

(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
2010年7月1日(01.07.2010)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2010/073752 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 1/75 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060632
- (22) 国際出願日: 2009年6月10日(10.06.2009)
- (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 2008-325033 2008年12月22日(22.12.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10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): 小野田 恵一(ONODA, Keiichi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 割田 浩章(WARITA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 西澤 伸広(NISHIZAWA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 西森 匡士(NISHIMORI, Tadashi) [JP/JP]; 〒2100862 神奈川県川崎市川崎区浮島町1-2 花王株式会社工場内 Kanagawa (JP). 吉川 将士(YOSHIKAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 浅田 忠信(ASADA, Tadanobu) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社工場内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 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, 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, 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, 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 (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, SE, SI, SK, 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: PROCESS FOR PRODUCTION OF AMINE OXIDE POWDER OR GRANULE

(54) 発明の名称: アミンオキシド粉末又は顆粒の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for efficiently producing an amine oxide powder or granule having excellent solubility, which comprises mixing 5 to 80 mass% of (a) an aqueous solution, a suspension or a paste containing 50 to 95 mass% of an amine oxide represented by general formula (1) with 95 to 20 mass% of (b) a powder comprising a polymeric compound which contains a constituent unit derived from a compound having a carboxylic acid group and/or a carboxylic anhydride residue and a constituent unit derived from an aliphatic hydrocarbon having 3 to 10 carbon atoms and having a polymerizable unsaturated bond in a total amount of 80 mol% or more relative to the total amount of all constituent units. Also disclosed is a detergent composition for an automatic dishwasher, which comprises the amine oxide powder or granule. [In the formula, R¹ represents a hydrocarbon group having 3 to 8 carbon atoms; R² and R³ independently represent an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms, or the like; R⁴ represents an alkanediyl group having 2 to 3 carbon atoms; X represents an amide group or an ether group; and n represents a number of 0 or 1.]

(57) 要約: 下記一般式(1)で表されるアミンオキシドを50~95質量%含有する水溶液、懸濁液又はペースト(a)5~80質量%と、カルボン酸基及び/又はカルボン酸無水物残基を有する化合物由来の構成単位と、重合性不飽和結合を有する炭素数3~10の脂肪族炭化水素由来の構成単位とを、全構成単位中に合計で80モル%以上含有する高分子化合物からなる粉末(b)95~20質量%とを混合する、溶解性に優れたアミンオキシド粉末又は顆粒の効率的な製造方法、及び該アミンオキシド粉末又は顆粒を含有する自動食器洗浄機用洗浄剤組成物である。(式中、R¹は炭素数3~8の炭化水素基を示し、R²及びR³は、炭素数1~3のアルキル基等を示し、R⁴は炭素数2~3のアルカンジイル基を示し、Xはアミド基又はエーテル基を示し、nは0又は1である。)

WO 2010/073752 A1

明 細 書

発明の名称 : アミノキシド粉末又は顆粒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アミノキシド粉末又は顆粒の製造方法、及びアミノキシド粉末又は顆粒を含有する自動食器洗浄機用洗浄剤組成物に関する。

背景技術

[0002] アミノキシドは洗浄剤原料として優れた洗浄性能を示し、手あれ防止効果もあること等から、食器洗浄用洗剤等に広く用いられている。しかし、アミノキシドは通常、水溶液で取り扱われており、粉末タイプの洗剤に多量配合すると粉末物性の悪化や保存特性の悪化を招く等の問題があった。

従来、アミノキシドを粉末化する方法が検討されており、例えば、凍結乾燥する方法（特許文献 1 参照）、噴霧乾燥する方法（特許文献 2 参照）、硫酸塩等に担持させて噴霧乾燥する方法（特許文献 3 参照）等が知られている。しかしながら、いずれの方法も多量のエネルギーを消費するため、製造コストや環境負荷の観点から好ましくない。また、噴霧乾燥では高温の熱風がアミノキシドに接触するため、アミノキシドの分解、着色、匂い発生等の問題がある。

[0003] 特許文献 4 には、ゼオライトの細孔にアミノキシド水溶液を含浸させて粉末化する方法が開示されている。この方法は、比較的低エネルギーで粉末化が可能であるが、ゼオライトは水に溶解しないため、溶解性等の観点からゼオライトを配合できない商品には使用できない。

特許文献 5 には、アミノキシド等の界面活性剤、ヒドロトロップ、不飽和脂肪族テルペンアルコール又はその誘導体、及び両親媒性ポリマーを含む水性液体皿洗い組成物が開示されている。しかしながら、ここで用いられるアミノキシドは、炭素数 10 以上の長鎖アルキル基を有するものなので洗浄性能等が十分に満足できるものではなく、また、この組成物は水性液体組成物である。

[0004] 一方、家電メーカーによる自動食器洗浄機の開発が進むにつれ、より多量の食器を一度に洗浄する工夫が重ねられており、洗浄機内に食器を整然と並べることで食器充填量が大幅に向上することが可能となっている。事実、松下電器産業株式会社が発売する自動食器洗浄器の食器充填量は、1996年の21点から2005年の60点に増加している。然るべき場所に然るべき形状の食器を配置できれば、誰もがこのような便益を享受できるはずであるが、残念なことに、家電メーカーが提案する食器配置が、家庭内で再現されるケースは極めて稀である。実際、家庭での食器配置を観察すると、隣り合う食器が重なり合い、食器と食器の間の距離が非常に狭まってしまっていることが一般的である。これは、家庭で使用される食器の形状や大きさが非常に多種多様であることに起因する。食器カゴには一定間隔で固定ピンが配置されているが、これらが全ての食器形状・食器サイズに適応する訳ではないため、理想的な食器配置を再現することは不可能に近い。食器と食器の間の距離が狭まった場合には、スプレーアームからの水流が遮蔽されて洗浄液が汚れに届きにくく、また機械力もごく僅かしか掛からない。したがって、洗浄力低下は避けられない。

[0005] 特許文献1：特公昭39-14983号公報

特許文献2：特公昭39-14983号公報

特許文献3：特公昭49-1443号公報

特許文献4：特公平1-13464号公報

特許文献5：特表2001-523755号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の状況から、エネルギー消費を抑制し、アミノキシドの安定性を損なうことなく、溶解性に優れたアミノキシドの粉末又は顆粒を製造する方法が望まれていた。また、隣接する食器間の距離が狭まってしまった非理想的条件下でも、優れた汚れ除去性と低泡性を同時に満足する自動食器洗浄機用洗浄剤組成物が望まれていた。

本発明は、溶解性に優れたアミノキシド粉末又は顆粒の効率的な製造方法、及び該アミノキシド粉末又は顆粒を含有する自動食器洗浄機用洗浄剤組成物を提供することを課題とする。

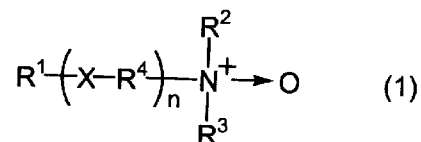
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、洗浄剤成分を汚れの内部に浸透、拡散させ、洗浄効果を高めるためには、洗浄剤分子の分子運動性が非常に重要であり、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのような嵩高い親水部を有する基剤よりも、できるだけ分子量の小さい基剤を選択することが望ましいことを見出した。また、中鎖アルキル基を有する特定のアミノキシドに特定の両親媒性ポリマーを特定割合で混合、又は混合・造粒することにより、また、該アミノキシド粉末又は顆粒を用いることにより、前記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔１〕～〔３〕を提供する。

〔１〕下記一般式（１）で表されるアミノキシドを５０～９５質量％含有する水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）５～８０質量％と、カルボン酸基及び／又はカルボン酸無水物残基を有する化合物由来の構成単位と、重合性不飽和結合を有する炭素数３～１０の脂肪族炭化水素由来の構成単位とを、全構成単位中に合計で８０モル％以上含有する高分子化合物からなる粉末（ｂ）９５～２０質量％とを混合する、アミノキシド粉末の製造方法。

[0008] [化１]



[0009] （式中、 R^1 は炭素数３～８の炭化水素基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～３のアルキル基、又は炭素数１～３のヒドロキシアルキル基を示し、 R^4 は炭素数２～３のアルカンジイル基を示し、 X はアミド基又はエーテル基を示し、 n は０又は１である。）

〔２〕前記（ａ）成分５～８０質量％と、前記（ｂ）成分９５～２０質量％とを混合した後、又は混合と同時に造粒する、アミノキシド顆粒の製造方法。

〔３〕前記一般式（１）で表されるアミノキシドを５０～９５質量％含有する水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）５～８０質量％と、前記高分子化合物からなる粉末（ｂ）９５～２０質量％とを混合、又は混合と同時に造粒することにより得られたアミノキシド粉末又は顆粒、並びに（ｅ）アルカリ剤及び／又は金属イオン封鎖剤を含有する自動食器洗浄機用洗浄剤組成物。

発明を実施するため最良の形態

[0010] <アミノキシド粉末又は顆粒の製造方法>

本発明方法の第１態様（第１発明：粉末の製造方法）は、下記一般式（１）で表されるアミノキシドを５０～９５質量％含有する水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）５～８０質量％と、前記高分子化合物からなる粉末（ｂ）９５～２０質量％とを混合することを特徴とする。

