



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C11D 17/06, 3/12, 3/33</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/03969</p> <p>(43) 国際公開日 1999年1月28日(28.01.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03110</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月10日(10.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/194018 1997年7月18日(18.07.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 萩野源次郎(HAGINO, Genjiro)[JP/JP] 田方秀次(TAGATA, Shuji)[JP/JP] 上岡佐知子(KAMIOKA, Sachiko)[JP/JP] 〒640-8404 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POWDERY DETERGENT COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 粉末洗剤組成物</p> <p>(57) Abstract A powdery detergent composition having a high deterging power and an excellent storability (caking resistance) and comprising (a) a chelating agent comprising a compound having an average degree of neutralization of 20 to 70 %, a molecular weight of 600 or lower, 3 to 5 carboxyl groups in the molecule and a stability constant of chelates with Ca²⁺ of 6 to 13, (b) an alkali which is such a compound that a 0.1 wt.% aqueous solution or dispersion thereof has a maximum pH of 10 or higher (20 °C) and that the quantity of a 0.1 N aqueous HCl solution necessitated for adjusting the pH of 11 of the aqueous solution or dispersion thereof to 9 is 5 ml or more, and (c) a surfactant each in a specified proportion.</p>		

(57)要約

高い洗浄力を有し、且つ保存安定性（耐ケーキング性）に優れ、(a)分子中の平均中和度が20~70%、分子量が600以下で1分子内に含有するカルボキシル基の数が3~5であり、Ca²⁺とのキレート安定度定数が6~13の化合物からなるキレート剤と、(b)0.1重量%濃度の水溶液もしくは分散液の最大pHが10以上（20℃）であり、且つ該水溶液もしくは分散液1リットルをpH9にするために必要な0.1NのHCl水溶液の量が5ml以上である化合物からなるアルカリ剤と、(c)界面活性剤とを、それぞれ特定比率で含有する粉末洗剤組成物である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明細書

粉末洗剤組成物

発明の詳細な説明

発明の属する技術分野

本発明は粉末洗剤組成物に関する。更に詳しくは、高い洗浄力を有し、かつ保存安定性（耐ケーキング性）に優れる粉末洗剤組成物に関する。

従来技術

衣料用洗剤には金属イオン封鎖剤として、かつてトリポリリン酸ナトリウムなどのリン化合物が配合されていたが、現在では結晶性アルミノ珪酸ナトリウムであるゼオライトが主に使用されている。

しかし、このゼオライトは低温、短時間の洗浄では十分な性能を発揮できない場合があるため、ポリカルボン酸系ポリマー等のポリマー分散剤が配合されている。該ポリマーは低水温時の金属イオンを封鎖する働きがあるが、生物分解性が不十分という問題がある。

近年、生物分解性が良く、金属イオン封鎖性能に優れたビルダーの研究が行われている。例えば、特開昭50-3979号、特開昭55-157695号、特開昭55-160099号、特開昭56-81399号、W0-9612784号、W0-9630479号、US-3637511号などがある。しかしながら、これら特定の有機ビルダーを洗剤に配合した場合、洗剤の保存安定性（耐ケーキング性）に問題がある。

発明の開示

本発明の目的は高性能な水溶性ビルダーを配合し、高い洗浄力を有しつつ、更に保存安定性（耐ケーキング性）に優れる粉末洗剤組成物を提供することである。

本発明者らは、特定の平均中和度をもつ水溶性ポリカルボン酸キレート剤及びアルカリ剤を、それぞれ特定量、含有する洗剤組成物が上記課題を解決し得ることを見出した。

本発明は、

- (a) 分子中の平均中和度が20～70%であって、分子量が600以下、かつ、1分子内に含有するカルボキシル基の数が3～5であり、 Ca^{2+} とのキレート安定度定数が6～13の化合物からなるキレート剤 1～50重量%
- (b) 0.1重量%濃度の水溶液もしくは分散液の最大pHが10以上（20℃）であり、且つ該水溶液もしくは分散液1リットルをpH9にするために0.1NのHCl水溶液を5ml以上必要とするアルカリ剤 5～60重量%
- (c) 界面活性剤 5～50重量%

