世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C11D 17/00

A1

(11) 国際公開番号 WO98/32835

(43) 国際公開日 1998年7月30日(30.07.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04870

(22) 国際出願日 1997年12月26日(26.12.97)

(30) 優先権データ
特願平9/10168 1997年1月23日(23.01.97) JP

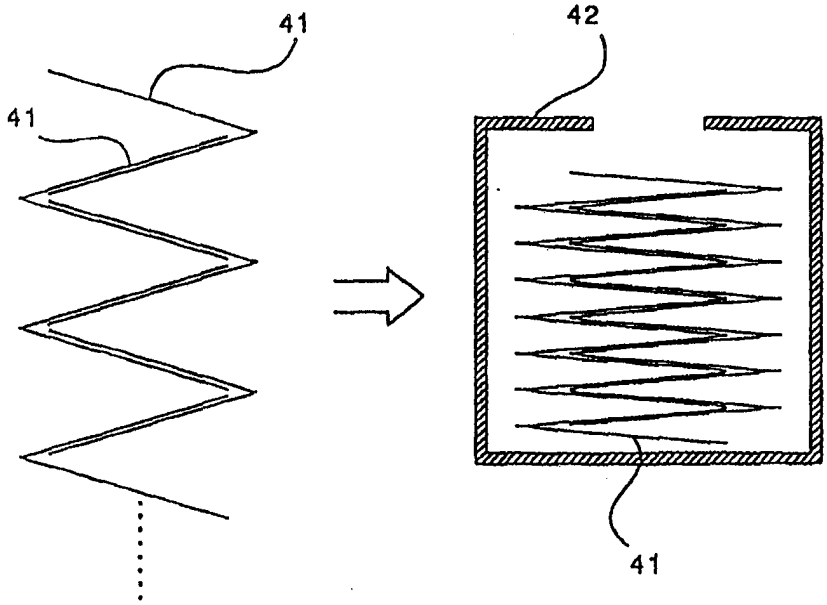
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP]
〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
林 宏光(HAYASHI, Hiromitsu)[JP/JP]
西條宏之(SAIJO, Hiroyuki)[JP/JP]
花田弘彦(HANADA, Hirohiko)[JP/JP]
西 俊紀(NISHI, Toshiki)[JP/JP]
中尾真治(NAKAO, Shinji)[JP/JP]
〒640 和歌山県和歌山市湊1334
花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)
(74) 代理人
弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.)
〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル
Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **SHEETLIKE ARTICLE FOR WASHING**

(54)発明の名称 シート状洗濯用製品



(57) Abstract

A sheetlike detergent which is freed from the scattering or leak of contents, facilitates arbitrary dispensing, and exhibits excellent detergency even when used alone can be produced by arranging sheetlike water-soluble supporting members on both surfaces of a thin layer made of a doughy non-phosphate detergent composition which comprises a nonionic surfactant, an alkaline agent and a sequestering agent and exhibits a penetration hardness of 0.1 to 10 kg/cm^2 at 25 °C.

（５７）要約

内容物の飛散がや漏れが無く、使用量の任意な調整がし易く、更に、単独でも優れた洗浄力を示すシート状洗剤を提供するために、非イオン界面活性剤、アルカリ剤及び金属イオン補足剤を含有し、２５℃における進入硬度が０．１～１０ｋｇ/ｃｍ^{2}であるドウ状の非リン酸系洗剤組成物の薄層の両側に、シート状水溶性基体を配置する。

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

明細書

シート状洗濯用製品

技術分野

本発明は、実使用において使用量を調整し易く簡便性に優れ、且つ内容物の漏れや飛散を大幅に軽減した洗濯用製品に関する。特に本発明は、シート状の衣料用洗浄剤組成物に関する。

背景技術

粉末ないし粒状洗剤は従来より微粉の飛散という問題が合った。これら粉末の飛散を防止するのに有効な形態としてワンパック洗剤の他に水溶性または水不溶性のフィルムや不織布に洗剤成分を含浸させた非イオン活性剤を含有するシート状の洗剤（例えば、特開平２－２２８３９８、英国特許第２０８４１７６号等）が提案されている。しかし、この形態では洗剤成分が表面に露出してしまうため洗剤成分が手や容器に付着してしまう。また、含浸される基体として水不溶性フィルムや不織布を使用した場合、使用後にこれらの基体を廃棄する必要があり、使い勝手は悪い。更にはこの場合には水不溶性不織布が洗濯機中において攪拌される過程で、不溶性の繊維成分の一部が不織布全体より脱落して、洗浄乾燥後に衣類の表面に残留する問題もある。この場合、衣類が濃色系のものであれば、乾燥後に衣類表面への残留が目立つことになり好ましくない。

水不溶性の基体を応用した洗濯用製品の例としては、洗浄活性成分を含浸させた形態以外に洗浄活性剤を特定の通気量を有する不織布でサンドイッチした形態が米国特許第４１７０５６５号公報に開示されている。しかし、本発明において

ビルダーの含有量の高い衣料用洗剤はビルダーにトリポリリン酸塩を用い、また、水分含有量も高い。周知のように有リンの衣料用洗剤は富栄養化の問題があるので使用は可能な限り制限されるべきである。しかし、ビルダーとしてトリポリリン酸塩と水をそれぞれ１５％以上含有する組成には他のビルダーに代替するに困難な利点がある。つまり、ビルダーとしてトリポリリン酸塩と水をそれぞれ１５％以上含有する組成は、一定粘度当たりの洗浄活性物質生地の輸送性が優れる点である。例えば、トリポリリン酸塩をゼオライトに置換したのみでは、サンドイッチした形態にするに充分な洗剤生地の粘彫性付与した場合には洗浄活性物質のポンプ等での輸送効率が著しく低下してしまう。このとき、基体への塗工や活性物質のシート形態への加工は非常に効率が悪い。従って、本開示例を無リン化することは非常に困難である。更に本開示例で使用されている使い勝手の悪い水不溶性不織布を水溶性シートに変えた場合には当然、水分含有量を大幅に低減する必要があるので、残存物の無い無リンのシート状洗浄剤の達成が困難である。