本発明方法の第２態様（第２発明：顆粒の製造方法）は、前記（ａ）成分５～８０質量％と、前記（ｂ）成分９５～２０質量％とを混合した後、又は混合と同時に造粒することを特徴とする。

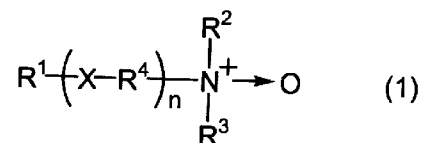
なお、本発明において、「粉末」とは、常温で固体の粒子状である形態を意味し、通常、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 未満の粒子状であることを意味する。また「顆粒」とは、常温で固体の顆粒状である形態を意味し、通常、平均粒径が $0.3\sim 10\text{mm}$ の粒子状、又は直径 $0.3\sim 10\text{mm}$ 、長さ $0.3\sim 10\text{mm}$ のペレット状等であることを意味する。粒子状又は顆粒の形状は特に限定されず、球形、不定形、円筒形等のいずれであってもよい。

[0011] <一般式（１）で表されるアミノキシド>

本発明で用いられるアミノキシドは、下記一般式（１）で表される。

[0012]

[化2]



[0013] (式中、 R^1 は炭素数3～8の炭化水素基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基を示し、 R^4 は炭素数2～3のアルカンジイル基を示し、 X はアミド基(—NHCO—又は—CONH—)又はエーテル基を示し、 n は0又は1である。)

一般式(1)で表されるアミノキシドは、 n が0と n が1の混合物であってもよい。

従来、長鎖アルキル基を有するアミノキシドを配合した自動食器洗浄機用の洗浄剤に配合できることが知られているが、本発明においては、 R^1 である炭化水素基の炭素数を3～8、好ましくは6～8とすることで、泡立ちを抑制し、自動食器洗浄機等で支障なく使用することができ、優れた洗浄力を得ることができる。 R^1 である炭化水素基は、アルキル基又はアルケニル基が好ましく、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

一般式(1)中の $R^1 \sim R^4$ の炭素数の合計は、水への溶解性及び洗浄性能の観点から、12以下であることが好ましい。特に、自動食器洗浄機用洗浄剤組成物に配合する場合は、一般式(1)中の $R^1 \sim R^4$ の炭素数の合計が12以下であると、水への溶解性が良好で、食器表面での洗浄液の濡れ拡がり性を阻害せず、重なり合う皿の隙間にまで有効成分が到達し易くなり、結果的に良好な固着汚れ除去能が得られるという観点から好ましい。

[0014] 一般式(1)において、 $n=0$ の場合のアミノキシドの好適例としては、オクチルジメチルアミノキシド、オクチルジエチルアミノキシド、2-エチルヘキシルジメチルアミノキシド、2-エチルヘキシルジエチルアミノキシド、ヘキシルジメチルアミノキシド、ヘキシルジエチルアミノキシド、ブチルジメチルアミノキシド、ブチルジエチルアミノキシド

等が挙げられる。

また、一般式（１）において、 $n = 1$ の場合のアミノキシドの好適例としては、オクチルアミドプロピルジメチルアミノキシド、ブチルアミドプロピルジメチルアミノキサイド等が挙げられる。

これらの中では、オクチルジメチルアミノキシド、２－エチルヘキシルジメチルアミノキシド、ヘキシルジメチルアミノキシド、オクチルアミドプロピルジメチルアミノキシドがより好ましい。

[0015] <アミノキシドの水溶液、懸濁液又はペースト（a）>

本発明で用いられるアミノキシドの水溶液、懸濁液又はペースト（a）〔以下、（a）成分ともいう〕は、前記一般式（１）で表されるアミノキシドを 50～95 質量％含有する水溶液、懸濁液又はペーストである。該水溶液、懸濁液又はペースト中のアミノキシドの濃度は粉末化を適切に進める観点から、好ましくは 60～95 質量％であり、より好ましくは 70～95 質量％である。

[0016] <高分子化合物からなる粉末（b）>

本発明で用いられる高分子化合物は、疎水性基と親水性基の両方を有する両親媒性ポリマーであり、カルボン酸基及び／又はカルボン酸無水物残基を有する化合物〔以下、モノマー（I）ともいう〕由来の構成単位（I）と、重合性不飽和結合を有する炭素数 3～10 の脂肪族炭化水素〔以下、モノマー（II）ともいう〕由来の構成単位（II）とを、全構成単位中に合計〔構成単位（I）＋構成単位（II）〕で 80 モル％以上、好ましくは 85 モル％以上、より好ましくは 90 モル％以上含有する高分子化合物である。高分子化合物は、モノマー（I）由来の構成単位（I）と、モノマー（II）由来の構成単位（II）の合計が実質的に 100 モル％であるものが最も好ましい。

なお、モノマー（I）として酸無水物を用いる場合、高分子化合物の製造中又は製造後に該酸無水物が加水分解して、その一部がカルボン酸基になってもよい。

また、高分子化合物からなる粉末（b）〔以下、（b）成分ともいう〕は

、高分子化合物のみからなる粉末であってもよく、高分子化合物と水からなる粉末であってもよい。この場合、水は、粉末としての機能が損なわれない範囲内で含むことができ、該粉末中の水の含有量は、通常0.1～30質量%、好ましくは0.1～20質量%である。

[0017] モノマー (I) は、陰イオン性親水性モノマーであって、(1) 重合性の不飽和結合を有し、カルボン酸基を1つ又は2つ有する化合物、及び(2) 重合性の不飽和結合を有し、カルボン酸無水物残基を有する化合物が好ましい。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、及びそれらの塩、並びに無水マレイン酸から選ばれる1種以上のモノマーが挙げられる。なお、カルボン酸無水物残基とは、2つのカルボン酸基が無水化構造となった基を意味する。

これらの中では、アクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、及び無水マレイン酸から選ばれる1種以上のモノマーが好ましい。

[0018] 一方、モノマー (II) は、疎水性モノマーであって、重合性不飽和結合を有する炭素数3～10、好ましくは4～8の炭化水素化合物である。具体的には、プロピレン、ブテン、イソブテン、ペンテン、イソペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ジイソブテン、ノネン、イソノネン、デケン、イソデケンから選ばれるモノマーが挙げられる。これらの中では、ペンテン、オクテン、イソブテン及びジイソブテンから選ばれる1種以上のモノマーが好ましい。

[0019] (b) 成分の高分子化合物には、モノマー (I) 由来の構成単位 (I)、及びモノマー (II) 由来の構成単位 (II) 以外に、モノマー (I) 及び (II) と共重合可能な他のモノマー〔以下、モノマー (III) ともいう〕由来の構成単位 (III) を有していてもよい。

モノマー (III) としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N, N-ジメチルアクリル（又はメタクリル）アミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N-

ビニルー２－カプロラクタム、Ｎ－ビニルー２－ピロリドン、アクリル酸（又はメタクリル酸）アルキル（炭素数１～５）、アクリル酸（又はメタクリル酸）２－ヒドロキシエチル、アクリル酸（又はメタクリル酸）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノアルキル（炭素数１～５）、アリルアミン、Ｎ，Ｎ－ジアリルアミン、Ｎ，Ｎ－ジアリルーＮ－アルキル（炭素数１～５）アミン、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、二酸化硫黄等が挙げられる。

（ｂ）成分の高分子化合物の好適例としては、アクリル酸、マレイン酸、及び無水マレイン酸から選ばれる１種以上のモノマー（Ⅰ）由来の構成単位と、ペンテン、オクテン、イソブテン及びジイソブテンから選ばれる１種以上のモノマー（Ⅱ）由来の構成単位を少なくとも含むポリマーが挙げられ、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体が特に好ましい。

[0020] 本発明に用いられる（ｂ）成分の高分子化合物は、モノマー（Ⅰ）、モノマー（Ⅱ）及び必要に応じてモノマー（Ⅲ）を共重合することにより得ることができる。重合方法に特に制限はなく、懸濁重合、溶液重合等の公知の方法により行うことができるが、共重合性を精密に制御して安定に重合を行わせる観点から、溶液重合が好ましい。

重合温度は、０～１５０℃が好ましく、２０～９０℃がより好ましい。反応圧力は、０．０１～０．５ＭＰａが好ましく、０．０５～０．２ＭＰａがより好ましい。また反応は窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、アゾビス－２－メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド等を使用することができる。

重合溶媒としては水が好ましいが、前記複数のモノマーを均一に溶解させる観点から、少なくとも１種の有機溶媒を含む水系溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の

低級アルコール類、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。

[0021] 前記高分子化合物において、モノマー構成単位 (I) とモノマー構成単位 (II) のモル比〔モノマー構成単位 (I) /モノマー構成単位 (II)〕は、溶解性と洗浄性能の観点から、好ましくは20/80~90/10、より好ましくは30/70~90/10、更に好ましくは40/60~80/20である。該モル比は、前記高分子化合物の重合時のモノマー (I) 及び (II) の添加比率に相当する。