を含有する粉末洗剤組成物を提供するものである。

以下に本発明で使用される成分について説明する。

- (a) 成分のキレート剤の平均中和度は20～70%、好ましくは30～60%である平均中和度が20%より小さいと、粉末の溶解性が低下し、十分な洗浄性能が得られない。一方、70%より大きいと、吸湿性が増加し、耐ケーキング性などの粉末物性の劣化をきたし、取扱いが困難となる。ここで、「平均中和度」とは、酸型のキレート剤のアルカリによる中和の程度の平均であり、以下の式で表される。

$$\text{平均中和度 (\%)} = \frac{\text{(a) 成分全体の塩型のカルボキシル基の数}}{\text{(a) 成分全体の全カルボキシル基の数}} \times 100$$

また、(a) 成分のキレート剤の分子量は600 以下で、かつ、1 分子内に含有するカルボキシル基の数が3～5 である。キレート剤の分子量が600 より大きく、1 分子内に含有するカルボキシル基の数が6 以上であると、キレート剤単位グラム当たりの金属イオンの捕捉量が下がる。一方、1 分子内のカルボキシル基の数が2 以下であると、十分なキレート力が得られない。

さらに、該キレート剤は、洗浄性、吸湿性の点で Ca^{2+} とのキレート安定度定数が6～13のものである。ここで、「キレート安定度定数」とはキレート力の指標である。

Caキレート安定度定数は、次の方法で求められる。

緩衝液として0.1 mol/リットルの $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ (pH10.0) の溶液を調製する。この緩衝液を用いて全ての試料溶液を調製した。Ca²⁺濃度の測定には、イオンメーター(オリオン(株)製920A)とCa²⁺イオン電極を用いた。まず、塩化カルシウム濃度と電極の電位の関係を求め、検量線を作成する。塩化カルシウム 5.36×10^{-2} mol/リットル溶液、キレート剤試料 5.36×10^{-4} mol/リットル溶液を調製する。キレート剤試料溶液100 mlに塩化カルシウム溶液を1 ml加え、5分間攪拌する。残存しているCa²⁺濃度をCa²⁺イオン電極を用いて測定する。キレート剤はCa²⁺と1:1でキレート錯体を形成すると仮定して下記の式からCaキレート安定度定数を求める。

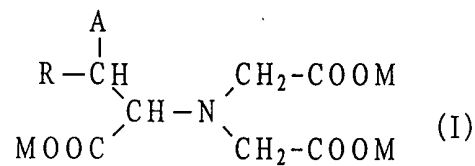
$$\text{キレート安定度定数} = \log_{10} \left[\frac{[\text{Ca}]_{\text{Total}} - [\text{Ca}]}{[\text{Ca}] \{ [\text{L}]_{\text{Total}} - ([\text{Ca}]_{\text{Total}} - [\text{Ca}]) \}} \right]$$

[Ca] : 残存金属イオン濃度 (mol/リットル)

[L]_{Total} : 初期キレート剤濃度 (mol/リットル)

[Ca]_{Total} : 初期金属イオン濃度 (mol/リットル)

上記キレート剤として下記の構造で示されるアミノポリカルボン酸が好ましい。



式中、Rは-(CH₂)_n-Aを、AはH、OH又はCOOMを、MはH、Na、K又はNH₄を、nは0～3を意味する。

特に、生物分解性の点でN,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸、N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノブタン二酸、N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノプロパン酸、N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノ-3-ヒドロキシプロパン酸等の部分中和物が好適である。特に、N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸又は、N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノ-3-ヒドロキシプロパン酸の部分中和物が好ましい。

これらのキレート剤の含有量は組成物中に1～50重量%、好ましくは2～40重量%、更に好ましくは2.5～30%である。1重量%未満では十分な効果がない。また、50重量%より多いと、相対的に活性剤や他のビルダー量が不足し、十分な洗浄力が得られない。

(b) 成分のアルカリ剤は、本発明では0.1重量%濃度の水溶液もしくは分散液の最大pH（以下、「最大pH」ともいう）が10以上（20℃）であり、且つ該水溶液もしくは分散液1リットルをpH9にするために0.1NのHCl水溶液（以下、「HCl水溶液量」ともいう）を5ml以上必要とする化合物からなる。アルカリ剤の最大pHが10に満たないものや、あるいはHCl水溶液量が5ml未満のものは十分な洗浄性能がない。

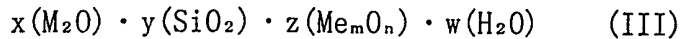
具体的なアルカリ剤としては、結晶性珪酸塩、非晶質珪酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、並びにJIS 1号、2号、3号等の非晶質アルカリ金属珪酸塩、トリポリリン酸塩等のリン酸塩が挙げられる。これら、無機塩のアルカリ剤はキレート剤の中和剤として使われるだけでなく、洗剤乾燥時に粒子の骨格形成に効果的であり、比較的硬く、流動性に優れた洗剤を得ることができる。

