点を有する油相に基づくゲルマトリックス中へ、特にカプセル化及び/又は過カルボン酸を包囲する被覆により、固体粒子形態の少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を、配合する製法である。

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、このような方法によって、カプセル殻 (シェル) がゲルマトリックスに基づき、カプセルコアが少なくとも1種の有機過カルボン酸を含むゲルカプセルが得られる。本発明のゲルカプセルの各々は、複数のカプセルコアを含むことができ、特に、過カルボン酸の凝集物が製造中に形成され得る。複数のゲルカプセルの凝集も可能である。このようにして、いわば、複数のカプセルコアが埋封又は配合されているマトリックスが生じる。

40

【 0 0 1 5 】

特に本発明は、少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルの製法に関し、この製法は、下記の工程を含む：

(a) 有機過カルボン酸に対して不活性であり、かつ安定剤、特にゲル形成剤の添加により硬化及び/又はゲル化し、大気圧 (101325Pa) 下に35 未満の融点を有する油相を

50

供給する工程、

(b) 次いで、好ましくはゲル形成温度より高い温度において、少なくとも1種の安定剤、特にゲル形成剤に油相を接触させて、工程(a)で供給された油相及び安定剤、特にゲル形成剤に基づく好ましくは液体のマトリックス媒体を得る工程、

(c) 次いで、所望により、工程(b)で得られたマトリックス媒体を、好ましくはマトリックス媒体のゲル形成温度より高い温度に冷却する工程、

(d) 次いで、工程(b)で得られ、好ましくは工程(c)でゲル形成温度より高い温度に調節された液体マトリックス媒体に、安定化すべき固体粒子形態の少なくとも1種の有機過カルボン酸を配合して、好ましくは液体であるマトリックス媒体中の固体過カルボン酸の分散体を得る工程、

(e) 安定化のために配合され分散された有機過カルボン酸の固体粒子を含む、工程(d)で得られたマトリックス媒体を、分散媒、特に水に、好ましくはゲル形成温度より低い温度において、及び/又は、好ましくは、特に剪断力を加えて粉碎しながら、配合して、好ましくは水性分散体中に、油相/安定剤-ゲルマトリックス中に配合された、若しくはカプセル化又は被覆された少なくとも1種の過カルボン酸に基づくゲルカプセルを得る工程であって、ゲルカプセルの大きさを、特に剪断力を加えることによる任意の粉碎により調節する工程、

(f) 所望により、分散媒、特に水、及び過剰の油相を、工程(e)で得られたゲルカプセル分散体から、特に遠心分離及び/又は濾過により除去する工程、並びに

(f) 最後に、所望により、得られたゲルカプセルを乾燥する工程。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の方法では、有機過カルボン酸が、安定化される、とりわけカプセル化又は被覆される物質として特に使用される。有機過カルボン酸は、有機モノ-及びジカルボン酸から選択することができる。その例は、特にドデカンジ過カルボン酸又は、好ましくはイミド過カルボン酸、特に好ましくは6-フタルイミド過カプロン酸(6-フタルイミド過ヘキサ酸、PAP)である。有利には、過カルボン酸は、25 超、特に35 超、望ましくは45 超、好ましくは50 超、特に好ましくは100 超の融点を有する。このようにして、使用した過カルボン酸は主として固体粒子として存在することが確実に成り、本発明の製法の範囲において、ゲルカプセルの製造に際して過カルボン酸の劣化が少なくともほとんど回避又は低減される。

【0017】

一般に、本発明のゲルカプセルの製造方法で使用される付加的な成分は、少なくとも大部分が、カプセル化又は被覆される過カルボン酸と適合性であるように、即ち、望ましくない化学反応、例えば、減成、酸化又は還元、及び/又はこれら成分と過カルボン酸との間の加水分解反応、並びに過カルボン酸の分解を招く過カルボン酸に対する付加的成分が引き起こす反応が生じないように選択されなければならない。

【0018】

本発明の方法において、工程(a)で供給されるゲル化性又は硬化性油相は、パラフィン油、イソパラフィン油、シリコーン油、グリセリド、トリグリセリド、ナフタレン含有油、炭化水素含有溶媒及びこれらの混合物、植物油、ひまし油、トウモロコシ油、ピーナッツ油、パルミチン酸アルキル及び安息香酸アルキルアルコールから成る群から選択することができる。本発明では、パラフィン油が特に好ましい。更に、本発明の方法ではゲル化性及び/又は硬化性油相が液体状態で存在するように、ゲル化性及び/又は硬化性油相(即ち、純粋な、換言するとゲル化または硬化されていない油相)は、大気圧下で、30 以下、特に25 以下、好ましくは20 以下の融点を有さなければならない。言い換えれば、本発明で添加する純粋な油相は、30 超、有利には25 超、好ましくは20 超の温度で液体状態で存在するので、他の洗剤又は洗浄剤成分により洗濯中に問題が生じることなく、溶解又は分散され得る。本発明において、ゲル化性及び/又は硬化性油相は、安定剤、特にゲル形成剤によってゲルマトリックスを形成でき、又は安定剤により硬化した(例え

10

20

30

40

50

ば、化学的及び/又は物理的に架橋された)構造をとり得る油相を意味する。本発明によれば、広い溶融温度範囲および30 未満で液体として存在するフラクションを有するパラフィン、洗濯工程でより容易に分散されるので、特に好ましい。

【0019】

本発明で使用する安定剤、特にゲル形成剤は、ブロックポリマーである。ブロックポリマーはとりわけ、対応するゲル形成温度より低い温度でゲル化性及び/又は硬化性油相とゲル又は油相/安定剤-ゲルマトリックス、特にオルガノゲルを形成する疎水性有機ブロックコポリマーである。安定剤、特にゲル形成剤として、金属石鹸、アルキルヒドロキシブチルアミド及び層状シリケートが適している。本発明によれば、Terech et al., Chem. Rev., No. 97, 3133-3159 頁(1997)、及びAbdallah, et al., Adv. Mater., No. 12, N17, 1237-1247頁(2000)に記載された化合物も、安定剤又はゲル形成剤として添加し得る。安定剤又はゲル形成剤は、例えば、脂肪酸誘導体、脂肪アルコール、ステロイド誘導体、アントリル誘導体、アミノ酸誘導体、有機金属化合物及びジベンジリデン-D-ソルビトール(DBS)からなる群から選択することができる。

10

【0020】

本発明において、ゲルは特に、少なくとも2つの成分、即ち、分散媒として機能するゲル化性又は硬化性油相、及び安定剤、特にゲル形成剤又はゲル化剤としてのブロックコポリマーからなる、寸法的に安定で、容易に変形でき、液体リッチ分散系の形態のオルガノゲルを意味すると理解される。