前記高分子化合物の質量平均分子量は、好ましくは3,000~100,000、より好ましくは5,000~80,000、更に好ましくは5,000~50,000である。該質量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法により、アセトニトリル/0.1M塩化ナトリウム水溶液 (30/70) を展開溶媒とし、ポリエチレングリコールを標準物質として測定することができる。

[0022] 本発明のアミノキシド粉末の製造方法においては、(a)成分を5~80質量%、(b)成分を95~20質量%を混合し、好ましくは(a)成分を10~80質量%、(b)成分を90~20質量%を混合し、より好ましくは(a)成分を15~80質量%、(b)成分を85~20質量%の割合で混合し、より好ましくは(a)成分を20~75質量%、(b)成分を80~25質量%の割合で混合し、更に好ましくは(a)成分を25~45質量%、(b)成分を75~55質量%の割合で混合する。

また、この場合の〔(a)成分/(b)成分〕の質量比は、アミノキシドの粉末化の観点から、4以下であり、好ましくは2以下であり、より好ましくは1以下である。

[0023] <吸油性粉体 (c)>

本発明の製造方法においては、アミノキシドの粉末又は顆粒化をより容易に促進する観点から、吸油性粉体 (c) を混合することができる。吸油粉

体（c）としては、非晶質シリカ、デキストリン、ソーダ灰、ボウショウ等から選ばれる１種以上を用いることができるが、押出造粒には非晶質シリカ、真空転動造粒、転動造粒にはソーダ灰がより好ましい。

非晶質シリカ的具体例としては、特開昭６２－１９１４１７号公報第２頁右下欄第１９行～第５頁左上欄第１７行、特開昭６２－１９１４１９号公報第２頁右下欄第２０行～第５頁左上欄第１１行、特開平９－１３２７９４号公報、特開平７－１０５２６号公報、特開平６－２２７８１１号公報、特開平８－１１９６２２号公報に記載されている非晶質シリカ等が挙げられる。

非晶質シリカの市販品としては、トクシールNR（株式会社トクヤマ製、吸油能：２１０～２７０ｍＬ／１００ｇ）、フローライト（株式会社トクヤマ製、吸油能：４００～６００ｍＬ／１００ｇ）、TIXOLEX 25（韓仏化学社製、吸油能：２２０～２７０ｍＬ／１００ｇ）、サイロピュア（富士シリシア株式会社製、吸油能：２４０～２８０ｍＬ／１００ｇ）等が挙げられる。

また、ソーダ灰の市販品としては、デンス灰（セントラル硝子株式会社製、吸油能１５ｍＬ／１００ｇ）、ライト灰（セントラル硝子株式会社製、吸油能５０ｍＬ／１００ｇ）等が挙げられる。

[0024] デキストリンとしては、各種穀物由来のデンプンを酸又はアミラーゼで加水分解して得られたものが挙げられる。加水分解の度合いや構造により種々の分解物があるが、例えば、アミロデキストリン（可溶性デンプン）、エリトロデキストリン、アクロデキストリン、マルトデキストリン、シクロデキストリン等が挙げられる。中でも、DE値（デンプンの分解率＝グルコース相当質量／全固形分質量×１００）が０．１～１０のものが好ましく、２～５のものがより好ましい。また、冷水や温水でも急速に溶解するものが好ましく、耐アルカリ性の観点からDE値が０．１～３のものが好ましい。

ボウショウとしては、四国化成株式会社製のA6ボウショウ等の市販品を用いることができる。それらの中でも溶解性の観点から、粒径２０μm以下のものが全体の９０％以上であるものが好ましい。

吸油性粉体（c）の混合量は、（a）成分と（b）成分の合計量100質量部に対して、好ましくは10～100質量部、より好ましくは20～90質量部、更に好ましくは30～80質量部である。

[0025] <バインダー（d）>

本発明においては、アミノキシド粉末又は顆粒の強度を向上させる観点から、バインダー（d）を混合することができる。

バインダー（d）としては特に限定されないが、熱可塑性水溶性バインダーが好ましい。熱可塑性水溶性バインダーとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル等から選ばれる1種以上を用いることができる。

ポリエチレングリコール等のバインダー（d）の数平均分子量は、粉末化又は顆粒化を行う際の粘度調整の観点から、ポリスチレン（溶媒：水／エタノール）を標準としたGPC法で、好ましくは4,000～20,000、より好ましくは6,000～13,000、更に好ましくは7,000～9,000である。

バインダー（d）の混合量は、（a）成分と（b）成分の合計量100質量部に対して、好ましくは10～100質量部、より好ましくは20～90質量部、更に好ましくは30～80質量部である。

[0026] <その他任意成分>

本発明のアミノキシド粉末の製造方法においては、前記（a）～（d）成分の他に、通常の洗浄剤に用いることのできるその他の任意成分を配合することができる。その他の任意成分としては、例えば、消泡剤、増量剤又は希釈剤、表面改質剤、カルシウム塩や蟻酸等の酵素安定化剤、香料、防菌・防黴剤、色素等が挙げられる。

消泡剤としては、質量平均分子量が好ましくは600～20,000、より好ましくは2,000～12,000のポリプロピレングリコールが消泡効果の点で好ましい。ポリプロピレングリコールの質量平均分子量は、ダイ

ナミック光散乱光度計（DLS-8000シリーズ、大塚電子株式会社製等）等を用いて、光散乱法により測定することができる。

増量剤又は希釈剤としては、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩等が挙げられる。増量剤又は希釈剤を配合すれば、各成分を希釈し、適度な濃度に分散させることで、使用に適した量に設計することができ、また、各成分の安定性を保持させるためにも有効である。

表面改質剤としては、ベントナイト、ゼオライト等が挙げられる。また、吸油性粉体（c）の1種である非晶質シリカ（株式会社トクヤマ製、商品名：トクシール等）も表面改質剤として用いることができる。

[0027] <アミノキシド粉末の製造>

本発明のアミノキシド粉末は、前記（a）成分と（b）成分、前記（a）～（c）成分、又は前記（a）～（d）成分、及びその他の任意成分を混合することによって得ることができる。

（a）成分は、アミノキシドを10～60質量%含有する水溶液、懸濁液を予め濃縮し、アミノキシドを50～95質量%、好ましくは60～95質量%、より好ましくは70～95質量%含有するできるだけ高濃度の水溶液、懸濁液又はペーストとしておくことで、アミノキシド粉末及び顆粒の製造を容易にすることができる。また、高濃度の（a）成分を用いれば、（b）成分との混合後に得られる粉末及び顆粒物性が改善される。

所望の水分量まで予め濃縮した（a）成分を用いると、前記（a）成分と（b）成分、前記（a）～（c）成分、又は前記（a）～（d）成分、及びその他の任意成分を混合することで、容易にアミノキシド粉末を得ることができる。

[0028] 上記のように（a）成分を予め濃縮しないで用いる場合、前記（a）成分を（b）成分、（b）～（c）成分、又は（b）～（d）成分、及びその他の任意成分に添加しながら（a）成分の水分を除去する方法や、前記（a）成分と（b）成分、前記（a）～（c）成分、又は前記（a）～（d）成分、及びその他の任意成分を混合時に（a）成分の水分を除去する方法が好ま

しい。水分除去の方法に特に制限はなく、加熱により水分を除去する方法、減圧下で水分を除去する方法、通風条件下で水分を除去する方法等が挙げられる。

例えば、ナウターミキサーで混合を行う場合、ナウターミキサーのジャケット温水からの伝熱により、水分除去する方法やナウターミキサーに乾燥空気を通風させて水分除去する方法等が有効である。乾燥空気を用いる場合、乾燥空気の温度はエネルギーコスト、環境負荷の観点から 150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が最も好ましい。一方、水分除去効率の観点から、乾燥空気の温度は50℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、90℃以上が最も好ましい。水分除去効率の観点から、乾燥空気は湿度0%の乾燥空気を用いることが好ましい。

各成分の配合順序は特に限定されないが、粉末物性の観点から（a）成分と（b）成分とを混合した後に、他の成分と混合する方法が好ましい。ここで（d）成分が固体である場合は、予め一部又は全部を溶融させて用いてもよいし、固体として混合して混合機内部で溶融させてもよい。また、混合中及び／又は混合後、表面改質剤を用いて粉末物性を改善してもよい。

本発明の各成分混合時の温度は特に限定されないが、（a）成分の安定性及び省エネルギーの観点から 100℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましい。

[0029] 上記の各成分を混合する際には、ヘンシェルミキサー（三井鉱山株式会社製）、ハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製）、ナウターミキサー（ホソカワミクロン株式会社製）、リボン型混合機（株式会社特寿工作所製）、V型ブレンダ（株式会社ダルトン製）、ベンチニーダ（株式会社入江商会）等の公知の混合機を用いることができる。

[0030] <アミノキシド顆粒の製造>

本発明のアミノキシド顆粒は、前記（a）成分と（b）成分、前記（a）～（c）成分、又は前記（a）～（d）成分、及びその他の任意成分を、前記の混合機を用いて混合した後、又は混合と同時に造粒することによって