米国特許第５２０２０４５号公報には水不溶性不織布をＳ字型に曲げ、２カ所に洗浄活性物資及び／又は漂泊活性物質を充填しうる形態も提案されているが、上述の米国特許第４１７０５６５号公報と同様に充分なビルダー量を含有する組成物はビルダーとしてトリポリリン酸塩と水をそれぞれ１５％以上含有し、リン酸塩代替ビルダー、特にゼオライトを含有し、水分量の少ない衣料用洗剤の技術開示がされていないのが実状である。

幾つかの問題点の１つを解決する形態として、非イオン活性剤を含有する非粉末洗剤組成物をシート状に加工し、その両面を水溶性フィルム等で被覆することが特開昭６１－１２７９６号公報に示されている。しかし、本公報において開示されている方法は、殆どが水溶性高分子化合物と漂泊剤及び界面活性剤を混合し、加熱成形でシート化している例のみであり、シートは上述した含浸させた製品と

同様に洗剤成分の一部が表面に露出してしまうため洗剤成分が手や容器に付着してしまう。従って、本公報においてはシート状に加工し、その両面を水溶性フィルム等で被覆する、具体的かつ有効な方法は全く示されていない。

更に、本組成物を洗浄剤として使用する場合には、他の洗剤と併用することを前提としているため、基本的に衣料用洗剤の基本成分であるアルカリ剤と金属イオン捕捉剤とを含有しない。従って、この洗剤添加物の単独使用では十分な洗浄力が得られず、また他の洗剤と併用するので簡便性や経済性を考慮すると好ましくない。また、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子化合物と混合して調製する場合には、アルカリと水溶性高分子との接触面積が高くなるのでアルカリによる水溶性高分子化合物の加水分解が起こり易くなるので好ましくない。

衣料用洗剤においては基本必要成分が界面活性剤、金属イオン封鎖剤及びアルカリ剤を多量に使用される場合が多いので、これらの洗浄活性成分を多量にサンドイッチ型で担持できる組成物を得ることは困難であった。

以上より、単独使用でも優れた洗浄力を得る為に充分なリン酸塩代替ビルダーを含有し、かつ簡便性に優れ、さらに内容物の飛散や漏れのないように洗浄活性成分を比較的多量に担持できるシート状の洗剤が望まれている。一方、繊維柔軟化剤及び漂白剤においても粉末飛散がなく環境適合性の高い繊維柔軟化成分や漂白活性化剤を充分に含有する可撓性が高い洗濯時に完全に溶解するシート状洗濯用製品の開発が望まれていた。

発明の開示

本発明者らは、簡便性に優れると共に内容物の飛散、漏れのない洗濯用製品を得るために鋭意検討を行った。その結果、粉末もしくは粒状組成物を含む薄層、又はドウ（ｄｏｕｇｈ）状組成物を含む薄層を維持する手段を設けることにより、

従来のワンパック洗剤等に比べて非常に薄いシート状の製品形態とでき、しかも、濡れた手で触った時の耐久性が向上し、また使用量の調整を行う際に破断した際の内容物の流出がないので使いやすく、更に洗濯後にシートを除去する必要のない簡便性を有する洗濯用製品が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、衣料用洗浄剤組成物、繊維柔軟化剤組成物及び漂白剤組成物より選ばれる１種又は２種以上の組成物を含有する薄層と、該薄層を維持する手段とを具備するシート状洗濯用製品を提供するものである。

本発明のシート状洗濯用製品は、組成物を含む薄層と、この薄層の維持手段とを有するものであり、該薄層は連続又は不連続に形成されていてよく、また該維持手段は、薄層の外部でも内部でも何れに配置されていてもよい。本願発明のシート状洗濯用製品の一例を第１図に示す。第１図中、１は組成物を含有する薄層、２、２’は維持手段であり、この例では、維持手段として薄層の両側に配置された水溶性シートが用いられている。第２図中、３は洗剤組成物を含有する薄層、４、４’、４”はシート状水溶性基体（水溶性シート）である。

本発明において、薄層の維持手段は、薄層が別の物質と接触（例えば他の薄層や使用者との接触）した際に、薄層の粘着性を低減させることにより、接触によるダメージも低減して当該薄層の形状を維持するものや、薄層からの粉末若しくは粒の飛散を抑止して薄層の形状を維持するための手段であり、これ以外の機能を具備していてもよい。本発明においては、特にかかる維持手段として水溶液シートを用いるのが好適である。

〔水溶性シート〕

先ず、本発明に好ましく用いられる水溶性シートについて説明する。なお、試験例Ｉ－１～Ｉ－１２は、試験方法Ｉを用いて測定した。

本発明に用いられる水溶性シートとしては、水溶性フィルム、水溶性高分子繊維からなる不織布もしくは織布、又は、水溶性フィルムと水溶性高分子繊維からなる不織布もしくは織布の積層シートが好ましい。これらの水溶性シートは、水溶性高分子により構成される。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチレンエーテル、キサンタンガム、ガーガム、コラーゲン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びヒドロキシエチルセルロース等が例示され、特にポリビニルアルコール或いはマレイン酸やイタコン酸で変性されたポリビニルアルコールが好ましい。

このような水溶性シートのうち、水溶性布又は不織布としては、特開平８－１２７９１９号公報、特開平８－３８４８号公報、特開平５―３２１１０５号公報、特開平７－４２０１９号公報、特開平３－８６５３０号公報、特開平３－２７９４１０号公報、特開平３－１９９４０８号公報、特開平２－１１２４０６号公報、特開昭６１－７５８６２号公報に示された水溶性ポリビニルアルコール系繊維からなる不織布が挙げられ、また特開平１－２２９８０５号公報、特開昭６４－３３２０９号公報、特開平３－１９９４０８号公報、特開平２－１１２４０６号公報、特開平３－２７１１２号公報、特開昭５６－３０６号公報に示される繊維より得られる不織布及び、特開昭６１－７５８６２号公報、特開昭６０－１６２８５０号公報、特開平３－２５５３９号公報、特開昭５８－９８４６４、に示される基布及び不織布が挙げられる。織布としては、前記した各種水溶性高分子繊維から得られたもの等が使用できる。なお、不織布や織布を構成する水溶性高分子繊維の直径は５～２００μｍのものが好ましく、特に５～５０μｍのものが好ましい。