また、(b)成分のアルカリ剤は、組成物中に5～60重量%、好ましくは10～50重量%配合される。5重量%未満であると、洗浄性能が劣り、溶解性にも悪影響を与える。なお、アルカリ剤の配合量は、洗濯液に投入溶解後に

(a) キレート剤の酸部をすべて中和するのに必要な量以上が望ましく、特に洗剤組成物をイオン交換水に0.067%の濃度で攪拌しながら添加分散後、3分以内のpHが10以下にならない量でアルカリ剤を配合することが好ましい。

アルカリ剤としては特に結晶性珪酸塩が好ましい。

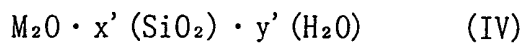
本発明に使用される結晶性珪酸塩はアルカリ能に優れるものであり、結晶性アルミノ珪酸塩と区別される。本発明に使用される結晶性珪酸塩としては、最大pHが11以上のものがより好ましい。特に好適なものは、次の組成を有するものである。



式中、M は周期律表のIa族元素（特に好ましくはK 及び／又はNa）を表し、Meは周期律表のII a 族元素、IIb 族元素、IIIa族元素、IVa 族元素又はVIII族元素から選ばれる1種以上（好ましくはMg、Ca）を示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 0.9$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。

一般式(III) で表される結晶性珪酸塩の製造方法は、特開平7-89712 号公報を参考にすることができる。

また、一般式(IV)で表される結晶性珪酸塩も好適に使用することができる。



式中、M はアルカリ金属（特に好ましくはK 及び／又はNa）を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ （特に好ましくは実質的に0）である。

一般式 (IV) の結晶性珪酸塩は特開昭60-227895号公報及びPhys. Chem. Glasses. 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, p396 -p404(1969)等に記載されている。またヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」 ($\delta - Na_2Si_2O_5$) として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。

本発明において、結晶性珪酸塩の含有量は、洗浄力の点で好ましくは1～30重量%、特に好ましくは3～25重量%配合である。

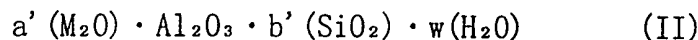
(c) 成分の界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を主として使用することが好ましい。

特に陰イオン性界面活性剤としては、炭素数8～16の直鎖アルキルベンゼ

ンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩 (SAS)、 α -オレフィンスルホン酸塩、1級、2級の高級アルコールの硫酸エステル塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩、牛脂やヤシ油等由来の脂肪酸塩などが挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、炭素数8~22の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アルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物、アルキルアミンオキサイド等が好適である。また、両性界面活性剤としてアミノ酸型界面活性剤、陽イオン性界面活性剤として第4級アンモニウム塩なども併用することができる。

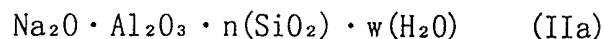
界面活性剤の含有量は洗浄力、製造し易さの点で組成物中5~50重量%、好ましくは15~45重量%である。

本発明の組成物は、(d)成分として結晶性アルミノ珪酸塩(ゼオライト)を含有することが望ましく、下記式



式中、Mはアルカリ金属原子、 a' 、 b' 、 w は各成分のモル比を表し、 $0.7 \leq a' \leq 1.5$ 、 $0.8 \leq b' < 6$ 、 w は任意の正数である。

で表されるもの、中でも次の一般式(IIa)



ここで、 n は1.8~3.0、 w は1~6の数を表す。

で表されるものが好ましい。A型、X型、P型ゼオライト等の平均一次粒径0.1~10 μ m好ましくは0.1~5 μ mの合成ゼオライトが好適に使用される。ゼオライトは粉末及び/又はゼオライトスラリーを乾燥して得られるゼオライト凝集乾燥粒子として配合してもよい。

結晶性アルミノ珪酸塩の含有量は保存安定性(耐ケーキング性)、溶解性の点で組成物中に1~40重量%、好ましくは5~30重量%である。

特に好ましい洗剤組成物は (a) 2-40 (b) 10-50 (c) 15-45 (d) 5-30重量%である。本発明の洗剤組成物は、下記の成分を含有することができる。