得ることができる。また、打錠機等を用いてタブレット状に成形することもできる。

(a) 成分は、アミノキシドを10～60質量%含有する水溶液、懸濁液を予め濃縮し、アミノキシドを50～95質量%、好ましくは60～95質量%、より好ましくは70～95質量%含有するできるだけ高濃度の水溶液、懸濁液又はペーストとしておくことでアミノキサイド粉末及び顆粒の製造を容易にすることができ、また(b)成分との混合後の粉末及び顆粒物性が改善される。

[0031] 所望の水分量まで予め濃縮した(a)成分を用いると、前記(a)成分と(b)成分、前記(a)～(c)成分、又は前記(a)～(d)成分、及びその他の任意成分を混合、又は混合と同時に造粒することで、容易にアミノキサイド顆粒を得ることができる。

上記のように(a)成分を予め濃縮しないで用いる場合、前記(a)成分を(b)成分、(b)～(c)成分、又は(b)～(d)成分、及びその他の任意成分に添加しながら(a)成分の水分を除去する方法や、前記(a)成分と(b)成分、前記(a)～(c)成分、又は前記(a)～(d)成分、及びその他の任意成分を混合、又は混合と同時に造粒しながら、(a)成分の水分を除去する方法が好ましい。

[0032] 造粒方法としては、押出造粒法、転動造粒法、真空転動造粒法、解砕造粒法、流動層造粒法、噴霧造粒法、破碎造粒法等が挙げられるが、押出造粒法、転動造粒法、及び真空転動造粒法がより好ましい。

(a)成分を予め濃縮して用いる場合は、上記のどの造粒法でも粉末物性の良好なアミノキサイド顆粒が得られる。

上記のように(a)成分を予め濃縮しないで用いる場合、特に押出造粒法、転動造粒法、真空転動造粒法により粉末物性の良好なアミノキサイド顆粒が得ることができる。

[0033] (押出造粒法)

押出造粒法の場合、造粒前の混合工程で、(a)成分の水分を除去するこ

とが好ましい。水分除去の方法に特に制限はなく、加熱により水分を除去する方法、減圧下で水分を除去する方法、通風条件下で水分を除去する方法等が挙げられる。

例えば、ナウターミキサーで混合する場合、ナウターミキサーのジャケット温水からの伝熱により、水分除去する方法、水分蒸発を容易にするためにナウターミキサー内を減圧にして水分除去する方法、ナウターミキサーに乾燥空気を通風させて水分除去する方法等が有効である。乾燥空気を用いる場合、乾燥空気の温度はエネルギーコスト、環境負荷の観点から 150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましい。一方、水分除去効率の観点から、乾燥空気の温度は50℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、90℃以上が最も好ましい。水分除去効率の観点から、乾燥空気は湿度0%の乾燥空気を用いることが好ましい。ナウターミキサーを減圧条件化で水分除去する場合の、減圧条件については真空転動造粒法の欄で詳細に述べる。

押出造粒機としては、ペレッターダブル、ツインドームグラン、ディスクペレッター（ダルトン株式会社製）、バスケット式整粒機（株式会社菊水製作所製）、グラニューライザ（ホソカワミクロン株式会社製）、特開平10-192688号記載の横押出式スクリー型押出造粒機等の公知の押出造粒機が挙げられる。

また、エクストルドオーミックス（ホソカワミクロン株式会社製）のような混練押出装置も使用することができる。押出スクリーン径は、好ましくは0.3～2.0mm、より好ましくは0.5～2.0mm、更に好ましくは0.5～1.0mmであり、円筒状又はヌードル状造粒物等の形態で押し出すことができる。

[0034] （転動造粒法）

転動造粒法の中では、造粒収率等の観点から、特に攪拌転動造粒法が好ましい。

用いることのできる攪拌転動造粒機としては、攪拌羽根を備えた主攪拌軸

を内部の中心に有し、更に混合を補助し粗大粒子の発生を抑制するための補助攪拌軸を一般的には主攪拌軸と直角方向に壁面より突出させた構造を有するものが挙げられる。転動造粒の場合も水分除去の必要がある場合、ジャケット温水からの伝熱により、水分除去する方法、水分蒸発を容易にするために攪拌転動造粒機内を減圧にして水分除去する方法、攪拌転動造粒機に乾燥空気を通風させて水分除去する方法等が有効である。

かかる攪拌転動造粒機としては、主攪拌軸が垂直に設置されているものとしてヘンシェルミキサー（三井三池化工機株式会社製）、ハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製）、真空ユニットを付帯したハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製）、バーチカルグラニュレーター（富士産業株式会社製）等が挙げられる。主攪拌軸が水平に設置されているものとしてはレディゲミキサー（松坂技研株式会社製）、フローシェアミキサー（太平洋機工株式会社製）等が挙げられる。

[0035] （真空転動造粒法）

真空転動造粒法の場合、例えば真空ユニットを付帯したハイスピードミキサーを用いる場合、真空転動機内の温度と圧力は（a）成分を添加した瞬間に（a）成分中の水分が蒸発できる条件にすることが望ましい。

また、（a）成分を添加する方法として、蒸発を容易にすることを目的に噴霧して、前記（b）成分、前記（b）～（c）成分、又は前記（b）～（d）成分、及びその他の任意成分に添加しながら、混合、又は混合と同時に造粒することが有効である。（a）成分の水分除去は（a）成分噴霧時、混合時、造粒時、いずれの工程で蒸発してもよい。

真空転動機内の圧力は、水分の蒸発を容易にする観点から、20kPa以下が好ましく、10kPa以下がより好ましく、5kPa以下がより好ましく、3kPa以下が更に好ましい。また、真空転動機内の温度は、水分蒸発を容易にする観点から、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましい。また、（a）成分の安定性及び省エネルギーの観点から、100℃以下が好ましく、90℃

以下がより好ましく、70℃以下が更に好ましい。また、混合中及び／又は混合後に、表面改質剤を用いて粉末物性を改善してもよい。

[0036] また、得られた造粒物は圧縮成型物の合一化や塊状化を抑制するために冷却を行い、その後必要に応じて整粒を行うことができる。整粒する際に使用される機器に特に限定はなく、周知の粉砕機（又は破碎機）を用いることができる。例えば、ハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製）、マルメライザー（ダルトン株式会社製）、スパイラーフロー（フロイント産業株式会社製）、フィッツミル（ダルトン株式会社製）、パワーミル（パウレック株式会社製）、コーミル（Quadro社製）等が挙げられる。

[0037] <自動食器洗浄機用洗浄剤組成物>

本発明の方法により製造されたアミノキシド粉末又は顆粒は、洗浄剤組成物の配合成分として有用であり、これを配合した洗浄剤組成物は、食器用、衣料用、住居用等の洗浄剤として好適に使用することができ、特に自動食器洗浄機用洗浄剤組成物として好適である。

本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物は、前記一般式（1）で表されるアミノキシドを50～95質量%含有する水溶液、懸濁液又はペースト（a）5～80質量%と、前記高分子化合物からなる粉末（b）95～20質量%とを混合することにより得られたアミノキシド粉末又は顆粒、並びに（e）アルカリ剤及び／又は金属イオン封鎖剤を含有することを特徴とする。

本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物においては、（e）成分としてアルカリ剤〔以下（e-1）成分ともいう〕及び／又は金属イオン封鎖剤〔以下（e-2）成分ともいう〕を配合することで、（a）成分及び（b）成分からなるアミノキシド粉末又は顆粒の効果を十分に発揮させることができる。

[0038] <（e）アルカリ剤及び／又は金属イオン封鎖剤>

（e-1）アルカリ剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属珪

酸塩、結晶性層状珪酸ナトリウム（株式会社トクヤマシルテック製、商品名：プリフィード）等が挙げられ、非晶質のものをを用いることができる。アルカリ剤は粉末のものが好ましいが、造粒処理等により粒子径や嵩密度を調製したものであってもよい。これらの中では、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムがより好ましい。

また、アルカリ剤として、アミン化合物も使用することができる。アミン化合物としては、アルカノールアミンが好ましく、１級のアルカノールアミンがより好ましく、モノエタノールアミンがより好ましい。

[0039] （e-2）金属イオン封鎖剤としては、トリポリリン酸ナトリウム等のリン酸塩が好ましい。無リンの洗浄剤とする場合は、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、琥珀酸、Ｌ－グルタミン酸二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、エチレンジアミン二琥珀酸、ニトリロ三酢酸、メチルグリシン三酢酸、１，３－プロパンジアミン三酢酸、１，３－ジアミノ－２－ヒドロキシプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラアミン六酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ヒドロキシエチルエチレンジアミンジカルボキシメチルグルタミン酸等のポリカルボン酸又はその塩が用いられる。これらの中では、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、及びヒドロキシエチルエチレンジアミンジカルボキシメチルグルタミン、並びにそれらのアルカリ金属塩が好ましい。

なお、（e）成分として、（e-1）成分と（e-2）成分の両方を含有することが好ましい。その場合、〔（e-1）／（e-2）〕の質量比は、好ましくは０．１～１００、より好ましくは０．２～２０、更に好ましくは０．２～１０である。

[0040] <（f）界面活性剤>

本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物には、（a）成分以外の（f）界面活性剤〔以下、（f）成分ともいう〕を含有することができる。（f）成