【0021】

いかなる特定の理論にも束縛される意図はないが、工程(e)におけるゲルマトリックスの形成は、油相と、安定剤、特にゲル形成剤との間の物理的相互作用により進行する。とりわけ、安定剤、特にゲル形成剤は、分散媒、即ち油相中で3次元ネットワークを形成し、様々な部分で粒子同士が相互に付着して、ほとんど物理的相互作用の結果として複合体が形成される。本発明により製造されたゲル又はゲルカプセルは、流動限界を有し、特に、弾性的又は塑性的に変形できる。ゲル化温度としても知られ、各ゲルについて特有のゲル形成温度 $T_{g,el}$ 未満の温度で、ゲル形成剤と分散媒(=油相)との複合体は、ゲル様構造を形成し、ゲル様構造は、このゲル形成温度を超える温度で液体になる。

20

【0022】

本発明により安定剤又はゲル形成剤として添加されるブロックコポリマーは、とりわけ、本発明の方法で使用するゲル化性又は硬化性油相に対してゲル化特性を有するコポリマーである。

30

【0023】

本発明で使用するブロックコポリマーは、少なくとも2つのブロック又は成分AおよびBからなるポリマー(A-B-...)n(n=繰り返し単位の数)であって、ブロックの少なくとも1つはハードブロックであり、少なくとも1つの他のブロックはソフトブロックであり、比の違いによりハードブロックとソフトブロックは硬さが異なる。硬さは、ガラス転位点により測定され得る。

【0024】

本発明で使用するブロックコポリマーは、少なくとも2種のブロック又は成分から成るポリマーであり得る。ブロックの少なくとも1つはハードブロックであり、少なくとも1つの他のブロックはソフトブロックであり得る。特にハードブロックのガラス転位点とソフトブロックのガラス転位点とが少なくとも50、特に少なくとも60、好ましくは少なくとも70異なる。例えば、ハードブロックは20を超えるガラス転位点 $T_{g(hard)}$ 、特に50を超える $T_{g(hard)}$ 、好ましくは90を超える $T_{g(hard)}$ を有し、他方、ソフトブロックは20以下のガラス転位点 $T_{g(soft)}$ 、特に0以下の $T_{g(soft)}$ 、好ましくは-45以下の $T_{g(soft)}$ を有する。

40

【0025】

ブロックコポリマーの少なくとも1つのブロック、好ましくはハードブロックは油溶性でないか又は僅かに油溶性でなければならず、他方、ブロックコポリマーの少なくとも1

50

つの他のブロック、好ましくはソフトブロックは油溶性であるように設計される。特に、ブロックコポリマーの少なくとも1つのブロック、好ましくはハードブロックは、ブロックコポリマーの少なくとも1つの他のブロック、好ましくはソフトブロックよりも小さい油溶性を有さなければならない。

【0026】

ブロックコポリマーのハードブロックは、好ましくは、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアニリン、ポリ-p-フェニレン、ポリスルホンエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリ塩化ビニル及びこれらの混合物からなる群から選択され得る。ブロックコポリマーのソフトブロックは、ゴム、特に、任意に置換されていてよいポリアルケン、好ましくはポリブタジエン、及びゴム又はポリアルケンの混合物、例えばポリブタジエン-エチレン、ポリブタジエン-プロピレン、ポリエチレン-エチレン；ポリビニルアルコール；ポリアルケングリコール、例えばポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；ポリジメトキシシロキサン；ポリウレタンからなる群から選択され得る。

10

【0027】

殊に、ブロックコポリマーの少なくとも2つのブロックは、それぞれ(スチレン/オレフィン)の種類であり、2つのブロックのオレフィンが、異なる炭素原子数を有し得る。特に、ブロックコポリマーは、ポリ(スチレン-エチレン/ブテン-スチレン)及びポリ(スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン)からなる群から選択される。又、ブロックコポリマーは、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー、スチレン/ブテンブロックコポリマー、スチレン/プロピレンブロックコポリマー、スチレン/ブテン-プロピレンブロックコポリマー又はスチレン/ゴムブロックコポリマーであり得る。本発明によれば、使用できるスチレン/ゴムブロックコポリマーは、例えば、Kraton Polymers からKratonTM、例えばKratonTM G-1650及びKratonTM G-1651の商品名で市販されている。上記ブロックコポリマーのブロックは、例えばトリブロックコポリマー、星形又は放射状分岐コポリマー、ランダムポリマー又はグラフトコポリマーのブロックとして配置することができる。

20

【0028】

本発明の方法において、工程(b)で、ゲル化性及び/又は硬化性油相は、安定剤、特にゲル形成剤と、好ましくは攪拌しながら、及び/又は50~100の温度、有利には60~80の温度、好ましくは約70で接触されて、工程(a)からの油相及び安定剤、特にゲル形成剤に基づく液体マトリックス媒体が得られる。その後、工程(b)で得た液体マトリックス媒体は、所望により、ゲル形成温度を超える温度、特に25~50、有利には35~45、好ましくは約40まで冷却される。

30

【0029】

工程(c)での、ゲル形成温度以上の温度までの液体マトリックス媒体の冷却は、第1に、安定化される過カルボン酸の配合前のゲル形成を防止するように、第2に、化学的分解、酸化又は還元反応及び/又は加水分解反応若しくは安定化される過カルボン酸の温度依存溶解から生じる、起こり得る温度依存分解をほとんど排除するように、行われる。

【0030】

工程(d)で、好ましくは液体のマトリックス媒体に粒子形態で配合される、安定化される有機過カルボン酸は、3000µm以下、特に2500µm以下、有利には2250µm以下、好ましくは2000µm以下、特に好ましくは1500µm以下の粒度(粒子直径)を有する。本発明では、有機過カルボン酸の粒度は、10~3000µm、特に50~2500µm、有利には100~1500µmである。本発明によれば、固体過カルボン酸粒子の粒度、及びゲルカプセルのサイズを、工程(e)において、粉碎、例えば攪拌、振動、超音波及び/又は剪断により、粒子又はゲルカプセルのサイズが対応する最終用途に適合するように調節することができる。

40

【0031】

工程(e)で使用される分散媒は、安定化すべき有機過カルボン酸の配合された、特に

50

分散された固体粒子を含む工程 (d) からのマトリックス媒体を分散できる物質であり得る。好ましくは、工程 (e) で配合される分散媒は、極性物質、特に水である。しかしながら、分散媒としてグリセリンを場合により水と混合して使用することができる。

【0032】

このようにして、工程 (e) では、分散媒をマトリックス媒体中に配合でき、マトリックス媒体を分散媒に配合することもできる。

【0033】

工程 (e) における温度は、好ましくはゲル形成温度未満である。温度は、特に安定化される有機過カルボン酸の分散固体粒子が配合された、特に分散されたマトリックス媒体がなお自由流動性であるように選択される。とりわけ、安定化される有機過カルボン酸の温度に依存した分解又は分裂が回避されるように、確実に温度を選択しなければならない。