<カルボン酸系ポリマー>

カルボン酸系ポリマーは、金属イオン封鎖能、固体粒子汚れの分散能及び再汚染防止能を有する。

カルボン酸系ポリマーとはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のホモポリマーないしコポリマーであり、上記モノマーとマレイン酸との共重合体が好適であり、分子量は千～10万が好ましい。

その他にポリグリオキシル酸塩、ポリグリシジル酸塩等のポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体並びにポリアスパラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマーも挙げられる。

カルボン酸系ポリマーは、組成物中に1～20重量%、好ましくは2～10重量%配合される。

<漂白剤及び漂白活性化剤>

漂白剤としては、過炭酸塩、過ホウ酸塩（1水塩が好ましい）、又は硫酸塩過酸化水素付加体等が挙げられ、特に過炭酸ナトリウムが好ましく、ホウ酸ナトリウムにて被覆された過炭酸ナトリウムが好ましい。

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、アセトキシベンゼンスルホン酸塩若しくはカルボン酸塩、特開昭59-22999号公報、特開昭63-258447号公報もしくは特開平6-316700号公報記載の有機過酸前駆体又は遷移金属を金属イオン封鎖剤で安定化させた金属触媒等が挙げられる。

漂白剤および漂白活性化剤は別途造粒したものを洗剤生地（粒子）にドライブレンドによって配合される。漂白剤及び漂白活性化剤の含有量は、組成物中に好ましくは0.1～10%重量%配合である。

< 酵素 >

酵素としては、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る。好ましいのはプロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼ、ヌクレアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ及びペクチナーゼであり、特に好ましくは、プロテアーゼとセルラーゼの併用である。

酵素の含有量は、好ましくは組成物中0.01～5 重量%である。

< 蛍光染料 >

4,4'-ビス-(2-スルホスチリル)-ビフェニル塩、4,4'-ビス-(4-クロロ-3-スルホスチリル)-ビフェニル塩、2-(スチリルフェニル)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の1種以上を、組成物中に0.01～2 重量%含有することができる。例えばホワイトテックSA (住友化学社製) やチノパールCBS (チバガイギー社製) 等が使用できる。

< 吸油性担体 >

JIS K 6220による吸油能が100ml/100g (無水換算) 以上のものが好ましく、シリカ系化合物が好適に使用される。シリカ系化合物としてはトクシール (徳山曹達 (株) 製)、ニップシール (日本シリカ (株) 製) 又はチキソレックス (コフランケミカル社製) 等が使用できる。

また、特に非晶質のアルミノ珪酸塩を使用することがイオン交換能の点でも好ましい。(特開平6-179899号公報)

< その他 >

ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコール等の分散剤もしくは色移り防止剤、硫酸ナトリウム等の増量剤、シリコー

ン/シリカ系等の消泡剤、酸化防止剤、青味付剤並びに香料等を配合することができる。

本発明の粉末洗剤組成物は好ましくは高嵩密度の粒状の組成物である。高嵩密度化は、例えば、噴霧乾燥粒子に非イオン界面活性剤又は水等を噴霧等せしめて高密度化する方法や、また吸油担体を含む粉体に直接非イオンを吸蔵させながら高密度化する方法が挙げられる。造粒物の表面改質剤として、アルミノ珪酸塩を造粒中又は造粒終了直前に添加してもよい。また、キレート剤と結晶性珪酸塩をそれぞれ高嵩密度化時に添加するか、あるいはドライブレンドにて添加してもよい。またスラリー中、造粒中又はドライブレンドの何れにアルカリ金属炭酸塩を添加してもよい。キレート剤は造粒中に添加するかもしくは別途粒子化したものを洗剤粒子にドライブレンドすることが好ましい。その他酵素や漂白剤、漂白活性化剤及びその他添加剤は別途粒子化したものを洗剤粒子にドライブレンドすることが好ましい。

本発明の粒状洗剤組成物の平均粒径は、200～1000 μm 、特に200～600 μm が望ましい。また、本発明の洗剤組成物の嵩密度は0.5～1.2 g/cm^3 、好ましくは0.6～1.0 g/cm^3 程度である。

発明の実施の形態

合成例1 <中和度50%のN, N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸2 Na塩の合成>

グルタミン酸、ホルマリン、シアン化ナトリウムから、米国特許公報2500019号に記載の方法よりN, N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸4 Na塩を得た。これを36%塩酸で中和し、カルボン酸塩の一部を酸型に変え、また電気透析により塩化ナトリウムを除いた。過塩素酸を用いた中和