また、水溶性フィルムの例としては米国特許第３１８６８６９号、米国特許第３１９８７４０号、米国特許第３２８００３７号、米国特許第３３２２６７４号、実開昭４８－３３８３７号公報、同４８－８８３４３号公報、同５０－１４０９５８号公報、同５１－１５０号公報、同５２－７７９６１号公報、同５５－１５１８５３号公報、同５７－１８５１号公報、特開昭５９－１８００８５号公報、同６１－５７７００号公報、同６１－９７３４８号公報、同６１－９８７５２号公報、同６１－２００１４６号公報、同６１－２００１４７号公報、同６１－２０４２５４号公報、同６１－２２８０５７号公報、同６２－５７４９２号公報、同６２－１５６１１２号公報、同６２－２７５１４５号公報、同６３－８４９６号公報、同６３－８４９７号公報、同６３－１２４６６号公報、同６３－１２４６７号公報、同６４－２９４０８号公報、同６４－２９４３８号公報、特開平２－６０９０６号公報、同２－１０８５３４号公報、同２－１６３１４９号公報、同３－５９０５９号公報、同４－５３９００号公報、同４－５７９８９号公報、同４－６３８９９号公報、同４－７２１８０号公報、同４－１４７０００、同４－１６４９９８号公報、同４－１７４７９２号公報、同４－２０２６００号公報等に示されているフィルムが挙げられる。　また、本発明の水溶性シートとしては、前記のような水溶性高分子繊維からなる不織布又は織布と水溶性フィルムとからなる積層シートを用いることができる。このような積層シートを得る方法としては、水溶性フィルムを不織布等の片面に重ね合わせ、ヒートシール等で接着する方法の他、不織布等の片面に水溶性高分子を塗布してフィルムを形成させる方法が挙げられる。かかる積層シートを用いる場合、水溶性フィルムが組成物層と接するように配置し、外側を不織布等とすることが好ましい。

このような積層シートを用いた本発明のシート状洗剤を第３図に示す。第３図は洗剤組成物を含む薄層と積層シートからなるシート状洗剤であり、洗剤組成物

を含む薄層５と接するように積層シートの水溶性フィルム６、６’が配置され、その外側に水溶性不織布７、７’が配置されている。

以上に例示したなかで好ましい水溶性シートは、使用量の調整等の際の破き易さより、水溶性高分子繊維からなる不織布又は織布であり、特に部分ケン化されたポリビニルアルコール、カルボン酸変性されたポリビニルアルコール及び界面活性剤変性されたポリビニルアルコールなどよりなる繊維を使用して得られた不織布又は織布が好ましい。更に、この水溶性高分子繊維からなる不織布又は織布に、ポリビニルアルコールやマレイン酸やイタコン酸で変性されたポリビニルアルコールからなる水溶性フィルムを内側に積層した水溶性積層シートも好ましい。

本発明に用いられる水溶性シートは、５０℃の水に溶解するものが好ましい。ここで、「溶解する」とは、水溶性シート０．５ｇが５０℃の水１リットルに１０分以内、好ましくは７分以内に溶解し、更に８．６号のふるい（局方：２０００μｍ）に通して残留物がない状態をいう。

〔組成物〕

本発明のシート状洗濯用製品は、衣料用洗浄剤組成物、繊維柔軟化剤組成物及び漂白剤組成物より選ばれる１種又は２種以上の組成物を含有する薄層を有する。該薄層の形成に用いられる組成物について説明する。

＜衣料用洗浄剤組成物＞

本発明に使用できる衣料用洗浄剤組成物は、この分野で一般的に使用される陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、水溶性無機塩、ビルダー、キレート剤、再汚染防止剤、酵素、亜硫酸塩、ソイルリリース剤、移染防止剤、蛍光染料、香料、粘土、シリコーン等の抑泡剤、過炭酸塩、過ホウ酸塩、漂白活性化剤、高分子量ポリエチレングリコール等の造粒助剤などにより構成されるものでよく、特に限定されるものではない。但し、

洗浄剤組成物層の両側に水溶性シートが配置される場合には、洗浄剤組成物中の水分量は１５％未満であることが好ましい。更に好ましくは洗浄剤組成物の水分量が９％未満である。これら水分量は、粉末や粒状の場合は造粒時に使用する水分量や乾燥の度合いに注意することにより容易に調整することができるが、ドウ状物にする場合は、有機溶剤、非イオン界面活性剤、又は分子量２０００以下のポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどを用いてドウ状物にすることが好ましい。また、本発明の洗浄剤組成物における任意成分として高密度の洗浄剤の溶解性を促進する目的で一般に使用されているハイドロトロープ剤である尿素や、クメンスルホン酸やトルエンスルホン酸、安息香酸塩などの低級アルキルベンゼンスルホン酸や低級アルキルベンゼンカルボン酸などを添加することは好ましい。

本発明のシート状洗濯用製品の好ましい態様は、薄層が、少なくとも１種の非イオン界面活性剤と少なくとも１種のアルカリ剤と少なくとも１種の金属イオン捕捉剤とを含有する非リン酸系洗剤組成物のドウ状物からなり、且つ該ドウ状物の２５℃における進入硬度が０．１～１０ｋｇ／ｃｍ^2 であり、前記手段が前記薄層の両側に配置された水溶性シートであるシート状洗濯用製品である。