分としては、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン界面活性剤を挙げることができ、特に非イオン界面活性剤が好ましい。陰イオン界面活性剤は、(a)成分との関係から、起泡性を高め本発明の効果を阻害する傾向があるため、含有しないことが好ましい。

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンモノアルキル又はモノアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンモノアルキル又はモノアルケニルエーテル、ポリオキシブチレンモノアルキル又はモノアルケニルエーテル、アルキレンオキシド付加モノアルキル基又はモノアルケニル基含有非イオン性界面活性剤混合物、酸化エチレン縮合型界面活性剤、アルキルグリセリルエーテル、アルキルグリコシド等が挙げられる。これらの中では、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましく、ポリオキシエチレンモノアルキル又はモノアルケニルエーテルであって、アルキル基又はアルケニル基の平均炭素数が4～12であり、エチレンオキシド付加モル数が平均で1～20モルであるものが好ましい。

[0041] <その他の洗浄補助成分>

本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物には、漂白剤、漂白活性化剤、酵素、(b)成分以外的高分子重合体等の公知の洗浄補助成分を配合することができる。

漂白剤としては、溶解することで過酸化水素又は過酸種を生成する固体物質が好ましく、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムの粒状物等が挙げられ、漂白活性化剤としては、テトラアセチルエチレンジアミン、アルカノイルオキシベンゼンカルボン酸又はその塩、アルカノイルオキシベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。

酵素としては、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ、ペルオキシダーゼ等の粒状化したもの等が挙げられる。アミラーゼは糊化したでんぷんへの作用があり、プロテアーゼは変性蛋白等に対する作用があるため好ましい。

(b) 成分以外的高分子重合体としては、ポリアルキレングリコール、特にはポリプロピレングリコール、陽イオン性基を有するモノマー構成単位と陰イオン性基を有するモノマー構成単位を含有する両性高分子重合体、架橋ポリアクリル酸等が挙げられる。これらの中では、洗浄効果及び低泡性の観点から、重量平均分子量が600～20000、好ましくは2000～12000のポリプロピレングリコールが好ましい。

その他、増量剤又は希釈剤、グリセリンやエタノール等の有機溶剤、カルシウム塩や蟻酸等の酵素安定化剤、香料、防菌・防黴剤、色素等を配合することができる。

[0042] 本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物中の各成分の含有量は、洗浄力等の観点から、以下のとおりである。

アミノキシド粉末又は顆粒の含有量は好ましくは1.0～90質量%、より好ましくは2.0～80質量%、更に好ましくは5.0～70質量%である。

(e-1) アルカリ剤の含有量は好ましくは1～60質量%、より好ましくは5～50質量%であり、(e-2) 金属イオン封鎖剤の含有量は好ましくは1～50質量%、より好ましくは1～30質量%である。

(f) 界面活性剤の含有量は好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.1～7質量%、更に好ましくは0.2～5質量%である。また、(a) 成分と(f) 成分の質量比〔(a) 成分／(f) 成分〕は、好ましくは0.3～10、より好ましくは0.5～6、更に好ましくは1～5である。

漂白剤の含有量は好ましくは0～40質量%であり、漂白活性化剤の含有量は好ましくは0～5質量%であり、酵素の含有量は好ましくは0～2質量%である。また、(b) 成分以外的高分子重合体の含有量は好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%、更に好ましくは1～5質量%である。

[0043] 本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物は、液体状、固体状のいずれであってもよく、液体状にはジェル等の流動状を含み、固体状には粒状ないしタ

ブレット状を含む。

固体状の組成物としては、例えば（e-1）炭酸ナトリウムやメタ珪酸ナトリウム等のアルカリ剤10～50質量%、（e-2）クエン酸塩等の金属イオン封鎖剤5～30質量%の他、過炭酸ナトリウム等の漂白剤0～40質量%、TAED等の漂白活性化剤0～5質量%、プロテアーゼ及びアミラーゼ等の酵素0～2質量%、ポリプロピレングリコール等の高分子重合体0～5質量%、その他、硫酸ナトリウム等の増量剤又は希釈剤、及び香料等を必要量で含有する組成物が挙げられる。なお、固体状組成物の場合、0.2質量%水溶液のpH（20℃）は8.0～12.0が好ましく、8.5～12.0がより好ましい。

液体状組成物としては、例えば（e-1）モノエタノールアミン等のアルカリ剤1～10質量%、（e-2）クエン酸やEDTA等の金属イオン封鎖剤1～20質量%、プロテアーゼ及びアミラーゼ等の酵素0～2質量%、その他、グリセリン、エタノール等の有機溶剤5～50質量%、塩化カルシウム等の酵素安定化剤0～2質量%、水等の増量剤、及び香料等を必要量で含有する組成物が挙げられる。なお、液体状の組成物の場合、残部は通常水であり、pH（20℃）は7.0～12.0が好ましく、8.0～12.0がより好ましい。

実施例

[0044] 以下の実施例及び比較例において、特記しない限り「部」、「%」は「質量部」「質量%」を意味する。

なお、得られた粒子の粒子強度、水不溶分、及び粉末又は顆粒の破壊荷重、嵩密度、流動性、生産性は、以下の方法により測定、算出、又は評価した。また、自動食器洗浄機用洗浄剤組成物の洗浄性能及び低泡性の評価は、以下のとおり行った。

[0045] （1）粒子強度

粒子一粒の粒子強度を、岡田精工株式会社製「PARTICLE HARDNESS TESTER GRANO」を使用して25℃環境で測定した

。

(2) 水不溶分

ビーカーに40℃の3.5°硬水を1L注ぎ、マグネット式スターラーで攪拌しながらアミノキシド粉末を0.4g投入し、10分間攪拌した。次に、溶け残ったアミノキシド粒子を200μmメッシュの金網で捕集し、105℃で1時間乾燥して、溶け残ったアミノキシド粒子の質量を測定し、下記式により水不溶分(%)として算出した。

$$\text{水不溶分 (\%)} = [\text{乾燥後の溶け残りアミノキシド粒子の質量 (g)} / 0.4] \times 100$$

(3) 破壊荷重

レオメーター（株式会社レオテック製）に直径30mmのアダプタを取り付け、金属製の筒状容器にアミノキシド粉末又は顆粒30gをセットし、25℃で1kg/cm²（9800mN）の荷重を3分間かけ、圧縮する。次に圧縮によって成型されたアミノキシド粉末又は顆粒を容器から取り出し、昇台速度を2cm/minに合わせて台を上昇させ、成型体に力を加えて成型体が壊れる時の力を測定し、この値を破壊荷重とする。

[0046] (4) 嵩密度

嵩密度は、JIS K 3362に規定された方法で測定する。

(5) 流動性

流動性は、次のようにして測定される。JIS K 3362により規定された嵩密度測定用のホッパーから、100mLのアミノキシド粉末又は顆粒が流出するのに要する時間とする。

(6) 生産性

生産性については以下の基準で評価を行った。

◎：得られたアミノキシド粉末又は造粒物の物性が安定している。生産時のトラブルもなく非常に安定している。

○：得られたアミノキシド粉末又は造粒物の物性が安定している。生産も安定している。

△：得られたアミノキサイド粉末又は造粒物の物性が不安定である。生産もトラブルが多く安定運転できない。

×：生産不可能。

[0047] (7) 蛋白汚れ洗浄性能

以下の洗浄条件で自動食器洗浄機により汚染皿の洗浄を行った。

この洗浄機は、2. 2 Lの水を20℃から60℃まで徐々に昇温して洗浄し、その後すすぎを3回（昇温しない）行い、最終すすぎ（20℃から70℃まで徐々に昇温した）後、乾燥する形式のものである。

汚染皿は3枚用い、当該洗浄機の食器受けの上段に垂直に並べた。その際、1枚目と2枚目の間隔を13mm、2枚目と3枚目の間隔を5mmとした。また、食器受けの下段には直径230mmの皿（障害皿）5枚を25mmの等間隔で配置した。なお、ここでの皿の間隔は、一方の皿の外表面（裏面）の底部から他方の内面（表面）の縁までの距離である。

本試験は、隣接する食器間の距離が狭まってしまった非理想的条件を想定したものであり、同時に障害皿の設置によって水流の掛かりにくい状況を想定している。

汚染皿について、汚染前の皿の質量（M1）、洗浄前の皿の質量（M2）、洗浄後の皿の質量（M3）をそれぞれ測定し、次式により蛋白汚れ洗浄率を算出し、3枚目の汚染皿の洗浄率の平均値を求めた。

$$\text{蛋白汚れ洗浄率（\%）} = (M2 - M3) / (M2 - M1) \times 100$$

（洗浄条件）

汚染皿：卵黄0.7gを直径103mmの陶器皿にできるだけ均一に塗布し、115℃で1時間変性したもの

使用水：3.5°DHの水

使用洗浄機：松下電器産業株式会社製自動食器洗い機（機種NP-60SS5）

洗浄コース：標準コース

洗浄剤組成物の添加量：水2.2Lに対して6g

[0048] (8) 低泡性評価

松下電器産業株式会社製自動食器洗い機（機種NP-C10）を用い、評価に供される洗浄剤組成物及び卵黄5gを入れて標準コースで運転した。この洗浄機は、2.2Lの水を20℃から60℃まで徐々に昇温して洗浄し、その後すすぎを3回（昇温しない）行い、最終すすぎ（20℃から70℃まで徐々に昇温してすすぎ）後、乾燥する形式のものである。