滴定により、N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸が1 Na塩となっている。

N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸1 Na塩285 gに40%水酸化ナトリウム水溶液100 gを添加し、反応後凍結乾燥することでN,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸2 Na塩の乾燥物を得た。平均中和度の同定は過塩素酸を用いた中和滴定及び ^{13}C -NMRより行った。

その他のキレート剤についても、上記のスキームに従い、合成し同定した。

実施例 1

<高密度粒状洗剤組成物の調製>

結晶性アルミノ珪酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸Na塩、アクリル酸-マレイン酸コポリマー、脂肪酸Na塩、及び炭酸ソーダ、1号珪酸ソーダ、芒硝、蛍光染料(4,4-ビス-(2-スルホスチリル)-ビフェニル塩)及びPEGから60%固形分の水スリラーを調製し、噴霧乾燥して得られた粒子をハイスピードミキサーに入れ、更に、N,N-ビス(カルボキシメチル)-2-アミノペンタン二酸2Na塩と結晶性珪酸塩を加え、これらを混合しているところに、70°Cに加温したポリオキシエチレンアルキルエーテルを徐々に滴下し、造粒を行なった。

更に造粒終了30秒前に結晶性アルミノ珪酸塩を加え、本発明品1の高密度粒状洗剤組成物を得た(平均粒子径450 μm 、嵩密度800g/リットル)。

その他についても、上記のスキームに従い、各配合割合を持って、高密度粒状洗剤組成物を調製した。なお、キレート剤(A)~(D)は、平均中和度が表1~4に示す値になるように調節して用いた。なお、表1、2に示した本発明品は、イオン交換水100mlに0.067%の割合で攪拌しながら添加混合したときのpHが添加後3分間において10以下になるものはなかった。

<性能評価>

下記の方法で重量増加率、篩い通過率の測定及び洗浄力の結果を表1～4に示す。

なお、重量増加率は吸湿性の大きさを反映し、篩い通過率に影響を与える。これらの評価結果は洗剤のケーキング性と相関がある。従って、重量増加率が小さく、篩い通過率が良く、且つ洗浄力に優れるものが好ましい。

(1) 重量増加率

シャーレに洗剤粉末1gを入れ、吸湿性が高まるような促進条件（温度30℃、湿度80%）の恒温室で蓋をせずに、40日間保存した。保存後、シャーレを取り出し、保存前の重量を基準としたときの重量増加率を下記式より求めた。

$$\text{重量増加率 (\%)} = \frac{\text{保存後の重量} - \text{保存前の重量}}{\text{保存前の重量}} \times 100$$

(2) 篩い通過率

洗剤用カートンに洗剤粉末500gを入れ、吸湿性が高まるような促進条件（温度30℃、湿度80%）の恒温室で蓋をせずに40日間保存した。保存後、カートンをゆっくり傾け、洗剤粉末を目開き5000μmの篩いの上に静かに落とした。このとき、篩いを通じた洗剤の重量と保存後の全体の洗剤重量をそれぞれ量り、篩い通過率を下記式より算出した。

$$\text{篩い通過率 (\%)} = \frac{\text{篩いを通じた洗剤の重量}}{\text{保存後の全体の洗剤重量}} \times 100$$

(3) 洗浄力試験

(人工汚染布の調製)

グラビアロールコーターを用いて下記組成の人工汚染液を布に印刷して付着した。(グラビアロールのセル容量 $58\text{cm}^3/\text{cm}^2$ 、塗布速度 $1.0\text{m}/\text{min}$ 、乾燥温度 100°C 、乾燥時間1分。谷頭商店製の木綿金巾2003布を使用)

人工汚染液の組成は、ラウリン酸0.44重量%、ミリスチン酸3.09重量%、ペンタデカン酸2.31重量%、パルミチン酸6.18重量%、ヘプタデカン酸0.44重量%、ステアリン酸1.57重量%、オレイン酸7.75重量%、トリオレイン13.06重量%、パルミチン酸n-ヘキサデシル2.18重量%、スクアレン6.53重量%、卵白レシチン液晶物1.94重量%、鹿沼赤土8.11重量%、カーボンブラック0.01重量%および水道水バランス(残余)を含んだ。

(洗浄条件及び評価方法)