10

【0034】

本発明の製法の工程 (e) において、少なくとも1種の分散剤 (分散化剤)、特に界面活性分散剤、好ましくはカチオン性及び/又はアニオン性界面活性剤を、分散媒、特に水に添加することができる。分散剤は、少なくとも本質的に、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンを含まない。後により詳細に説明するように、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンが存在すると安定化すべき有機過カルボン酸がより速く分解されるので、工程 (e) で得られる好ましくは液体のマトリックス媒体中の固体過カルボン酸の分散体中のハロゲン化物イオンの量は、最大500 ppm、特に最大100 ppm、好ましくは最大30 ppmである。本発明の製法では、カチオン性界面活性剤は、例えば、第4級アンモニウム化合物、例えばジメチルジステアリルアンモニウム塩；エステルクォート、特に4級化脂肪酸トリアルカノールアミンエステル塩；長鎖第1級アミンの塩；ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩のような第4級アンモニウム化合物；セトリモニウム塩及びラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩からなる群から選択され得る。アニオン界面活性剤は、石鹸；アルキルベンゼンスルホネート；アルカンスルホネート；オレフィンズルホネート；アルキルエーテルズルホネート；グリセリンエーテルズルホネート； α -メチルエステルズルホネート；スルホ脂肪酸；アルキルスルフェート；脂肪アルコールエーテルズルフェート；グリセリンエーテルズルフェート；脂肪酸エーテルズルフェート；ヒドロキシ混合エーテルズルフェート；モノグリセリド (エーテル) スルフェート；脂肪酸アミド (エーテル) スルフェート；モノ-及びジアルキルスルホスクシネート；モノ-及びジアルキルスルホスクシンナメート；スルホトリグリセリド；アミド石鹸；エーテルカルボン酸及びその塩；脂肪酸イソチオネート；脂肪酸アルコシネート；脂肪酸タウリド；N-アシルアミノ酸、例えばアシルラクチレート、アシルタウレート、アシルグルタメート及びアシルアスパルテート；アルキルオリゴグルコシドズルフェート；タンパク質脂肪酸縮合物、特に小麦を基礎とする植物製品；アルキル (エーテル) ホスフェートからなる群から選択され得、ハロゲンを含まない化合物のみを使用すべきである。

20

30

【0035】

本発明によれば、工程 (e) において、当業者に既知の装置、例えばミキサー、槽などにより、カプセル殻を安定化される過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸に塗布することができる。

40

【0036】

所望により工程 (g) で行われる充填ゲルカプセルの乾燥は、常套の方法、特に、フリーズドライ (凍結乾燥)、好ましくは40~60 °Cでの分散媒の蒸発、限外濾過、透析又は穏やかな条件での噴霧乾燥により行うことができる。

【0037】

本発明において、カプセルは、製造工程の間及び/又は後で、特に剪断、液滴形成、造球 (プリリング)、ペレット化、製団、押出、切断、丸み付け、造粒などにより、好ましくは適当な装置を用いて成形及び/又はサイズ調整され得る。

【0038】

50

本発明の方法により得られる、少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルは、0.01~5mm、有利には0.05~2mm、好ましくは0.1~1mmの平均寸法(直径)を有する。

【0039】

最終用途で必要であり、又は望ましいならば、ゲルカプセルは、所望により、例えば分級、特に篩い分けにより、サイズに基づいて分けられる。

【0040】

本発明の製法において、油相含有量は、油相/安定剤-ゲルマトリックスに基づいて80質量%超、特に90質量%超、好ましくは95質量%超である。安定剤、特にゲル形成剤の含有量は、油相/安定剤-ゲルマトリックスに基づいて0.1~20質量%、好ましくは0.3~5質量%である。有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの含有量は、ゲルカプセルに基づいて30質量%以上、有利には40質量%以上、好ましくは50質量%以上である。油相/安定剤-ゲルマトリックスは、ゲルカプセルに基づいて、1~70質量%、好ましくは5~50質量%の割合である。最終用途に従って、例えば本発明のゲルカプセルの取り扱い安全性を改良する観点から、過カルボン酸の含有量を調節すべきである。製品安全性の理由から、過カルボン酸の高すぎる含有量は、ある場合には望ましくなく、あるいは実用的ではないであろう。

【0041】

このような場合、過カルボン酸の含有量は、ゲルカプセルに基づいて、例えば50質量%を超えない。

【0042】

本発明の製法によって製造されたゲルカプセルは、「制御された放出効果」を有する。「制御された放出効果」とは、ゲルカプセルを例えば洗濯液中で使用する際のゲルカプセルの溶解を僅かに、好ましくは1~15分間遅らせる、即ち本発明のゲルカプセルからの過カルボン酸の放出を遅らせることを意味すると理解される。

【0043】

本発明の製法では、後の付加的な工程において、追加の殻(シェル)を本発明のゲルカプセルに更に塗布でき、その結果、安定化された有機過カルボン酸の更なる安定化効果をもたらされる。例えば、可塑剤及び/又は重金属イオンを錯化し得るキレート化剤をこの追加の殻に配合できるため、過カルボン酸の重金属を触媒とする分解を、ほとんど防ぐことができる。第2の殻により、更に溶解速度は変化を受け、所望の程度に調整される。これによって、本発明のゲルカプセル内に含まれる過カルボン酸の放出効果を、更に制御することができる。追加殻の塗布は、当業者に既知の方法、例えば、流動層法、又は溶液からのゲルカプセルへの追加殻材料(被覆材料)の吸着、粒子への被覆材料の溶液又は溶融体の噴霧及び続く溶媒(好ましくは水)の蒸発、ミキサー、槽などでの被覆などによって行い得る。本発明において、追加被覆物質として、当業者に既知の材料、例えば、塩及び無機酸化物のような無機化合物、特に硫酸塩又はリン酸塩、又は有機ポリマーのような高分子量化合物、例えば、セルロースエーテル、ポリビニルアルコール(PVAI)、ポリビニルピロリドン(PVP)などを使用できる。

【0044】

本発明において、ゲルカプセルのカプセル殻及び/又は追加殻は、材料の付着性を低下させるために、少なくとも1種の微粉剤(Abpuderungsmittel)を含むことができる。微粉剤は、アルカリと反応してはならない。本発明において、好ましい微粉剤は、例えば硫酸塩及びシリカ、例えばDegussa社製SipematTMである。

【0045】

更に、本発明の製法において、有機過カルボン酸は、好ましくはカプセル殻の被覆の前に、例えばそれ自身での吸熱反応、例えば、80未満、特に70未満の温度での結晶水放出反応又は分解反応を生じ得る物質により、被覆することができる。本発明において、このような物質は、過カルボン酸とブレンドでき、特に混合できる。このような物質は、例えばホウ酸である。本発明において、このような物質は、好ましくはカプセル殻の塗布前

10

20

30

40

50

に、過カルボン酸に直接塗布し得、例えば追加殻の形成と同じ工程段階を用いることができる。添加した物質が、生じる発熱効果を奪うか又は補うので、本発明のゲルカプセルの取扱安全性は増加する。発熱効果は、局部的に起こるか又は始まる過カルボン酸の発熱分解によって生じ得る、ゲルカプセルにおいて局部的に生じる温度上昇、或いは例えば貯蔵中に容器内又は分散体自体内で生じる温度上昇を意味すると理解される。添加物質、例えばホウ酸は、ゲルマトリックス又はゲルカプセル殻に導入し得る。しかしながら、取扱安全性に関してより高い有効性が得られるので、本発明では、過カルボン酸への塗布、又は過カルボン酸とのブレンド又は混合が好ましい。