このシート状洗濯用製品に用いられる洗剤組成物は、２５℃における進入硬度が０．１～１０ｋｇ／ｃｍ^{2}の硬さを有するドウ（Ｄｏｕｇｈ）状の物質であり、好ましくは０．５～１０ｋｇ／ｃｍ^{2}の硬さを有し、更に好ましくは１～１０ｋｇ／ｃｍ^2 の硬さを有する。なお、ここで、「ドウ」とは、粉末組成物と液体、ペースト、ゲル等の流動性を有する剤との捏和物をいい、流動性を有する剤は加熱や応力により流動化するものも含まれる。本発明に用いられる洗剤組成物は、ドウ状なので粉末洗剤の場合に見られる粉の飛散がない。また、０．１～１０ｋｇ／ｃｍ^2 であるの進入硬度を有するので洗剤組成物の流動性が低く、濡れた手で

触った時などシート状洗濯用製品の水溶性シートなどの水溶性基体が破れた場合、あるいは洗剤量を調整するために手で破断した場合の内容物の流出が見られない。一方、進入硬度が０．１ｋｇ／ｃｍ^2 未満の場合は洗剤組成物が柔らかすぎ、即ち洗剤組成物の流動性が高くなるためシート化が困難になる、あるいは内容物が流出してしまう。また、１０ｋｇ／ｃｍ^2 以上の場合は、洗剤組成物が脆くなり、シート化が困難になる。このとき脆性が高ければやはり内容物が流出してしまう。

また、本発明の好ましい態様に用いられる洗剤組成物は、少なくとも１種の非イオン界面活性剤と少なくとも１種のアルカリ剤と少なくとも１種の金属イオン捕捉剤とを含有する非リン酸系洗剤組成物である。その他にも、本発明に使用できる洗剤組成物は、この分野で一般的に使用される陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、水溶性無機塩、ビルダー、再汚染防止剤、酵素、亜硫酸塩、ソイルリリース剤、移染防止剤、蛍光染料、香料、粘土、シリコーン等の抑泡剤、過炭酸塩、過ホウ酸塩、漂白活性化剤、高分子量ポリエチレングリコール等の造粒助剤などにより構成されるものでよく、特に限定されるものではない。但し、ドウ状洗剤組成物層の両側に水溶性シートが配置されるため、洗剤組成物中の水分量は１０％以下であることが好ましい。更に好ましくは洗浄剤組成物の水分量が５％以下である。これら水分量はドウ状物にする場合は、有機溶剤、非イオン界面活性剤、又は分子量２０００以下のポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどを用いてドウ状物にすることが好ましい。また、本発明の洗浄剤組成物における任意成分として高密度の洗浄剤の溶解性を促進する目的で一般に使用されているハイドロトロープ剤である尿素や、クメンスルホン酸やトルエンスルホン酸、安息香酸塩などの低級アルキルベンゼンスルホン酸や低級アルキルベンゼンカルボン酸などを添加することは好ましい。

本発明の洗剤組成物に使用できる非イオン界面活性剤は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン脂肪酸アルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン高級脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸多価アルコールのエステル、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルアミンオキサイド、アルキルグリコシド、アルキルグルコースアミド等が挙げられ、１種又は２種以上使用することができる。特に、非イオン界面活性剤としては、炭素数１０～１８の直鎖又は分岐鎖の１級又は２級のアルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加し、ＨＬＢ値（グリフィン法で算出）が１０．５～１５．０、好ましくは１１．０～１４．５になるようにしたポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

また、非イオン界面活性剤は、２５℃で液状又はスラリー状であるもの、即ち、融点が２５℃以下のものが、汚れ落ち、泡立ち、泡切れ、溶解性に優れており好適である。

本発明において、非イオン界面活性剤は洗剤組成物中に、５～５０重量％、好ましくは１０～３０重量％配合することが好ましい。

また、必要に応じて他の界面活性剤、例えば、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併用することができる。好ましくは陰イオン界面活性剤である。

陰イオン界面活性剤としては、炭素数１０～１８の直鎖又は分岐鎖の１級また

は２級アルコールの硫酸エステル塩、炭素数８～２０のアルコールのエトキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、α－スルホ脂肪酸塩、α－スルホ脂肪酸アルキルエステル塩又は脂肪酸塩が好ましい。特に、アルキル鎖の炭素数が１２～１４の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数１２～１８のアルキル硫酸塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類が好ましく、特にナトリウム、カリウム及びアルカノールアミンより選ばれる１種または２種以上の対イオンが好ましい。

本発明の洗剤組成物に使用できるアルカリ剤は、一般に衣料用洗剤に用いられるものはすべて使用することができるが、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム、ＪＩＳ１号及び２号等の非晶質珪酸塩、結晶性珪酸塩、並びにモノエタノールアミン及びジエタノールアミン等のアルカノールアミンなどが挙げられ、１種または２種以上使用することができる。特に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、非晶質珪酸塩、結晶性珪酸塩が好ましい。

結晶性珪酸塩について具体的に説明すると、本発明に用いられる結晶性珪酸塩として好適なものは、次の組成を有するものである。

$$x(M_2O)\cdot y(SiO_2)\cdot z(Me_mO_n)\cdot w(H_2O) \qquad (I)$$

〔式中、M は周期律表のIa族元素を表し、Meは周期律表のIIａ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種又は２種以上の組み合わせを示し、y ／x ＝0.5 ～2.6 、z ／x ＝0.01～1.0 、w ＝０～20、 n／m ＝0.5 ～２ .0である。〕

一般式（Ｉ）において、y ／x は 0.5～2.6 であり、好ましくは1.5 ～2.2 である。y ／x が0.5 未満では耐水溶性が不十分であり、結晶性珪酸塩自身のケー

キング性、溶解性、洗剤組成物の保存安定性に著しく悪影響を及ぼす。また、y／x が2.6 を超えると、アルカリ能が低くなり、アルカリ剤として不十分となり、且つイオン交換能も低くなり、イオン交換体としても不十分である。また、一般式（Ｉ）において、z ／x は0.01～0.9 であり、好ましくは0.02～0.9 である。z ／x が0.01未満では耐水溶性が不十分であり、z ／x が0.9 を超えるとイオン交換能も低くなり、イオン交換体として不十分である。x, y, z は前記のy ／x 比、z ／x 比に示されるような関係であれば特に限定されるものではない。