評価用洗剤水溶液1リットルに、上記で作成した $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の人工汚染布を5枚入れ、ターゴトメーターにて 100rpm で洗浄した。洗浄条件は、洗浄時間10分、洗剤濃度0.067%、水の硬度 $71.4\text{mgCaCO}_3/\text{リットル}$ および水温 20°C であり、すすぎは水道水にて5分間行った。

洗浄力は汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の 550nm における反射率を自記色彩計(島津製作所製)にて測定し、次式によって洗浄率(%)を求め、5枚の測定平均値を洗浄力として示した。

$$\text{洗浄率 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

表 1

配合成分 (重量%)	本 発 明 品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
LAS *1	25	25	10	20	20	20	15	15
AS *2				5	5	5		
AE *3	5	5	5	5	5	5	10	10
SFE *4			15					
牛脂脂肪酸ナトリウム	3	3	3	3	3	3	1	1
キレート剤 (A) *5	3	5	5	5	5	10	20	25
キレート剤 (B) *6								
キレート剤 (C) *7								
キレート剤 (D) *8								
クエン酸								
結晶性珪酸塩 *9	6	8	8	8	8	15	15	15
1号珪酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5	5	5
炭酸ナトリウム	10	10	10	10	20	10	10	10
炭酸カリウム	5	3						
硫酸ナトリウム (バイン成分)	7.5	5.5	8.5	8.5	8.5	1.5		
ポリエチレングリコール *10	1	1	1	1	1	1	1	1
結晶性アルミノ珪酸ナトリウム *11	20	20	20	20	10	15	15	10
ポリアクリル酸 *12							1.5	1.5
アクリ酸/マレイン酸共重合体 *13	3	3	3	3	3	3		
酵素 *14	1	1	1	1	1	1	1	1
蛍光染料 *15	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	5	5	5	5	5	5	5	5
合 計 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
キレート剤平均中和度 (%)	50	50	50	25	50	50	50	50
重量増加率 (%)	15	16	16	14	16	17	19	20
篩い通過率 (%)	68	63	61	65	62	61	59	58
皮脂汚れ洗浄力 (%)	56	59	59	58	59	60	65	68

表 2

配合成分 (重量%)	本 発 明 品					
	9	10	11	12	13	14
LAS *1	20	20	20	20	20	20
AS *2	5	5	5	5	5	5
AE *3	5	5	5	5	5	5
SFE *4						
牛脂脂肪酸ナトリウム	3	3	3	3	3	3
キレート剤 (A) *5						
キレート剤 (B) *6	10	10				
キレート剤 (C) *7			10	10		
キレート剤 (D) *8					10	10
クエン酸						
結晶性珪酸塩 *9	15	13	15	13	15	15
1号珪酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5
炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10
炭酸カリウム						
硫酸ナトリウム (バランス成分)	1.5	3.5	1.5	3.5	1.5	1.5
ポリエチレングリコール *10	1	1	1	1	1	1
結晶性アルミ珪酸ナトリウム *11	15	15	15	15	15	15
ポリアクリル酸 *12						
アクリル酸/マレイン酸共重合体 *13	3	3	3	3	3	3
酵素 *14	1	1	1	1	1	1
蛍光染料 *15	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	5	5	5	5	5	5
合 計 (%)	100	100	100	100	100	100
キレート剤平均中和度 (%)	33	67	33	67	25	50
重量増加率 (%)	14	18	13	17	15	16
篩い通過率 (%)	64	59	65	60	64	62
皮脂汚れ洗浄力 (%)	62	61	61	59	58	60

表 3

配合成分 (重量%)	比較品					
	1	2	3	4	5	6
LAS *1	20	20	10	20	20	20
AS *2	5	5		5	5	5
AE *3	5	5	5	5	5	5
SFE *4			15			
牛脂脂肪酸ナトリウム	3	3	3	3	3	3
キレート剤 (A) *5	5	5	5	0.5	10	
キレート剤 (B) *6						10
キレート剤 (C) *7						
キレート剤 (D) *8		~				
クエン酸						
結晶性珪酸塩 *9	3	3	3	5	15	5
1号珪酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5
炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10
炭酸カリウム	5	5	5			
硫酸ナトリウム(バランス成分)	8.5	8.5	8.5	16	1.5	11.5
ポリエチレングリコール *10	1	1	1	1	1	1
結晶性アルミノ珪酸ナトリウム *11	20	20	20	20	15	15
ポリアクリル酸 *12						
アクリル酸/マレイン酸共重合体 *13	3	3	3	3	3	3
酵素 *14	1	1	1	1	1	1
蛍光染料 *15	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	5	5	5	5	5	5
合計 (%)	100	100	100	100	100	100
キレート剤平均中和度 (%)	0	75	100	50	0	100
重量増加率 (%)	10	64	83	9	14	70
篩い通過率 (%)	68	3	0	70	66	2
皮脂汚れ洗浄力 (%)	58	56	58	48	56	61