【0046】

本発明の製法に従って、それぞれ工程(e)及び(f)から得られたゲルカプセル分散体又はゲルカプセルは、更なる成分と共に、洗剤又は洗浄剤、特に液体洗剤又は洗浄剤に処方される。そのために、洗剤又は洗浄剤は、少なくとも実質的にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンを含まず、あるいは、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンの量は、最大500ppm、好ましくは最大100ppm、より好ましくは最大30ppmである。pHは、最大7、特に3.5~7、好ましくは4.0~6.5、より好ましくは4.5~6であり、特に好ましくは、洗剤又は洗浄剤のpHは約5である。加えて、洗剤又は洗浄剤は、少なくとも1種のキレート化剤を含み得、キレート化剤は、例えば、キノリン及びノ又はその塩、アルカリ金属ポリホスホネート、ピコリン酸及びジピコリン酸、モノ-又はポリホスホン酸、とりわけ1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMP)、アザシクロヘプタンジホスホネート(AHP)、ニトリロ三酢酸(NTA)、クエン酸及びノ又は短鎖ジカルボン酸の群から選ばれる。本発明において、このようなキレート化剤は、とりわけ重金属イオンを錯化するために添加される。更に、洗剤又は洗浄剤は、任意に、有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸に対する溶解性が低い少なくとも1種の水混和性溶媒を(例えば、洗剤又は洗浄剤に基づいて、好ましくは20質量%超、特に好ましくは30質量%超の量で)含んでいてよく、水混和性溶媒は、分散媒又は分散体であってもよい。PAPに対する溶解性が低い溶媒は、例えばグリセロールである。しかしながら、本発明において好ましい溶媒は水である。加えて、所望により、少なくとも1種のカタラーゼを洗剤又は洗浄剤に添加することができる。洗剤及び洗浄剤の更なる詳細については、下記の態様を参照することができる。

【0047】

本発明の方法はまた、過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPを安定化する方法、及び、過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの貯蔵性を増加する方法でもある。

【0048】

典型的な態様として、本発明の製法は、以下のように行い得る：過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸(例えば、PAP)を保護するために、パラフィンを用いるが、高融点を有するパラフィンは用いない。これは、第1に、高融点パラフィンが洗濯工程においてPAPの十分に速い放出を可能にせず、第2に、高融点パラフィンが、洗濯物上に強固に付着する残渣を形成し得、繊維上に固体又は「脂っぽい」粒子状で堆積するからである。従って、本発明では、室温で液体のパラフィンを添加するのが有利である。そのようなパラフィンは、洗濯工程に存在する繊維から容易に溶解することができる。適切な物理的安定性を有するように、パラフィン油は、安定剤又はゲル形成剤の可能な限り低い濃度でゲル化すべきである。このために、例えば、硬質ブロック、軟質ブロック及び別の硬質ブロックからなるブロックコポリマーが適している。適して得るポリマーの例は、ポリ(スチレン-エチレン/ブテン-スチレン)又はポリ(スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン)であり、これらは、KratonTM、例えばKratonTM G-1650の商品名で入手できる。漂白剤が配合された油相/安定剤-ゲルマトリックス又はゲルカプセルは、特に、以下のような方法で製造することができる：最初に、ゲル形成ポリマーのパラフィン油中溶液を、ゲル形成温度を超える温度(例えば50~100)で調製する。この溶液を、約40に冷却し、続いて、漂白剤(過カルボン酸)をその中に分散する。得られた分散体(「スラリー」)

10

20

30

40

50

は、自由流動性でなければならず、過カルボン酸の分解を避けるために、できるだけ冷たくなければならない。最後に、この分散体を、任意に分散剤としてある種の界面活性剤を添加した水に、分散させる。分散の機構により、粒度を調節することができる。カプセル化された過カルボン酸、又は過カルボン酸（例えばPAP）が供給された油相/安定剤-ゲルマトリックスは、所望により後の遠心分離などによって、過剰のパラフィンから分離することができる。次いで、粒子は、例えば洗剤配合物、好ましくは液体洗剤配合物に移される。最も単純な場合、ゲルカプセルを含む分散体は、ゲルカプセルの分離を行うことなく、直接加工することができる。

【0049】

本発明の第2の要旨において、本発明の別の主題は、本発明の製法により得られる、少なくとも1種の過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセルである。ゲルカプセルは、カプセル材又は被覆材として使用されるゲルマトリックス中に配合された、少なくとも1種の過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPを含む。過カルボン酸を包囲するカプセル材又は被覆材は、有機過カルボン酸に対して不活性であり、かつ少なくとも1種の安定剤、特にゲル形成剤の添加により硬化及び/又はゲル化する油相を含んでなる。

10

【0050】

過カルボン酸のためのゲルマトリックスを形成する油相及びブロックコポリマーの性質に関しては、本発明の製法についての相当する説明を参照することができる。

【0051】

安定化される有機過カルボン酸は、とりわけ、有機モノ-及びジカルボン酸、特にドデカンジ過カルボン酸又は、好ましくはイミド過カルボン酸、特に好ましくは6-フタルイミド過カプロン酸（6-フタルイミド過ヘキサン酸、PAP）から選択する。過カルボン酸は、大気圧下で、25 超、好ましくは35 超、有利には45 超、とりわけ好ましくは50 超、特に好ましくは100 超の融点を有する。

20

【0052】

本発明のゲルカプセルでのゲルマトリックスの形成は、物理的及び/又は化学的相互作用、例えば一方は油相及び他方は安定剤、特にゲル形成剤の間での物理的ネットワークの形成によって、生じる。

【0053】

本発明によれば、安定化される過カルボン酸を包囲するカプセル化又は被覆により、安定化される過カルボン酸は、実質的に全体として包囲され、過カルボン酸は周囲環境、特に分散媒と直接接触しない。即ち、安定化される過カルボン酸は、本発明のゲルカプセル内で、好ましくは、ゲルマトリックスにより包囲されたコア材料として存在する。

30

【0054】

最終用途で必要であるか又は望ましい場合、更なる添加剤又は助剤（例えば、取り扱い安全性を高めるために使用される物質、例えばホウ酸、安定剤、調整剤、無機塩、着色剤など）を、コア物質（過カルボン酸）及び/又はゲルマトリックス若しくはゲルカプセル殻に添加することができる。

【0055】

本発明のゲルカプセルは、油相/安定剤-ゲルマトリックスに基づいて80質量%超、特に90質量%超、好ましくは95質量%超の油相含有量を有する。安定剤、特にゲル形成剤の含有量は、油相/安定剤-ゲルマトリックスに基づいて0.1~20質量%、好ましくは0.3~5質量%である。有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸、好ましくはPAPの含有量は、ゲルカプセルに基づいて30質量%以上、有利には40質量%以上、好ましくは50質量%以上である。従って、油相/安定剤-ゲルマトリックスの量は、ゲルカプセルの1~70質量%、好ましくは5~50質量%である。