運転開始1分、4分、9分、14分、及び19分後に、洗浄機上部より光を当てながら噴射ノズル（スプレーアーム）の回転数を数えた。回転数が多いほど洗浄剤組成物が低泡性であることの指標となる。

[0049] 実施例1

濃度50%のラウリルジメチルアミノキシド（一般式（1）において、 R^1 はn-オクチル基、 R^2 及び R^3 はメチル基）の水溶液（a）を80%と、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（ジイソブチレン／マレイン酸（モル比）＝50／50、ロームアンドハース社製、商品名：ACUSOL460ND、質量平均分子量15,000、有効分84%）を20%とをハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製、商品名：LFS-2（全容量2L））に仕込み、アジテーター回転数850rpm、チョッパー回転数1350rpmの条件で1分間混合して粉末を得た。

実施例2

実施例1において、ラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）を60%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）を40%とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

実施例3

実施例1において、ラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）を50%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）を50%とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

実施例4

実施例1において、ラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）を3

0%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）を70%とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0050] 実施例5

濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）20%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）25%、及び非晶質シリカ（c）（株式会社トクヤマ製、商品名：トクシールNR）27%をナウターミキサー（ホソカワミクロン株式会社）に仕込み、ジャケット温度90℃にして20分混合した。ここに、予め溶融させたポリエチレングリコール（d）（花王株式会社製、商品名：K-PEG6000LA）を28%投入し、更に20分混合してから混合物を抜き出した。次に、得られた混合物を押出造粒機（ダルトン株式会社製：ペレッターダブルEXD-100型）により孔径0.7mmのスクリーンを通して押出し、造粒物を得た。更に造粒物を冷却した後、整粒機（パウレック株式会社製：パワーミル）で粉碎して顆粒を得た。

実施例6

実施例5において、ラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）を20%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）を25%、非晶質シリカ（c）24%、ポリエチレングリコール（d）23%、及び任意成分としてポリプロピレングリコール（旭硝子ウレタン株式会社製、商品名：プレミノールS4011）を8%用いた以外は、実施例5と同様の操作を行った。

実施例7

実施例6において、ラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）を26%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）を26%、非晶質シリカ（c）20%、ポリエチレングリコール（d）20%、及び任意成分としてポリプロピレングリコール（商品名：プレミノールS4011）を8%用いた以外は、実施例6と同様の操作を行った。

[0051] 実施例8

ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）17%、（c）炭酸ナトリウム（セントラル硝子社製、商品名：デンス灰）62%をナウターミキサー（ホソカワミクロン社製）に仕込み、ジャケット温度90℃にして5分混合した。ここに任意成分であるポリプロピレングリコール（商品名：プレミノールS4011）5%を投入し、20分間混合した。次に濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液を連続式薄膜乾燥機（関西化学機械製作所製、商品名：H i - U ブラッシャー）を用いて、濃度78%まで濃縮したペースト（a）9%を投入し、更に20分間混合したのち、表面改質剤として非晶質シリカ（株式会社トクヤマ製、商品名：トクシールNR）を7%投入して5分間混合後、アミノキシド粉末を得た。

[0052] 実施例 9

ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）15%、（c）炭酸ナトリウム（セントラル硝子社製、商品名：デンス灰）62%をハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製）に仕込み、ジャケット温度65℃にして5分混合した。ここに任意成分であるポリプロピレングリコール（商品名：プレミノールS4011）5%を投入し、5分間混合した。次に濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液を連続式薄膜乾燥機（商品名：H i - U ブラッシャー）を用いて、濃度74%まで濃縮したペースト（a）9.5%を30分間かけて投入しながら混合、造粒したのち、表面改質剤として非晶質シリカ（商品名：トクシールNR）を8%投入して5分間混合後、アミノキシド顆粒を得た。

[0053] 実施例 10

濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液を連続式薄膜乾燥機（関西化学機械製作所製、H i - U ブラッシャー）を用いて、濃度77%まで濃縮したペースト（a）13%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）25%、及び非晶質シリカ（c）（商品名：トクシールNR）33%、及び任意成分としてポリプロピレングリコ

ール（商品名：プレミノールS4011）8%をナウターミキサー（ホソカワミクロン株式会社）に仕込み、ジャケット温度90℃にして20分混合した。ここに、予め溶融させたポリエチレングリコール（d）（商品名：K-PEG6000LA）を21%投入し、更に20分混合してから混合物を抜き出した。次に、得られた混合物を押出造粒機（ダルトン株式会社製：ペレッタダブルEXD-100型）により孔径0.7mmのスクリーンを通して押出し、造粒物を得た。更に造粒物を冷却した後、整粒機（パウレック株式会社製：パワーミル）で粉碎して顆粒を得た。

[0054] 実施例 1 1

ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）15%、（c）炭酸ナトリウム（セントラル硝子社製、商品名：デンス灰）62%を真空ユニットを付帯したハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製）に仕込み、ジャケット温度65℃、真空度3kPaにして5分混合した。ここに任意成分であるポリプロピレングリコール（旭硝子ウレタン株式会社製、商品名：プレミノールS4011）5%を投入し、5分間混合した。次に濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）14%を40分間かけて投入しながら混合、造粒したのち、表面改質剤として非晶質シリカ（株式会社トクヤマ製、商品名：トクシールNR）を8%投入して5分間混合後、アミノキシド顆粒を得た。真空転動造粒により、成分（a）の水分全体の36%が蒸発した。

[0055] 実施例 1 2

濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）20%、非晶質シリカ（c）（商品名：トクシールNR）33%、及び任意成分としてポリプロピレングリコール（商品名：プレミノールS4011）8%をナウターミキサー（ホソカワミクロン株式会社）に仕込み、ジャケット温度90℃にして、ナウターミキサー上部から90℃の乾燥空気を10m³/minで流し込みながら360分混合した。次にジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）25%を投入し5分混合した後、こ

ここに、予め溶融させたポリエチレングリコール（d）（商品名：K-P E G 6 0 0 0 L A）を21%投入し、更に20分混合してから混合物を抜き出した。乾燥空気の通風により、成分（a）の水分全体の70%が蒸発した。次に、得られた混合物を押出造粒機（ダルトン株式会社製：ペレッターダブル E X D - 1 0 0 型）により孔径0.7mmのスクリーンを通して押出し、造粒物を得た。更に造粒物を冷却した後、整粒機（パウレック株式会社製：パワーミル）で粉砕して顆粒を得た。

[0056] 比較例 1

濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）85%、ジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）15%とをハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製、商品名：L F S - 2（全容量2L））に仕込み、アジテーター回転数850rpm、チョッパー回転数1350rpmの条件で混合したが、スラリー状となり粉末化しなかった。

比較例 2

濃度5%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（（a'）とする）を80%、及びジイソブチレン／マレイン酸共重合体の粉末（b）（商品名：ACUSOL460ND）を20%用いた以外は、比較例1と同様の操作を行ったが、スラリー状となり粉末化しなかった。

[0057] 比較例 3

濃度50%のラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）を30%と、ゼオライト（東ソー株式会社製、商品名：トヨビルダー（4A型、平均粒径：3.5 μ m））を70%とをハイスピードミキサー（深江パウテック株式会社製）に仕込み、アジテーター回転数850rpm、チョッパー回転数1350rpmの条件で1分間混合して粉末を得た。得られた粉末は溶解性が悪く、水不溶分が多量に検出された。

比較例 4

比較例3において、ラウリルジメチルアミノキシドの水溶液（a）を3

0%、及びシリケート（株式会社トクヤマシルテック製、結晶性珪酸塩、商品名：プリフィード）を70%用いた以外は、比較例3と同様の操作を行い、粉末を得た。

[0058] [表1]

表 1	顆粒組成	(a)アミン オキシド 水溶液	アミン オキシド*1	%	実 施 例												比 較 例			
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
顆粒組成	(a)アミン オキシド 水溶液	・有効分	%	40	30	25	15	10	10	13	7	7	10	7	10	42.5	4	15	15	
		・濃度	%	50	50	50	50	50	50	50	50	78	74	77	61	77	50	5	50	50
		共重合体*3	%	20	40	50	70	25	25	26	17	15	25	15	25	15	20	0	0	0
	(b)粉末	非晶質シリカ	%	0	0	0	0	27	24	20	-	-	62	62	-	33	0	0	0	0
		炭酸Na	%	-	-	-	-	-	-	-	-	62	62	-	62	-	-	-	-	-
		ポリエチレン グリコール	%	-	-	-	-	28	23	20	-	-	-	21	-	21	-	-	-	-
	(c)吸油 性粉体	ポリプロピレン グリコール	%	-	-	-	-	-	-	8	8	5	5	8	5	8	-	-	-	-
		その他	%	-	-	-	-	-	-	-	-	7	8	-	6.5	-	-	-	-	-
		表面 改質剤	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-
	評価	(b)粉未 又は 顆粒	シリケート	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70
合 計				100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
質量比[(a)/(b)]*4				4.00	1.50	1.00	0.43	0.80	0.80	1.00	0.53	0.63	0.52	0.77	0.52	5.67	0.00	-	-	-
アミン オキシド 粉未 又は 顆粒		破壊荷重	gf	408	352	308	200	129	151	220	100	50	56	0	50	*6	*6	230	245	
		粒子強度	g/mm ²	10	40	80	120	600	540	520	560	555	550	570	560	*6	*6	125	124	
		嵩密度	g/l	463	480	521	560	586	592	590	650	960	596	999	584	*6	*6	476	465	
		流動性	sec	9.2	8.5	8.2	8.0	7.1	7.1	7.8	7.1	5.98	6.6	5.9	6.7	*6	*6	9.3	9.5	
		生産性	-	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	△	
		水不溶分*5	(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	*7	*7	12	25	