一般式（Ｉ）の結晶性珪酸塩は、特開平7-89712 号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状珪酸ソーダを200 ～1000℃で焼成して結晶性とすることによって得られる。

$M_2O \cdot x'(SiO_2) \cdot y'(H_2O)$ (II)

〔式中、M はアルカリ金属を表し、x'＝1.5 ～2.6 、y'＝０～20である。〕。

一般式（Ｉ）の結晶性珪酸塩は、特開昭60－227895号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状珪酸ソーダを200 ～1000℃で焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は例えばPhys. Chem. Glasses. 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404(1969)等に記載されている。また、一般式(II)で表される結晶性珪酸塩は、例えば、ヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」（δ－$Na_2Si_2O_5$）として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。これら結晶性珪酸塩は、イオン交換容量として、少なくとも100$CaCO_3$mg／g 以上、好ましくは200 ～600$CaCO_3$mg／g を有するものであり、本発明における金属イオン捕捉能を有する物質の一つである。

上記結晶性珪酸塩は、前記のようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、シート状洗剤の洗浄力を好適に調整することができる。

結晶性珪酸塩は、その平均粒径が0.1 ～100 μmであることが好ましく、より好ましくは１～60μmである。平均粒径が100 μmを超えると、イオン交換の発現速度が遅くなる傾向があり、洗浄性の低下を招く。また、0.1 μm未満であると比表面積の増大により吸湿性並びに吸CO_2性が増大し、品質の劣化が著しくなる傾向がある。なお、ここでいう平均粒径とは、粒度分布のメジアン径である。

このような平均粒径及び粒度分布を有する結晶性珪酸塩は、振動ミル、ハンマーミル、ボールミル、ローラーミル等の粉砕機を用い、粉砕することによって調製することができる。

本発明において、アルカリ剤は洗剤組成物中に５～６０重量％、好ましくは１０～５０重量％配合することが好ましい。

本発明の洗剤組成物に使用できる金属イオン捕捉剤は、一般に衣料用洗剤に用いられるものはすべて使用することができるが、例えば、前記の結晶性珪酸塩、Ａ型、Ｐ型、Ｘ型ゼオライト等の結晶性アルミノ珪酸塩、非晶質アルミノ珪酸塩、ポリカルボン酸塩やアミノポリ酢酸塩等の有機キレート剤、カルボン酸系ポリマーなどが挙げられ、その１種または２種以上を使用できる。なお、前記の結晶性珪酸塩は、アルカリ能とキレート能を有するが、これ以外のアルカリ剤もしくは金属イオン捕捉剤を併用することが望ましい。

なお非晶質アルミノ珪酸塩の製造法は特開平6-179899号公報を参考にすることによって容易に得ることができる。

カルボン酸系ポリマーとしては、ポリアクリル酸またはその塩、ポリイタコン酸またはその塩、ポリα―ヒドロキシアクリル酸またはその塩、（メタ）アクリル酸と（無水）マレイン酸の共重合物またはその塩、特開昭54-52196号公報記載のポリグリオキシル酸塩などが挙げられる。

他のカルボン酸系ポリマーとしては、ポリアスパラギン酸塩などのアミノカル

ボン酸ポリマーが挙げられる。

本発明において、金属イオン捕捉剤は５～６０重量％、好ましくは１０～５０重量％含有することが好ましい。

更に上記以外の成分として、硫酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸塩、タルク、微粉末シリカ、粘土等の溶解促進剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルローズ等の有機ビルダー、漂白剤、酵素、青味付剤、蛍光染料、消泡・抑泡剤、香料を配合することができる。特にポリエチレングリコールはドウ硬度の調整上好ましくは２００～３０，０００のものが好適に使用できる。

漂白剤としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム（１水塩が好ましい）、又は硫酸ナトリウム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、洗剤に配合する場合、特にゼオライト等のアルミノ珪酸塩と併用する場合はホウ酸ナトリウムにて被覆することが好ましい。

本発明に用いられる洗剤組成物は、１０％以下の水分、好ましくは５％以下、更に好ましくは２％以下の水分を含有してもかまわない。１０％以上の水分を含む場合は、洗剤組成物の薄層の両側に位置する水溶性基体が一部溶け粘着性を帯び、シート状洗剤同士がくっついてしまったり、また、冬場など低湿度下で保管された場合には、洗剤組成物が乾燥して非常にもろくなり、実用場面でシート状の可撓性を維持できなくなる。

本発明に用いられる洗剤組成物の構成成分は、有機物質と無機物質とに分けられ、全有機物質中における、常温において液状の物質と固体状の物質の混合比は１０／１～１／１０が好ましく、より好ましくは１０／２～２／１０である。液状物質の比率がこれより高い場合には、ドウからの液状物質のシミだしを防ぐために大量の無機系吸液性化合物を使用する必要が有り、経済的に好ましくない。

一方、常温において固体状の有機物質、特に界面活性剤を上記範囲を超えて使用すると溶解性が減じられるので好ましくない。

一方、生地の可撓性を維持する上で、無機化合物と有機化合物の混合比率を調整することも有効である。有機化合物と無機化合物を総量とした全組成物中における無機化合物の混合比率は３０％以上９５％以下が好ましい。３０％未満であると塗工などによって加工し易くなるが、２枚以上の基体を用いてサンドイッチ状にシート化した場合には基体を通しての経時的に且つ徐々に洗浄活性物質の遺漏が起こるので好ましくない。これは特に液状有機物質を使用した場合に顕著である。また、一方９５％を超える場合にも、攪拌によって均一なドウを得にくくなる。更には基体を用いてサンドイッチにしてシート化した場合には破断時の洗浄活性物質の遺漏が起こるので好ましくない。