40

【0056】

本発明のゲルカプセルについての詳細に関しては、本発明の製法についての相当する説明を参照することができる。

50

【 0 0 5 7 】

本発明のゲルカプセルの可能な最終用途は非常に多数であり、かつ広範である。即ち、本発明の更なる要旨によれば、本発明のゲルカプセルは、工業的利用における、洗剤及び洗淨剤、特に液体の洗剤及び洗淨剤配合物、歯の手入れ用製品、ヘアカラー、及び脱色配合物又は漂白配合物に添加することができる。

【 0 0 5 8 】

本発明のゲルカプセルは、過カルボン酸の制御された放出のための運搬システムとして使用でき、この場合、過カルボン酸の制御放出は、ゲルカプセルの組成の選択及び/又は量により達成することができる。本発明において、「組成」は、特に、ブロックコポリマーの種類及び/又は量、油相の種類及び/又は量、若しくはカプセル化される過カルボン酸の種類及び/又は量を意味すると理解される。このようにして、過カルボン酸の放出は、特に、ブロックコポリマーのポリマーブロックのガラス転位点、従ってゲルカプセルのゲル形成温度 T_{gel} の調節により制御することができる。更なる改良の可能性は、本発明のゲルカプセルへの追加殻（塗膜）の塗布により行われる。

10

【 0 0 5 9 】

本発明のゲルカプセルは、特に、過カルボン酸が、長時間にわたって持続する又は遅延される放出（持続性放出効果）によって配給される、「運搬システム」として使用される。

【 0 0 6 0 】

本発明の別の要旨によれば、本発明の更なる主題は、少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を封入した本発明のゲルカプセルを含む、工業的利用のための、洗剤及び洗淨剤配合物、特に液体の洗剤及び洗淨剤配合物、歯の手入れ用製品、ヘアカラー、或いは脱色配合物及び漂白配合物である。

20

【 0 0 6 1 】

歯の手入れ用製品は、歯を磨く又は白くするために使用される製品であり得る。ヘアカラー（毛染め剤）の例は、特に毛髪を明るくする又は染色するために添加される漂白剤に基づく製品である。本発明の脱色配合物及び漂白配合物について、それらの例は、ある種の漂白性能、例えば塗料及び/又はラッカー若しくは他の汚れの除去又は脱色を必要とする、家庭用並びに産業領域の種々の用途で使用される剤を含む。

【 0 0 6 2 】

本発明のゲルカプセルを含む本発明の洗剤及び洗淨剤配合物は、家庭及び工業分野の両方で使用できる。特に、本発明の洗剤及び洗淨剤配合物は、本発明のゲルカプセルを含む液体の洗濯洗剤及び洗淨剤配合物である。

30

【 0 0 6 3 】

本発明の洗剤及び洗淨剤は、硬い表面及び/又は柔らかい、特に布地表面を洗淨するために使用できる。本発明の洗剤及び洗淨剤は、特に、食器用洗剤、汎用クリーナー、風呂用クリーナー、床用クリーナー、自動車用クリーナー、ガラスクリーナー、家具手入れ剤又はクリーナー、表面クリーナー、洗剤などとして、特に好ましくは洗剤として使用できる。更に、本発明の洗剤及び洗淨剤は、有利には、繊維、布地、カーペットなどを洗淨するのに適している。

40

【 0 0 6 4 】

本発明のゲルカプセルに加えて、本発明の洗剤及び洗淨剤は、一般的な成分（例えば、界面活性剤、香料、着色剤、酵素、酵素安定剤、ビルダー、pH調整剤、他の漂白剤、漂白剤、銀保護剤、防汚剤、蛍光増白剤、グレーイング阻害剤、分解助剤、消泡剤又は抑泡剤、重金属キレート剤、防汚剤、色移り阻害剤、溶媒、蛍光増白剤及び/又は更なる常套の成分）を含む。本発明において、これらの各成分又は要素の、それら自身との、そして本発明のゲルカプセル又はそれに含まれる過カルボン酸との適合性に関して配慮がなされるべきであり、これは、成分又は要素及び/又はそれらの相対的特性の賢明な選択によって実現できる。このようにして、成分又は要素と本発明のゲルカプセル中に配合された過カルボン酸との望ましくない相互作用を回避することができる。後に更に詳細に説明す

50

るように、特定の成分又は要素及び／又はそれらの相対的な割合の賢明な選択により、本発明のゲルカプセル又はそれに配合された過カルボン酸についての安定化効果を得ることができる。

【0065】

本発明の洗剤又は洗淨剤、特に液体洗剤又は洗淨剤は、例えば、下記の成分を含む：

(i) 好ましくは0.1~30質量%の、請求項21~29に記載の少なくとも1種の有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸を充填したゲルカプセル；及び／又は

(ii) 界面活性剤、特に、好ましくは5~30重量%の、カチオン性及び／又はアニオン性界面活性剤、及び／又は好ましくは0~30重量%の、非イオン性界面活性剤；及び／又は

(iii) 任意に、好ましくは0~30重量%の、電解質、特に無機及び／又は有機塩、好ましくは硫酸ナトリウム；及び／又は

(iv) 任意に、好ましくは0~5重量%の、キレート化剤、特に、キノリン及び／又はその塩、アルカリ金属ポリホスホネート、ピコリン酸及びジピコリン酸、モノ-又はポリホスホン酸、とりわけ1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMP)、アザシクロヘプタンジホスホネート(AHP)、ニトリロ三酢酸(NTA)、クエン酸及び／又は短鎖ジカルボン酸の群から選ばれるキレート化剤；及び／又は

(v) 任意の酵素安定剤と共に、任意に、好ましくは0~10重量%の、酵素、例えばプロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ及び／又はリパーゼ；及び／又は

(vi) 任意に、好ましくは0~15重量%の、ビルダー、特に脂肪酸、好ましくは飽和及び／又は分枝脂肪酸、特に30 未満の融点を有するもの、及び／又はクエン酸及び／又はクエン酸塩；及び／又は

(vii) 任意に、好ましくは0~5重量%の、香料；及び／又は

(viii) 任意に、助剤、例えば消泡剤、pH調整剤、流動調整剤(増粘剤)、溶媒、染料；及び／又は

(ix) 任意に、更なる添加剤、例えば蛍光増白剤など；及び／又は

(x) 水

(ただし、重量の全ては洗剤又は洗淨剤に基づく。)

【0066】

洗剤及び洗淨剤、特に洗剤及び洗淨剤において、洗剤又は洗淨剤中の界面活性剤は、特に塩析(即ち、界面活性剤欠乏連続相、及び界面活性剤欠乏連続相への相分離の誘発)、好ましくは硫酸塩化合物、特に好ましくは硫酸ナトリウムの導入による塩析によって不活性化される。従って、洗剤又は洗淨剤配合物中でのゲルカプセルの油相及び有機過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸の溶解又は可溶化が少なくとも広範に減少又は防止される。本発明において、用語「連続相」は、その中に溶解される成分又は物質(例えば塩、界面活性剤など)を伴う分散媒を意味すると理解される。本発明において、好ましい分散媒は水である。