*1: ラウリルジメチルアミンオキシド水溶液

*2: 濃度5%のラウリルジメチルアミンオキシド水溶液

*3: (b)ジノブチレン/マレイン酸共重合体の粉末

*4: (b)ジノブチレン/マレイン酸共重合体に対する(a)ラウリルジメチルアミンオキシドの質量比

*5: ()内の数値は、(a)と(b)の合計量100質量部に対する質量部である。

*6: 評価不能 *7: 粉末化せず

[0059] 表 1 から、本発明方法によれば、溶解性に優れたアミンオキシド粉末又は

顆粒を効率的に製造できることが分かる。

[0060] 実施例 1 3

アミノキシドの炭素数の違いによる効果の違いを調べるために、表 2 に示されたアルキル基の炭素数の異なる直鎖アルキルジメチルアミノキシド 2 質量%、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体 5 質量%、炭酸ナトリウム 7 質量%、クエン酸ナトリウム 20 質量%、シリケート 5 質量%、過炭酸ナトリウム 20 質量%、アミラーゼ 0.5 質量%、プロテアーゼ 1 質量%、及び残部の無水芒硝からなる粉末の自動食器洗浄機用の洗浄剤組成物を得た。これら洗浄剤組成物につき前記評価方法により洗浄性能を調べた。結果を表 2 に示す。

なお、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体としては、イソブチレン／無水マレイン酸のモル比が 50／50、重量平均分子量 6000 のもの（株式会社クラレ製、イソバン 600 L）、シリケートは結晶性珪酸塩（プリフィード（商品名）、株式会社トクヤマシルテック製）、過炭酸ナトリウムはメタホウ酸ナトリウムで被覆した、アミラーゼはデュラミル 120 T（商品名）（ノボノルディスクバイオインダストリー株式会社）の平均粒径 600 μm のもの、プロテアーゼはサビナーゼ 18.0 T（商品名）（ノボノルディスクバイオインダストリー株式会社）の平均粒径 600 μm のものをそれぞれ用いた。

[0061] [表 2]

表 2

	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5
アミノキシドのアルキル基の炭素数	4	6	8	10	12
蛋白汚れ洗浄率(%)	65	72	70	56	50

[0062] 食器間の距離が狭まって置かれた食器に対して、アルキル基の炭素数が 4 ～ 8 のアミノキシド、特には炭素数が 6 又は 8 のアミノキシドは顕著な洗浄力を示した。

[0063] 実施例 1 4 ～ 2 5、及び比較例 5 ～ 1 0

表 3 及び 4 に示す組成の自動食器洗浄機用の洗浄剤を評価した。

洗浄剤組成物の製造は、表 3 及び 4 に示す成分のうち、まず酵素成分以外の粉末成分を混合し、そこにアミノキシドや非イオン界面活性剤などの液状成分を添加して混合を続け、最後に酵素成分を添加することにより行った。

[0064]

[表3]

表 3

		実 施 例												
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
(a)	アルキル(C4)ジメチルアミノキシト'	2.0												
	アルキル(C6)ジメチルアミノキシト'		2.0											
	アルキル(C8)ジメチルアミノキシト'			1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0		
	アルキル(C8)アミト'プロピル ジメチルアミノキシト'												2.0	
(b)	アルキル(C12)ジメチルアミノキシト'													
	イソブチレン/無水マレイン酸共重合体 ジイソブチレン/マレイン酸共重合体	5.0	5.0	5.0	5.0	1.0	0.2	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	
(e-1)	炭酸ナトリウム シリケート	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
(e-2)	クエン酸3ナトリウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
(f)	非イオン界面活性剤(1) 非イオン界面活性剤(2)									1				
	漂白剤										1			
酵素	過炭酸ナトリウム	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	アミラーゼ' プロテアーゼ'	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
その他	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル 無水芒硝								1					
合計(質量%)		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
0.2質量%水溶液のpH(20℃)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
蛋白汚れ洗浄率(%)		10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
スプレーアーム回転数(回転/分)		65	72	68	70	66	60	63	72	72	72	73	67	
		30	28	28	28	30	30	29	26	28	25	26	25	

洗浄剤組成物(質量%)

[0065]

[表4]

表 4

			比較例					
			5	6	7	8	9	10
洗 浄 剤 組 成 物 (質 量 %)	(a)	アルキル(C4)ジメチルアミノオキシド						
		アルキル(C6)ジメチルアミノオキシド						
		アルキル(C8)ジメチルアミノオキシド	2.0				2.0	2.0
		アルキル(C8)アミトプロピル ジメチルアミノオキシド						
	アルキル(C12)ジメチルアミノオキシド				2.0			
	(b)	イソブチレン/無水マレイン酸共重合体		5.0	5.0	5.0		
		ジイソブチレン/マレイン酸共重合体						
		アクリル酸/マレイン酸共重合体					5.0	
	スチレン/マレイン酸共重合体							5.0
	(e-1)	炭酸ナトリウム	7	7	7	7	7	7
		シリケート	5	5	5	5	5	5
	(e-2)	クエン酸3ナトリウム	20	20	20	20	20	20
	(f)	非イオン界面活性剤(1)				1.0		
		非イオン界面活性剤(2)				2.0		
	漂白剤	過炭酸ナトリウム	30	30	30	30	30	30
	酵素	アミラーゼ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		プロテアーゼ	1	1	1	1	1	1
	その他	無水芒硝	残部	残部	残部	残部	残部	残部
合計(質量%)			100	100	100	100	100	100
0.2質量%水溶液のpH(20℃)			10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
蛋白汚れ洗浄率(%)			30	40	50	40	40	55
スプレーアーム回転数(回転/分)			30	30	18	21	30	28

[0066] 表3及び4中の成分の詳細は以下のとおりである。

・イソブチレン/無水マレイン酸共重合体：イソブチレン/無水マレイン酸
＝50/50（モル比）、重量平均分子量＝6000、株式会社クラレ製
イソバン600L

・ジイソブチレン/マレイン酸共重合体：ジイソブチレン/マレイン酸＝5
0/50（モル比）、重量平均分子量＝12000、BASF社製 S o k
a l a n C P 9

・アクリル酸/マレイン酸共重合体：アクリル酸/マレイン酸＝70/30
（モル比）、重量平均分子量＝7万、BASF社製 ソカランCP45

- ・スチレン／マレイン酸共重合体：スチレン／マレイン酸＝５０／５０（モル比）、重量平均分子量＝７０００
- ・シリケート：結晶性珪酸塩（プリフィード（商品名）、株式会社トクヤマシルテック製）
- ・非イオン界面活性剤（１）：炭素数１２の直鎖１級アルコールにエチレンオキシドを平均で４モル付加した非イオン界面活性剤
- ・非イオン界面活性剤（２）：炭素数８の直鎖１級アルコールにエチレンオキシドを平均で３モル付加した非イオン界面活性剤
- ・過炭酸ナトリウム：メタホウ酸ナトリウムで表面を被覆した過炭酸ナトリウム。平均粒径７００μm
- ・プロテアーゼ：サビナーゼ１８．０Ｔ（商品名）（ノボノルディスクバイオイндаストリー株式会社）、平均粒径６００μm
- ・アミラーゼ：デュラミル１２０Ｔ（商品名）（ノボノルディスクバイオイндаストリー株式会社）、平均粒径６００μm

[0067] 表３及び４より本発明の洗浄剤組成物は食器間の距離が短い非理想的条件下であっても、十分な洗浄力を示すことが分かる。

[0068] 実施例２６～３６

表５に示した配合例は、より洗浄性を高めるために、任意成分を更に追加した洗浄剤組成物を示している。表５の洗浄剤組成物の製造は、前記の製法を基本に行われたが、香料以外の液体成分の添加の後に非晶質シリカを添加混合し、その後香料を添加した。そして酵素、次いで漂白剤を添加し、表５の粉末状洗浄剤組成物を得た。

[0069]

[表5]