＜繊維用柔軟化剤組成物＞

本発明の繊維用柔軟化剤としては、第４級アンモニウム塩を柔軟基剤とする公知の柔軟化剤を用いることができる。特に、ジ長鎖アルキル型の第４級アンモニウム塩が好適であり、アルキル基中に－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－のような連結基を含むものであってもよい。また、任意成分として、香料、色素、シリコーン化合物、抗菌剤、溶剤、水溶性塩類等を含有していてもよい。

＜漂白剤組成物＞

本発明に用いられる漂白剤は限定されないが、酸素系の漂白剤が好適である。酸素系漂白剤は、水中で過酸化水素を発生する過酸化物を含有する化合物を含有する。かかる過酸化物としては、過炭酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、尿素・過酸化水素付加物、$4NaSO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot NaCl$、過硼酸ナトリウム・一水和物、

過硼酸ナトリウム・四水和物、過ケイ酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が挙げられ、特に過炭酸ナトリウム、過硼酸ナトリウム・一水和物、過硼酸ナトリウム・四水和物が好ましい。また、必要に応じて、適当な脱離基を有する化合物、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、特開昭59－22999 号公報、特開昭63－258447号公報、特開平６－316 700 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を漂白活性化剤として含有していてもよい。更に、ｐ－トルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、アルケニルコハク酸塩、尿素等の可溶化剤、浸透剤、粘土等の懸濁剤、研磨剤、キレート剤、顔料、染料、香料等を含有していてもよい。

〔シート状洗濯用製品〕

本発明のシート状洗濯用製品の調製方法は特に限定されるものではないが、まずドウ（ｄｏｕｇｈ）状の組成物は万能撹拌機やニーダー等の高粘度の撹拌に適した撹拌機で調製することができる。酵素や漂白成分等熱変性を起こしやすい成分を配合する場合は、撹拌時の温度は４０℃以下の低温にすることが好ましい。このドウ状の組成物を予めシート状に成形した後、その両面に少なくとも１層以上の水溶性シートを張り付ける方法、ドウ状の組成物をローラの回転等で移動する２枚以上の水溶性シートの間に供給しながら、同一又は異なるローラー等で圧縮成型する方法、ドウ状にした組成物を広げられた少なくとも１層以上の水溶性シートに塗布し、その塗布した組成物上に少なくとも１層以上の水溶性シートを張り付ける方法等が挙げられる。また、他の調整方法として、ドウ状の組成物を水溶性不織布や水溶性織布に含浸させ、不織布又は織布に組成物を担持させて層を形成し、その層の両側に水溶性基体を配置することも可能である。

本発明のシート状洗濯用製品は、使用しやすさの点より、その厚さが０．１～

５ｍｍであることが望ましい。５ｍｍ以下の厚さであるとシート状洗剤を容易に破くことができる。また、０．１ｍｍ以上の厚さとすると充分な量の洗剤組成物等を充填できる。より好ましい厚さは０．２５～３ｍｍである。

また、本発明のシート状洗濯用製品の面積密度は０．００５～１．０ｇ／ｃｍ^{2}であることが望ましい。この範囲の面積密度であれば、洗剤組成物の充填量が充分となり、良好な洗浄性が得られる。より好ましい面積密度は０．０２ｇ／ｃｍ^2～０．５ｇ／ｃｍ^{2}である。

また、本発明のシート状洗濯用製品は、実使用において、シート状洗濯用製品を破った際の内容物の飛散や流失がないことが望ましい。ここで、「内容物の流失」は、以下の２つの方法によって簡単に調べることが出来る。

１つは、５ｃｍ×５ｃｍの大きさに全周を切断されたシート状洗濯用製品を用意し、シート状洗濯用製品の全面に荷重がかかるように２００ｇの重りをのせ、温度２５℃、湿度６０％Ｒ．Ｈ．の水平な場所で３０分間静置後、切断面から内容物（洗剤組成物）が流出することをいう。内容物の流出が無ければ、手や使用場所を汚す心配が無くなり大変使い勝手が良くなる。

また、もう１つは破断させた場合における最内層の組成物の流失・もれ量の測定方法である。これは、温度２０℃、湿度６０％Ｒ．Ｈ．の部屋において、１０ｃｍ×２０ｃｍの大きさに調製されたシートの中央部を市販のハサミで半裁後、裁断されていない辺の５ｍｍの部分をクリップで固定し、双方の裁断部分を下にして３０分間吊り下げながら、流失あるいは漏れた洗剤をプラスチック製のトレイに受け、トレイに溜まった洗剤を重量によって求める方法である。

本発明の洗剤はシート状であり、且つ破断した場合や使用時の内容物の漏れ、流出が無いが故に、従来の粉末状もしくは錠剤状或いはワンパックタイプの洗濯用洗剤、柔軟化剤もしくは漂白剤にはない形態を有する充填方法や使用方法が可

能である。例えば、シート状洗濯用製品にミシン目をつけて破断しやすくすることや、図柄、文字を印刷する等して外観を美麗にしたり、使用方法や使用上の注意事項を印刷して使用する毎に使用者に認知させやすくすることなどが挙げられる。また、組成物層の製造工程からは連続的な層とすることが容易であるが、不連続の組成物層を形成することも勿論できる。