【0067】

これに関連して、活性界面活性剤により、過カルボン酸はより良く溶解され、この溶解状態では著しく不安定なので、有機過カルボン酸、特にPAPは、活性界面活性剤(即ち、洗剤配合物又は洗淨剤配合物中に、フリー及び／又はミセル状で存在する界面活性剤)の存在下で迅速に分解されることが示された。これに関連して、特に非イオン性界面活性剤、例えばアルカリポリグリコールエーテルベースの界面活性剤は、過カルボン酸の分解を促進する。いかなる特定の理論にも束縛される意図はないが、界面活性剤の存在下での過カルボン酸の不安定性は、酸素の発生を伴って対応するカルボン酸に変化する過カルボン酸の一般に強い求核性によるものである。硫酸塩の添加は、特に塩析の際に生じるように、界面活性剤を少なくとも部分的に不活性化する。界面活性剤は、特にミセル状の活性形態から、好ましくはほとんど界面活性剤を含まない連続層に分散された、好ましくは層状の結晶性又は液晶状形態に転化される(結晶形成又は液晶形成)。分散された液晶自体

10

20

30

40

50

は、例えば遠心分離によって、除去可能であり、高粘度である。更に、本発明の洗濯洗剤配合物及び洗浄剤配合物中の、又は本発明の洗濯洗剤配合物及び洗浄剤配合物の連続相中のフリー界面活性剤含有量は、最大1%である。

【0068】

本発明の洗剤又は洗浄剤中の硫酸塩濃度は、洗濯液中で本発明の洗剤又は洗浄剤を使用する際に界面活性剤が活性体として再度存在するようになり、これが、例えば、洗剤又は洗浄剤を洗濯液に添加する時、希釈効果によって達成され得るように選択される。上述のように、特に、洗剤又は洗浄剤中の硫酸塩濃度は、洗剤又は洗浄剤の連続相中に1%未満の活性界面活性剤が存在するように、そして硫酸塩が低温、特に0℃まで下がった時に晶出しないように選択される。

10

【0069】

特に非イオン性界面活性剤は、過カルボン酸の安定性に対して問題であるので、本発明の洗剤及び洗浄剤は、適合化した又は最適化した非イオン性界面活性剤/総界面活性剤比を有する。ここで、アルキルポリグリコールエーテルの含有量は、可能な限り小さくすべきである。

【0070】

本発明において、本発明の洗剤又は洗浄剤、特に液体洗剤又は洗浄剤は、少なくとも実質的にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンを含まない。有利には、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンの量は、最大500ppm、好ましくは最大100ppm、より好ましくは最大30ppmである。驚くべきことに、従来の洗剤及び洗浄剤に通常見られる様な、ある原料物質及び成分中の不純物から生じる高いハロゲン化物、特に塩化物濃度は、過カルボン酸の分解を増すことが見出された。従って、ハロゲン化物、特に塩化物の濃度を低下すると、過カルボン酸の分解を少なくすることができる。本発明において、低ハロゲン化物イオン濃度は、例えば硫酸メチル、リン酸メチル、トシル酸メチル又はクメンスルホン酸の化合物の添加によって達成できる。更に、原料物質及び成分として、特に低いハロゲン化物含有量を有するものを選択する(例えば、ハロゲン化物フリー界面活性剤、ハロゲン化物フリーホスホン酸塩の使用)。

20

【0071】

加えて、本発明の洗剤及び洗浄剤は、最大7、特に3.5~7、好ましくは4.0~6.5、より好ましくは4.5~6、特に好ましくは約5のpHを有する。驚くべきことに、過カルボン酸ベース、例えばPAPベースの漂白剤は、酸性環境中、特に3.5以下のpHで、効果的に安定化され得、一方、中性又はアルカリ性pHでは、比較的速い分解が生じる。本発明の洗剤及び洗浄剤のpHは、酸又は酸性塩の転化により低下することができる。重硫酸塩及び/又は重リン酸塩、若しくは例えば同時にビルダーとしても使用できる有機ポリカルボン酸が好ましい。更に、キレート化剤として使用されるホスホン酸塩もホスホン酸として添加でき、次いでアルカリの添加により所望のpHに調節される。

30

【0072】

本発明の洗剤又は洗浄剤は、少なくとも1種の脂肪酸を含み得る。本発明では、特に30%未満の融点を有する、飽和及び/又は分枝脂肪酸が好ましい。本発明において、本発明の洗剤又は洗浄剤に、例えばSasol company製Isocarb-16TMを使用できる。

40

【0073】

本発明の洗剤又は洗浄剤は、最適量のクエン酸又はクエン酸塩を含む。本発明者が見出したことであるが、クエン酸又はクエン酸塩は、過カルボン酸、特にPAPの分解を招くことである。しかしながら、所望により、本発明の洗剤又は洗浄剤に、又は本発明のゲルカプセルのための分散剤に、クエン酸又はクエン酸塩(例えば、ビルダー及び/又はキレート化剤として)添加することが必要なこともある。しかしながら、使用する量は、高すぎずはならず、過カルボン酸、特にPAPに適合させなければならない。

【0074】

更に、本発明の洗剤又は洗浄剤は、少なくとも1種のキレート化剤を含むことができ、キレート化剤は、特に、キノリン及び/又はその塩、アルカリ金属ポリホスホネート、ピ

50

コリン酸及びジピコリン酸、モノ-又はポリホスホン酸、とりわけ 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 (HEDP)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) (DTPMP)、アザシクロヘプタンジホスホネート (AHP)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、クエン酸及び/又は短鎖ジカルボン酸の群から選ばれる。本発明で利用できるキレート化剤の更なる例は、アミノポリカルボン酸、アミノヒドロキシポリカルボン酸、ポリホスホン酸及びアミノポリホスホン酸である。本発明によれば、これらのキレート化剤は、酸化過程の触媒として特に機能し、従って PAP のような過カルボン酸の分解を導き得、例えば送水管又は製造装置の金属成分から、或いは原料又は成分から、本発明の洗剤又は洗浄剤に極微量導入され得る重金属イオンを、錯化するために添加される。

10

【0075】

更に、本発明の洗剤及び洗浄剤は、所望により、有機過カルボン酸に対する溶解性が低い、少なくとも1種の水混和性溶媒、好ましくはグリセロールを含む。

【0076】

加えて、本発明の洗剤及び洗浄剤は、過カルボン酸と、製品の連続相、特に洗剤及び洗浄剤配合物からの水との反応により生じる過酸化水素を効果的に除去して、とりわけ所望により存在する酵素を、酵素活性の損失につながり得る酸化から保護するために、所望により、少なくとも1種のカタラーゼを含む。そのために、少なくとも1種のカタラーゼに加えて、少なくとも1種のペルオキシダーゼ及び/又は少なくとも1種の酸化防止剤を同様に、本発明の洗剤又は洗浄剤に添加することができる。本発明に依れば、好ましい酸化防止剤は、例えば、アスコルビン酸、トコフェロール、没食子酸又はこれらの誘導体である。