表 4

配合成分 (重量%)	比較品						
	7	8	9	10	11	12	13
LAS *1	20	20	20	20	20	20	20
AS *2	5	5	5	5	5	5	5
AE *3	5	5	5	5	5	5	5
SFE *4							
牛脂脂肪酸ナトリウム	3	3	3	3	3	3	3
キレート剤 (A) *5							
キレート剤 (B) *6							
キレート剤 (C) *7	10	10					
キレート剤 (D) *8			10	10	10		
クエン酸						5	
結晶性珪酸塩 *9	15	5	15	10	5	6	3
1号珪酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5	5
炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10
炭酸カリウム							5
硫酸ナトリウム (バランス成分)	1.5	11.5	1.5	6.5	11.5	10.5	13.5
ポリエチレングリコール *10	1	1	1	1	1	1	1
結晶性アルミノ珪酸ナトリウム *11	15	15	15	15	15	20	20
ポリアクリル酸 *12							
アクリル酸/マレイン酸共重合体 *13	3	3	3	3	3	3	3
酵素 *14	1	1	1	1	1	1	1
蛍光染料 *15	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	5	5	5	5	5	5	5
合計 (%)	100	100	100	100	100	100	100
キレート剤平均中和度 (%)	0	100	0	75	100	67	—
重量増加率 (%)	9	65	11	60	81	27	7
篩い通過率 (%)	70	3	68	4	0	36	71
皮脂汚れ洗浄力 (%)	56	60	55	58	60	49	45

(注)

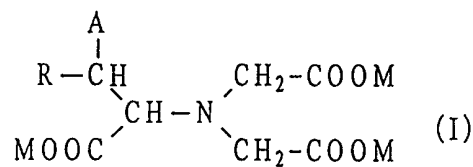
- * 1 : 直鎖アルキル(C₁₂~C₁₃)ベンゼンスルホン酸ナトリウム
- * 2 : アルキル(C₁₂~C₁₈)硫酸ソーダ
- * 3 : ポリオキシエチレン (エチレンオキサイド平均付加モル数8) アルキル(C₁₂~C₁₃)エーテル
- * 4 : α-スルホ脂肪酸 (椰子脂肪酸組成) メチルエステルナトリウム塩
- * 5 : N,N-ビス (カルボキシメチル) -2-アミノペンタン二酸 [Ca²⁺キレート安定度定数=6.5]
- * 6 : N,N-ビス (カルボキシメチル) -2-アミノ-3-ヒドロキシプロパン酸 [Ca²⁺キレート安定度定数=8.0]
- * 7 : N,N-ビス (カルボキシメチル) -2-アミノプロパン酸 [Ca²⁺キレート安定度定数=6.3]
- * 8 : N,N-ビス (カルボキシメチル) -2-アミノブタン二酸 [Ca²⁺キレート安定度定数=7.0]
- * 9 : 組成 M₂O · 1.8SiO₂ · 0.02M' O (ここで、M : Na, K、K/Na=0.03、M' =Ca, Mg、Mg/Ca=0.01)、イオン交換容量290CaCO₃mg/g、平均粒子径30 μm [一般式(III) で表される結晶性珪酸塩]
- * 10 : 平均分子量 7,000
- * 11 : 組成 M₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O、平均粒子径4 μm、イオン交換容量290 CaCO₃mg/g
- * 12 : 平均分子量 8,000
- * 13 : 平均分子量 70,000、アクリル酸/マレイン酸=7/3 (モル比)
- * 14 : 酵素 [サビナーゼ12.0TW (ノボノルディスク社製)、リポラーゼ100T (ノボノルディスク社製)、セルザイム0.1T (ノボノルディスク社製)、タ

一マミル60T (ノボノルディスク社製) を 2 : 1 : 1 : 1 (重量比) で混合したもの]