また、本発明のシート状洗濯用製品を適当な容器に装填することにより、より簡便性の高い洗濯用製品とすることができる。例えば、本発明のシート状洗濯用製品を複数枚用意し、各シートの一部を折り畳み、それぞれのシートを千鳥掛け状に積層して所定容器に装填することにより、連続的にシートを取り出せる容器入り洗濯用製品を得ることができる。このような洗濯用製品を第４図に示す。第４図（ａ）のように半分に折り畳んだシート４１を千鳥掛け状に重ね合わせ、これを所定の容器、例えば第４図（ｂ）のように紙箱４２に装填することにより、連続的にシートを取り出せる洗濯用製品が得られる。この場合、シートの面積は９ｃｍ^{2}以上が好ましく、より好ましくは４０～５００ｃｍ^{2}である。また、幅４ｃｍ以上、長さ３０ｃｍ以上の本発明のシート状洗濯用製品を、ロール状にして所定容器に装填してなる洗濯用製品を得ることができる。これらの製品形態は、簡便性、使用量の調整のし易さから好ましい。特に、ロール状の場合には装填容器（紙製箱等）に金属製及び／又は樹脂製のシート切断具を装着することで更に容易に使いやすくすることや、一定間隔に短軸と平行にミシン目を入れ、ロールの内側より一定の大きさのシートを人為的又は機械的に取り出すことも可能である。もちろん、シートに目盛を付けて使用量等の表示をしてもよい。　更に、簡易な充填形態としては、１回使用当たり５ｇ～２０ｇの洗浄活性物質をシート状に個装した後に、装填容器に整列したり整列せずに単に充填した形態も上げられる。この形態においては部分使用の為に破いた残片を用に元の容器に収納するこ

とが可能である。

本発明の洗剤はシート状であり、且つ破断した場合や使用時の内容物の漏れ、流出が無いが故に、従来の粉末状或いはワンパックタイプの洗濯用洗剤にはない形態を有する充填方法や使用方法が可能である。例えば、シート状洗濯用製品にミシン目をつけて破断しやすくすることや、図柄、文字を印刷する等して外観を美麗にしたり、使用方法や使用上の注意事項を印刷して使用する毎に使用者に認知させやすくすることなどが挙げられる。また、洗剤組成物層の製造工程からは連続的な層とすることが容易であるが、部分的に不連続の組成物層を形成することも勿論できる。

以下、本発明について実施例を挙げて詳しく説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

＜試験方法　Ｉ＞

試験例において採用した試験方法を予め下記に説明する。

[進入硬度の測定方法　Ｉ]

洗剤組成の各成分とマーカー用に色素（赤色１０６号）をダルトン製万能混合撹拌機（形式５ＤＭ－０３－ｒ）に合計１０００ｇ仕込む。約２５℃に調温後、まず低速（約１００ｒｐｍ）で１分間混練し、次いで高速（約２００ｒｐｍ）で混練する。ミノルタ株式会社製測色計（ＣＲ－３００）を用いて混練物のｂ値を測定し、ｂ値が一定になるまで高速で混練を行って均一な洗剤組成物を得る。

ＦＵＤＯＨ　ＲＨＥＯ　ＭＥＴＥＲ（ＲＴ－２０１０Ｊ－ＣＷ）のレオメーターを用い、２５℃に保った上記洗剤組成物の表面にＦＵＤＯＨレオメーター専用アダプター③（底面積１ｃｍ^2）を押し付け、アダプターが洗剤組成物の内部に３０ｃｍ／分の進入速度で２０ｍｍ進入したときの応力を測定した。

［加重を加えた場合における組成物の流失、漏れの評価方法（耐流出性）Ｉ］

予め秤量した（重量W_iとする）５ｃｍ×５ｃｍの大きさに全周を切断されたシート状洗剤を用意し、シート状洗剤の全面に荷重がかかるように２００ｇの重りをのせた。これを、温度２５℃、湿度６０％Ｒ．Ｈ．の水平な場所で３０分間静置後に、切断面四方ナイフを用いてなぞり、流出した内容物（洗剤組成物）を除去した後に重量を測定した。これを重量W_aとする。内容物の流出率をW_aのW_iに対する重量％で示した。本方法では流出率が５％以下であることが望ましい。

［破断した場合における組成物の流失、漏れの評価方法（耐流出性） Ｉ］

温度２０℃、湿度６０％Ｒ．Ｈ．の部屋において、１０ｃｍ×２０ｃｍの大きさに調製されたシートの中央部を市販のハサミで半裁後、裁断されていない辺から５ｍｍの部分をクリップで固定し、双方の裁断部分を下にして３０分間吊り下げながら、流失あるいは漏れた洗剤をプラスチック製のトレイに受け、トレイに溜まった洗剤を重量によって求めた。

［洗浄力の測定方法 Ｉ］

（人工汚染布の調製）

下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量58cm^3／m^2、塗布速度1.0m／min 、乾燥温度100℃、乾燥時間１分で行った。布は木綿金巾2003布（谷頭商店製）を使用した。

〔人工汚染液の組成〕

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％
水道水	バランス。

（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10cm×10cm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。洗浄条件は次の通りである。

・洗浄条件

洗浄時間	10 分
洗剤濃度	0.05％
水の硬度	４° ＤＨ
水温	20℃
すすぎ	水道水にて５分間

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。

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

試験例Ｉ－１

表１に示す比率で各成分をダルトン製万能混合攪拌機（形式５ＤＭ－０３－ｒ）に合計１０００ｇ仕込み、２５℃に調温後、まず低速（約１００ｒｐｍ）で１分間攪拌し、次いで粉末状態の洗剤組成物がドウ状になるまで高速（約２００ｒｐｍ）で攪拌し、均一なドウ状洗剤組成物を得た。

このドウ状洗剤組成物をインダストリア・プロドッチ・スタムパーチ・トリノ（Industria Prodotti Stampati TORINO）社製ヌードル・メイキング・マシーン（Noodle Making Machine ）「チタニア（titania）」（登録商標）を用いて厚さ２mmの薄層を作製し、次いでこの薄層を５０×１００mmの大きさに切断した。この薄層片一枚の重量は平均１５ｇであり、面積密度は平均０．３ｇ／ｃｍ^{2}であった。

次に、特開平８－３８４８号公報の実施例１に準じて調製された繊維をスポンバンド法により目付（坪量）２０ｇ／ｍ^{2}の不織布とし、更に日本合成化学工業（株）製「ハイセロン」（水溶性フィルム）とを積層した積層シート２枚で、不織布が最外層となるように上記切断された薄層片をはさみ、周囲をFUJI IMPULSE AUTO SEALER（FA-600-5）でヒートシールを行いシート状洗剤を得た。このシー