20

【0077】

更には、本発明の洗剤又は洗浄剤は、本質的に本発明のゲルカプセルを溶解又は攻撃しないように設計する。通常、本発明の洗剤又は洗浄剤に使用される付加的な成分は、本発明のゲルカプセルに対して少なくとも十分適合であるように、即ち、特に洗剤又は洗浄剤自体内で、とりわけ使用前の期間(貯蔵期間)中、過カルボン酸の早すぎる分解及び活性損失を招くであろう、これらの成分とゲルカプセルとの望ましくない化学反応、例えば特に、分解、酸化又は還元及び/又は加水分解反応が生じないように選択される。

30

【0078】

洗濯液中で適切な漂白力が得られるように、過カルボン酸は、本発明のゲルカプセルから十分に迅速に放出されなければならない。過カルボン酸は、洗剤又は洗浄剤の使用中に、特に物理的又は物理化学的過程、例えば、洗濯液中での油相/安定剤-ゲルマトリックスの可溶化、乳化又は溶解、若しくは浸透作用又は拡散作用により、放出される。同時に、洗剤又は洗浄剤自体の中では、過カルボン酸の放出が生じない、特に、油相/安定剤-ゲルマトリックスの分離、溶解又は可溶化が起こらない、又は浸透圧により過カルボン酸がゲルカプセルから溶解又は拡散できることを確実にしなければならない。

【0079】

本発明のゲルカプセルを使用する際、過カルボン酸は、油相及び安定剤、特にゲル形成剤から作られたゲルのネットワークの溶解により、放出される。例えば洗剤又は洗浄剤濃縮物の場合、本発明のゲルカプセル及び不活性状態の界面活性剤(例えば、例として硫酸ナトリウムによる塩析によって、又は液晶状態で)を含む場合、洗濯液中での使用中に濃縮物が希釈されるので、界面活性剤は、不活性体又は塩析状から活性体へ転化され、このように活性化された界面活性剤は、ゲルカプセル又はゲルマトリックスを可溶化、溶解又は攻撃する。洗濯液中での希釈の場合、pH が急上昇するので、過カルボン酸の溶解性が著しく増加する。拡散過程(例えば、ゲルカプセル殻を通過する水分子の拡散)が起こり、同様に、使用中のゲルカプセル殻の溶解が生じる。浸透作用も役立つ。最後に、機械的現象、例えば、洗濯液中での洗濯物による又は洗濯ドラムとの接触によるゲルカプセルの機械的破壊も重要である。

40

50

【0080】

先に説明したように、本発明のゲルカプセルの粒子構造又は特定の設計から、過カルボン酸の制御された放出が生まれる。

【0081】

従来技術と比較して、本発明は、下記のような一連の利点を示す。

【0082】

本発明の製法において、油相/安定剤-ゲルマトリックスの形成が、物理化学的又は物理的相互作用の結果として生じるので、幾つかの従来技術法で存在するような、重合工程、特にラジカル重合工程は、カプセル構造を形成するために必要ではない。このような重合は、しばしば、活性物質及び/又は活性成分、特に繊細な過カルボン酸の分解を招く。従って、本発明は、化学的に繊細な過カルボン酸に適したカプセル化方法を提供する。

10

【0083】

また、本発明の製法は、過カルボン酸、特にイミド過カルボン酸が充填され、その大きさ及び活性成分含有量を広範に変化できあるいは設計でき、その結果、各用途、特に洗剤及び洗浄剤の分野での用途に適合したゲルカプセルを提供できるという利点を有する。これに関連して、油相/安定剤-ゲルマトリックスの有機過カルボン酸に対する割合を、ゲルカプセルがカプセル化される過カルボン酸の感受性に適合できるように、調節することができる。更に、制御された調節可能なカプセルのサイズにより、用途に応じて、活性物質の投与量を効果的にすることができる。本発明によれば、ゲルマトリックスに少量の出發物質を用いて、高い過カルボン酸含有量を有するゲルカプセルを実現できる。

20

【0084】

例えばワックスに基づくカプセル系とは対照的に、本発明のゲルカプセルは、洗濯中に洗濯物に望ましくない残渣を残すやっかいなカプセル殻を含まない。

【0085】

本発明のゲルカプセルは、従来技術の系と比較して、貯蔵安定性の著しい増加、従って、長時間後でさえ高い漂白活性を有するという決定的な利点を有する。

【0086】

特に、本発明のゲルカプセルは、界面活性剤を含む系、例えば、液体の洗剤及び洗浄剤のための界面活性剤含有分散体での混合及び使用に適している。カプセル化されていない又は保護されていない過カルボン酸、特にPAPIは、界面活性剤の存在下、不安定で急速に分解されるため、界面活性剤含有液体、特に水性媒体中での、それらの使用は、これまで不可能であるか又はせいぜい非常に限られた程度でしか可能ではなかったため、本発明のゲルカプセルは特に有利である。カプセル化過カルボン酸の望ましい制御された放出に更に関連するゲルカプセルの安定化効果は、ゲルカプセルが配合される媒体が、過カルボン酸の更なる安定性を与えるよう調整されることにより、特に、界面活性剤の不活性化、pHの最適化又は低下、ハロゲン化物含有量の減少、過カルボン酸に対して貧溶媒である溶媒の使用などにより、相乗的に増強され得る。

30

【0087】

本発明のゲルカプセルは、安定して、特に液体の洗濯洗剤及び洗浄剤配合物中に配合され得る。沈澱の更なる防止又は減少は、例えば、当業者に既知の適当な増粘剤系によって達成できる。液体洗剤及び洗浄剤において、ゲルカプセルは、高い貯蔵安定性を有し、長期間後でさえ、過カルボン酸を効果的に放出できる。

40

【0088】

上述の互いに調整された相乗的積極的改良、即ち、配合の適合性、特にハロゲン化物イオン含有量の低下、pHの最適化、キレート化剤、特定の溶媒及び/又は酵素(例えばカタラーゼ又はパーオキシダーゼ)の添加、酸化防止剤の添加、界面活性剤の不活性化によって、過カルボン酸ベースである繊細な漂白剤の分解が、本発明のゲルカプセルによって著しく減少されるので、本発明の洗剤配合物及び洗浄剤配合物は、従来技術に比べて実質的な利点を有する。