*15 : チノパールCBS (チバガイギー社製) / ホワイトテックスSA (住友化学社製) = 1 / 1 (重量比) の蛍光染料

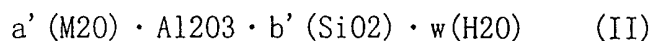
請求の範囲

1. (a) 分子中の平均中和度が20～70%であって、分子量が600 以下、かつ、1 分子内に含有するカルボキシル基の数が3～5であり、Ca²⁺とのキレート安定度定数が6～13の化合物からなるキレート剤 1～50重量%
- (b) 0.1 重量%濃度の水溶液もしくは分散液の最大pHが10以上（20℃）であり、且つ該水溶液もしくは分散液1リットルをpH9にするために0.1NのHCl 水溶液を5ml以上必要とする化合物からなるアルカリ剤 5～60重量%
- (c) 界面活性剤 5～50重量%
- を含有する粉末洗剤組成物。
2. (a) キレート剤の平均中和度が30～60%である請求項1に記載の組成物。
3. (a) が下記一般式(I) で表される化合物である請求項1に記載の組成物。



式中、Rは-(CH₂)_n-Aを、AはH、OH又はCOOMを、MはH、Na、K 又はNH₄を、nは0～3を意味する。

4. (b) が、結晶性珪酸塩を1～30重量%含有する請求項1に記載の組成物。
5. (d) として、下記一般式(II)で表される結晶性アルミノ珪酸塩を1～40重量%さらに含有する請求項1に記載の組成物。



式中、M はアルカリ金属原子、a', b', w は各成分のモル比を表し、0.7 ≤

$a' \leq 1.5$ 、 $0.8 \leq b' < 6$ 、 w は任意の正数である。

6. (a) が N,N-ビス (カルボキシメチル) - 2 - アミノペンタン二酸、N,N-ビス (カルボキシメチル) - 2 - アミノブタン二酸、N,N-ビス (カルボキシメチル) - 2 - アミノプロパン酸または N,N-ビス (カルボキシメチル) - 2 - アミノ - 3 - ヒドロキシプロパン酸である請求項 3 に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C11D17/06, 3/12, 3/33

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)

Int.Cl⁶ C11D17/06, 3/12, 3/33

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

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

CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-311197, A (Hoechst AG.), 15 December, 1989 (15. 12. 89), Claims ; Table 1 : Detergent No. 3 & EP, 337219, A1	1-6
Y	JP, 55-157695, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 8 December, 1980 (08. 12. 80), Claims (Family: none)	1-6
Y	JP, 63-267751, A (BASF AG.), 4 November, 1988 (04. 11. 88), Claims & EP, 287885, A1 & US, 5019296, A	1-6
Y	JP, 50-8441, B1 (Monsanto Co.), 4 April, 1975 (04. 04. 75), Claims ; Example 5 & US, 3546123, A	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
9 September, 1998 (09. 09. 98)Date of mailing of the international search report
22 September, 1998 (22. 09. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 10-1660, A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 6 January, 1998 (06. 01. 98), Claims & EP, 783034, A1	1-6
A	JP, 9-176694, A (Daisan Kogyo K.K., Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 8 July, 1997 (08. 07. 97), Claims & EP, 781841, A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ C 11D17/06, 3/12, 3/33		
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 (IPC)) Int.Cl ⁶ C 11D17/06, 3/12, 3/33		
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		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)		
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 請求の範囲の番号
Y	J P, 1-311197, A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト), 15. 12月. 1989 (15. 12. 89), 特許請求の範囲, 表1-洗剤3&EP, 337219, A1	1-6
Y	J P, 55-157695, A (呉羽化学工業株式会社), 8. 12月. 1980 (08. 12. 80), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 63-267751, A (ビーエーエスエフ・アクチエンゲゼルシャフト), 4. 11月. 1988 (04. 11. 88), 特許請求の範囲&EP, 287885, A1&US, 5019296, A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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」 先行文献ではあるが、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 09. 09. 98	国際調査報告の発送日 22.09.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 藤森 知郎	4H 9734 電話番号 03-3581-1101 内線 3444

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 請求の範囲の番号
Y	J P, 50-8441, B1 (モンサント・コンパニー), 4. 4月. 1975 (04. 04. 75), 特許請求の範囲, 実施例5 & US, 3546123, A	1-6
PA	J P, 10-1660, A (日東化学工業株式会社), 6. 1月. 1998 (06. 01. 98), 特許請求の範囲 & EP, 783034, A1	1-6
A	J P, 9-176694, A (大三工業株式会社、日東化学工業株式会社), 8. 7月. 1997 (08. 07. 97), 特許請求の範囲 & EP, 781841, A1	1-6