表 5		実 施 例										
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
(a)	アルキル(C8)ジメチルアミンオキシド*	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0	0.1	1.0	
	アルキル(C8)アミトプロピルジメチルアミンオキシド*					2.0						0.5
(b)	イソブチレン/無水マレイン酸共重合体	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0			5.0	5.0	5.0	
	ジイソブチレン/マレイン酸共重合体						5.0	5.0				5.0
(e-1)	炭酸ナトリウム	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	シリケート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(e-2)	クエン酸3ナトリウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(f)	非イオン界面活性剤(1)			1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	2.0	1.0
	非イオン界面活性剤(2)							3.0				
漂白剤	過炭酸ナトリウム	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	漂白活性化剤								1.0			
酵素	アミラーゼ*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	プロテアーゼ*	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
高分子重合体	ポリプロピレングリコール(Mw=3000)	2	2	2						2	2	2
	ポリプロピレングリコール(Mw=10000)				2	2	2	2	2			
その他	無水芒硝	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	非晶質シリカ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0.2質量%水溶液のpH(20℃)		10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5

[0070] 表5中の成分は前記の成分と、以下のものを使用した。

- ・非晶質シリカ：トクシールNR（商品名）（吸油能：210～270mL／100g、一次粒子径約20nm、株式会社トクヤマ製）

表5の洗浄剤組成物も、自動食器洗浄機内に食器を詰め込んだ状態であっ

ても優れた洗浄性能を示した。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明方法によれば、溶解性に優れたアミノキシド粉末又は顆粒の効率的な製造方法、及び該アミノキシド粉末又は顆粒を含有する自動食器洗浄機用洗浄剤組成物を提供することができる。

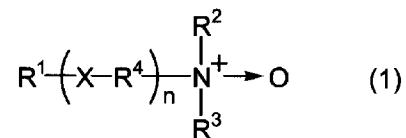
本発明の製造方法は大量に熱エネルギーを必要としないため、得られるアミノキシド粉末又は顆粒の安定性、製造コスト及び環境負荷の観点から、工業生産上有利であり、溶解性にも優れている。

本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物は、優れた汚れ除去性と低泡性を同時に満足する。そのため、本発明の組成物は、自動食器洗浄機内で食器類が過剰に収納された場合、或いは食器類が重なって収納された場合のような非理想的条件下であっても優れた洗浄力を示す。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるアミノキシドを５０～９５質量％含有する水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）５～８０質量％と、カルボン酸基及び／又はカルボン酸無水物残基を有する化合物由来の構成単位と、重合性不飽和結合を有する炭素数３～１０の脂肪族炭化水素由来の構成単位とを、全構成単位中に合計で８０モル％以上含有する高分子化合物からなる粉末（ｂ）９５～２０質量％とを混合する、アミノキシド粉末の製造方法。

[化1]



（式中、 R^1 は炭素数３～８の炭化水素基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～３のアルキル基、又は炭素数１～３のヒドロキシアルキル基を示し、 R^4 は炭素数２～３のアルカンジイル基を示し、 X はアミド基又はエーテル基を示し、 n は０又は１である。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表されるアミノキシドを１０～６０質量％含有する水溶液又は懸濁液を予め濃縮し、アミノキシドを５０～９５質量％含有する水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）とし、前記粉末（ｂ）と混合する、請求項１に記載のアミノキシド粉末の製造方法。

[請求項3] 前記水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）を前記粉末（ｂ）に添加しながら、及び／又は前記水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）と前記粉末（ｂ）を混合しながら、前記水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）の水分を除去する、請求項１に記載のアミノキシド粉末の製造方法。

[請求項4] 〔前記（ａ）成分／前記（ｂ）成分〕の質量比が４以下の割合で混合する、請求項１～３のいずれかに記載のアミノキシド粉末の製造方法。

- [請求項5] 前記高分子化合物において、カルボン酸基及び／又はカルボン酸無水物残基を有する化合物が、アクリル酸及びその塩、マレイン酸及びその塩、並びに無水マレイン酸から選ばれる１種以上の化合物である、請求項１～４のいずれかに記載のアミノキシド粉末の製造方法。
- [請求項6] 前記高分子化合物において、炭素数３～１０の脂肪族炭化水素が、ペンテン、オクテン、イソブテン及びジイソブテンから選ばれる１種以上の炭化水素である、請求項１～５のいずれかに記載のアミノキシド粉末の製造方法。
- [請求項7] 更に、吸油性粉体（ｃ）を、前記（ａ）成分と前記（ｂ）成分の合計量１００質量部に対して、１０～１００質量部の割合で混合する、請求項１～６のいずれかに記載のアミノキシド粉末の製造方法。
- [請求項8] 更に、バインダー（ｄ）を、前記（ａ）成分と前記（ｂ）成分の合計量１００質量部に対して、１０～１００質量部の割合で混合する、請求項１～７のいずれかに記載のアミノキシド粉末の製造方法。
- [請求項9] 前記（ａ）成分５～８０質量％と、前記（ｂ）成分９５～２０質量％とを混合した後、又は混合と同時に造粒する、アミノキシド顆粒の製造方法。
- [請求項10] アミノキシドを１０～６０質量％含有する水溶液又は懸濁液を予め濃縮し、アミノキシドを５０～９５質量％含有する水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）とし、前記粉末（ｂ）と混合した後、又は混合と同時に造粒する、請求項９に記載のアミノキシド顆粒の製造方法。
- [請求項11] 前記水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）を前記粉末（ｂ）に添加しながら、及び／又は前記水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）と前記粉末（ｂ）を混合、又は混合と同時に造粒しながら、前記水溶液、懸濁液又はペースト（ａ）の水分を除去する、請求項１０に記載のアミノキシド顆粒の製造方法。
- [請求項12] 〔前記（ａ）成分／前記（ｂ）成分〕の質量比が４以下である、請

求項 9 ～ 11 に記載のアミノキシド顆粒の製造方法。

[請求項13] 更に、吸油性粉体 (c) を、前記 (a) 成分と前記 (b) 成分の合計量 100 質量部に対して、10 ～ 100 質量部の割合で混合した後、造粒する、請求項 9 ～ 12 に記載のアミノキシド顆粒の製造方法。

[請求項14] 更に、バインダー (d) を、前記 (a) 成分と前記 (b) 成分の合計量 100 質量部に対して、10 ～ 100 質量部の割合で混合した後、造粒する、請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載のアミノキシド顆粒の製造方法。

[請求項15] 前記 (a) ～ (b) の 2 成分、前記 (a) ～ (c) の 3 成分、又は前記 (a) ～ (d) の 4 成分を 100℃以下で混合する、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載のアミノキシド粉末又は顆粒の製造方法。

[請求項16] 前記一般式 (1) で表されるアミノキシドを 50 ～ 95 質量%含有する水溶液、懸濁液又はペースト (a) 5 ～ 80 質量%と、前記高分子化合物からなる粉末 (b) 95 ～ 20 質量%とを混合することにより得られたアミノキシド粉末又は顆粒、並びに (e) アルカリ剤及び／又は金属イオン封鎖剤を含有する自動食器洗浄機用洗浄剤組成物。

[請求項17] 更に (f) 界面活性剤を 0.1 ～ 10 質量%含有する、請求項 16 に記載の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物。

[請求項18] [(a) 成分／(f) 成分] が質量比で 0.3 ～ 10 である請求項 16 又は 17 に記載の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D1/75(2006.01)i, C11D3/37(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)

C11D1/00-17/08, C07C291/04

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 49-1443 B1 (Armour Industrial Chemical Co.), 14 January, 1974 (14.01.74), Claims; examples & GB 1255102 A & DE 1923582 A1 & FR 2008135 A	1-18
Y	JP 57-54159 A (NOF Corp.), 31 March, 1982 (31.03.82), Claims; examples (Family: none)	1-18
Y	JP 2002-114995 A (Kao Corp.), 16 April, 2002 (16.04.02), Claims; Par. Nos. [0008], [0146]; examples & US 2003/0004086 A1 & EP 1306424 A1 & WO 2002/010324 A1	1-18

☒ 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
04 September, 2009 (04.09.09)

Date of mailing of the international search report
15 September, 2009 (15.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-133340 A (Kao Corp.), 12 June, 2008 (12.06.08), Claims; Par. No. [0030]; examples (Family: none)	1-18
Y	JP 2003-119495 A (Kao Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims; Par. Nos. [0012] to [0016]; examples (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11D1/75(2006.01)i, C11D3/37(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. C11D1/00-17/08, C07C291/04

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 49-1443 B1 (アーマー・インダストリアル・ケミカル・カンパニー) 1974.01.14, 特許請求の範囲, 実施例 & GB 1255102 A & DE 1923582 A1 & FR 2008135 A	1-18
Y	JP 57-54159 A (日本油脂株式会社) 1982.03.31, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-18

☒ 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

0 4 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 0 9

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)

坂井 哲也

4 V

3 5 5 3

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

C (続き) . 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 2002-114995 A (花王株式会社) 2002. 04. 16, 特許請求の範囲, 段落[0008], [0146], 実施例 & US 2003/0004086 A1 & EP 1306424 A1 & WO 2002/010324 A1	1-18
Y	JP 2008-133340 A (花王株式会社) 2008. 06. 12, 特許請求の範囲, 段落[0030], 実施例 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2003-119495 A (花王株式会社) 2003. 04. 23, 特許請求の範囲, 段落[0012]-[0016], 実施例 (ファミリーなし)	1-18