【0089】

50

本発明の更なる態様、修正及び変更、並びに利点は、本明細書を読んだ際、直ちに、本発明の範囲から逸脱することなく、当業者によって認識され理解される。

本発明を下記の実施例によって説明するが、これらは本発明を決して限定するものではない。

【実施例 1】

【0090】

本発明のカプセル化又は被覆された漂白剤粒子の製造

低粘度パラフィン油を70 に加熱し、2%KratonTM G-1650を加えた。これを、均一な溶液が得られるまで、攪拌した。混合物を40 に冷却し、パラフィン油/Kratonに基づき60%の均質化EurecoTM Wを、攪拌しながら加えた。次いで、この混合物を、5倍量の水に攪拌して加え、冷却した。得られた分散体を遠心分離した。カプセル化又は被覆PAP粒子が底に沈み、過剰のパラフィンは表面に浮揚した。PAP含有粒子を回収し、乾燥し、1mm未満に篩い分けした。PAP含有量は50%であった。粒子は、実施例2に記載するように、更に加工した。カプセル化又は被覆漂白剤粒子の製造は、ミキサーにより行うことができる。加えて、カプセル殻は、硫酸塩のような微粉剤を含んでいる。

10

【実施例 2】

【0091】

実施例1で製造したカプセル化又は被覆漂白剤粒子を、下記の液体組成物に配合した(%は活性物質についての値)。

【表 1】

20

LAS (Maranil TM A 55 (Cognis))	22.5 %
Dehydrol TM LT 7 (Cognis)	4 %
Na ₂ SO ₄	12.5 %
キサントタンガム	0.5 %
Sequion TM 10H60 (Polygon Chemie AG)	1 %
水	100 %まで

SequionTMを用いて、水酸化ナトリウムによる逆滴定により、pHを5.0に調節した。

【実施例 3】

30

【0092】

カプセル化又は被覆漂白剤粒子を配合することができる更なる液体配合物の組成：

【表 2】

LAS (Maranil TM A 55) (Cognis)	18.5 %
Dehydrol TM LT 7 (Cognis)	8 %
硫酸ナトリウム	11 %
キサントタンガム	0.4 %
Sequion TM 10H60 (Polygon Chemie AG)	1 %
シリコーン消泡剤	0.2 %
実施例1のカプセル系	3 %
水	100 %まで

40

【0093】

比較例

未処理のEurecoTM W(3.5%)を、実施例2の液体配合物に加えた。pHは、同じく5.0であった。残留活性酸素量(貯蔵開始時100%)を、40 での種々の貯蔵時間後に、ヨウ素還元滴定により測定した。結果は以下のとおりである。

【0094】

【表 3】

	本発明	比較例
1週間後	100.0 %	87.5 %
2週間後	99.2 %	80.0 %

本発明のカプセル化又は被覆により、PAPの安定性が顕著に増加することが分かる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No T/EP2004/006167
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J13/02 B01J13/04 C11D3/50		
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) IPC 7 B01J 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/045545 A (DREJA MICHAEL ; HENKEL KGAA (DE); KLINK CLAUDIA (DE); BUHL ANDREAS (DE) 5 June 2003 (2003-06-05) cited in the application the whole document	1-35
A	WO 02/24319 A (COGNIS FRANCE SA ; GRISONI PHILIPPE (FR)) 28 March 2002 (2002-03-28) cited in the application the whole document	1-35
A	US 5 597 791 A (RICHARDS JOSEPH C ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28) the whole document	1-35
A	EP 0 653 485 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 17 May 1995 (1995-05-17) the whole document	1-35
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 August 2004		Date of mailing of the international search report 08/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Willsher, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

T/EP2004/006167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03045545	A	05-06-2003	DE 10157755 A1 WO 03045545 A1 EP 1448296 A1	12-06-2003 05-06-2003 25-08-2004
WO 0224319	A	28-03-2002	FR 2814380 A1 AU 1225402 A WO 0224319 A1 EP 1320412 A1 US 2003180369 A1	29-03-2002 02-04-2002 28-03-2002 25-06-2003 25-09-2003
US 5597791	A	28-01-1997	AU 3687595 A WO 9612003 A1	06-05-1996 25-04-1996
EP 0653485	A	17-05-1995	US 5434069 A US 5441660 A BR 9404433 A DE 69424506 D1 DE 69424506 T2 EP 0653485 A1 ES 2147217 T3 ZA 9408975 A	18-07-1995 15-08-1995 20-06-1995 21-06-2000 14-09-2000 17-05-1995 01-09-2000 13-05-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
T/EP2004/006167

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J13/02 B01J13/04 C11D3/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/045545 A (DREJA MICHAEL ; HENKEL KGAA (DE); KLINK CLAUDIA (DE); BUHL ANDREAS (DE) 5. Juni 2003 (2003-06-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-35
A	WO 02/24319 A (COGNIS FRANCE SA ; GRISONI PHILIPPE (FR)) 28. März 2002 (2002-03-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-35
A	US 5 597 791 A (RICHARDS JOSEPH C ET AL) 28. Januar 1997 (1997-01-28) das ganze Dokument	1-35
A	EP 0 653 485 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 17. Mai 1995 (1995-05-17) das ganze Dokument	1-35
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
31. August 2004		08/09/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Willsher, C

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03045545	A	05-06-2003	DE 10157755 A1	12-06-2003
			WO 03045545 A1	05-06-2003
			EP 1448296 A1	25-08-2004
WO 0224319	A	28-03-2002	FR 2814380 A1	29-03-2002
			AU 1225402 A	02-04-2002
			WO 0224319 A1	28-03-2002
			EP 1320412 A1	25-06-2003
			US 2003180369 A1	25-09-2003
US 5597791	A	28-01-1997	AU 3687595 A	06-05-1996
			WO 9612003 A1	25-04-1996
EP 0653485	A	17-05-1995	US 5434069 A	18-07-1995
			US 5441660 A	15-08-1995
			BR 9404433 A	20-06-1995
			DE 69424506 D1	21-06-2000
			DE 69424506 T2	14-09-2000
			EP 0653485 A1	17-05-1995
			ES 2147217 T3	01-09-2000
ZA 9408975 A	13-05-1996			

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	17/04	(2006.01)	C 1 1 D 17/04
A 6 1 K	8/38	(2006.01)	A 6 1 K 8/38
A 6 1 Q	5/06	(2006.01)	A 6 1 Q 5/06
A 6 1 Q	11/02	(2006.01)	A 6 1 Q 11/02

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

(74) 代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72) 発明者 ペーター・シュミーデル

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 9 デュッセルドルフ、グラウデンツァー・シュトラッセ 2 7 番

(72) 発明者 パウラ・バーヘレイロ

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 2 4 ヒルデン、ケーテ - コルヴィツ・ヴェーク 1 番

(72) 発明者 ヴォルフガング・フォン・リビンスキ

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 3 デュッセルドルフ、ライネンヴェーバーヴェーク 1 2 番

(72) 発明者 ベルンハルト・オルリッヒ

スペイン 0 8 0 0 5 パルセロナ、アベニダ・イカリア・ヌメロ 1 4 6 番、セグンド・2 ア

F ターム(参考) 4C083 AC011 AC012 AC461 AC462 CC35 CC36 CC41 DD14 EE26 EE27
 EE35 FF01
 4G005 AA01 BA01 BB03 BB12 DB01Y DC26X DC43X DD03Z DD09W EA03
 4H003 AB19 BA10 BA17 CA18 EA12 EB02 EB10 EB37 EB46 EE06
 FA44