ト状洗剤の荷重負荷時及び破断時の洗剤流出量を前記の方法で評価した。その結果を表１に示す。

また、３等分になるように本シート状洗剤にミシン目を入れ、ミシン目にそって手で破ったとき、容易に破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出も少なく、ほとんど手に付着しなかった。更に、このシート状洗剤をイオン交換水に所定の濃度になるように溶解し、前記の方法で洗浄性を評価したところ、洗浄率は５８％であった。また、前記の方法で測定したドウ状洗剤組成物の進入硬度は２．６３ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。

試験例Ｉ－２

表１に示す比率で各成分を用いて試験例Ｉ－１と同様にしてドウ状の洗剤組成物を調製した。

このドウ状洗剤組成物を縦７０×横７０×深さ０．７ｍｍの型に埋め込み、型から外して型と同じ大きさの薄層片を得た。この薄層片一枚の重量は平均５．１ｇであり、面積密度は平均０．１０ｇ／ｃｍ^{2}であった。

次に、特開平８－３８４８号公報の実施例１に準じて調製された繊維をスポンバンド法により目付（坪量）２０ｇ／ｍ^{2}の不織布とし、これを用いて上記の薄層片をはさみ、シート状洗剤を得た。このシート状洗剤の荷重負荷時及び破断時の洗剤の流出及び洗浄率を表１に示す。また、本シート状洗剤は手でも破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。また、前記方法で測定した洗剤組成物の進入硬度を表１に示す。

試験例Ｉ－３

表１に示す比率で各成分をIrie Shokai（株）製BENCH KNEADER(PNV-1）に合計３００ｇ仕込み、３０℃に加温後、目盛り４で粉末状態の洗剤組成物がドウ状になるまで撹拌し、均一なドウ状洗剤組成物を得た。

次に、互いに相反する方向に回転するよう設計された直径が５０ｍｍのステンレス製ローラー（（有）三力製作所製）２本の間に、日本合成化学工業（株）製「ハイセロン」の水溶性フィルム２枚をはさみ、手動でローラーを回転させる間に上記のドウを２枚の水溶性フィルムの間に挿入し、次いで１０ｃｍ×１０ｃｍに切断し、更に周囲をFUJI IMPULSE AUTO SEALER (FA-600-5) でヒートシールを行いシート状洗剤を得た。このシート洗剤中の洗剤組成物の薄層の厚みは４ｍｍであり、重量は平均６０ｇであり、面積密度は平均０．６ｇ／ｃｍ^{2}であった。このシート状洗剤の荷重負荷時及び破断時の洗剤の流出及び洗浄率を表１に示す。また、３等分になるように本シート状洗剤にミシン目を入れ、ミシン目にそって手で破ったとき、容易に破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。また、前記方法で測定した洗剤組成物の進入硬度を表１に示す。

試験例Ｉ-４

表１に示す比率で各成分を１．２×５０ｍｍのスリットを取り付けた栗本鉄工所製ＫＲＣニーダー（Ｓ１型）に仕込み、室温で１００ｒｐｍの撹拌回転数で、厚さ１．２ｍｍのドウ状洗剤組成物の薄層を作製した。

特開平１－２２９８０５号公報の試験例Ｉ-１に準じて調製された繊維をスポンバンド法により目付（坪量）４０ｇ／ｍ^{2}または２０ｇ／ｍ^{2}の不織布として、これを用いて前記薄層を２枚の不織布ではさみ、それを試験例Ｉ-１のヌードル・メイキング・マシーンのローラーに通し、洗剤組成物が水溶性不織布に含浸した厚さ３ｍｍの薄層を得た。この薄層を５０×１００ｍｍの大きさに切断した。この薄層片一枚の重量は平均１８ｇであり、面積密度は平均０．３６ｇ／ｃｍ^{2}であった。

次に上記不織布に含浸させた厚さ３mmの薄層片を特開平８－３８４８号公報の試験例Ｉ-２に準じて調製された目付（坪量）２０ｇ／ｍ２の水溶性不織布と日本合成化学工業（株）製「ハイセロン」（水溶性フィルム）とを積層した積層シート２枚で、不織布が最外層となるようにはさみ、周囲をＦＵＪＩ　ＩＭＰＵＬＳＥ　ＡＵＴＯ　ＳＥＡＬＥＲ（ＦＡ－６００－５）でヒートシールを行いシート状洗剤を得た。このシート状洗剤の荷重負荷時及び破断時の洗剤の流出及び洗浄率を表１に示す。また、３等分になるように本シート状洗剤にミシン目を入れ、ミシン目にそって手で破ったとき、容易に破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。また、前記方法で測定した洗剤組成物の進入硬度を表１に示す。

試験例Ｉ-５～Ｉ-９

表１、２に示す比率で各成分を用いて試験例Ｉ-１と同様にしてドウ状の洗剤組成物をそれぞれ調製した。

次に、試験例Ｉ-１と同様にしてシート状洗剤を得た。尚、水溶性不織布は目付（坪量）２５ｇ／m^2のものを用いた。各シート状洗剤中の洗剤組成物の薄層片一枚の重量は１３～２０ｇであり、面積密度は０．２６～０．４ｇ／cm^2の範囲であった。各シート状洗剤の荷重負荷時及び破断時の洗剤の流出及び洗浄率を表１、２に示す。また、３等分になるように各シート状洗剤にミシン目を入れ、ミシン目にそって手で破ったとき、いずれも容易に破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。また、前記方法で測定した各試験例の洗剤組成物の進入硬度を表１、２に示す。

試験例Ｉ-１０～Ｉ-１２

表２に示す比率で各成分を用いて試験例Ｉ-１と同様にして洗剤組成物をそれぞれ調製した。

試験例Ｉ－１０の洗剤組成物は流動性が高いため、試験例の様な薄層片の作製が困難であった。そこで、試験例Ｉ－１と同じ積層シートを用いて内径５×１０ｃｍの袋に１５ｇの洗剤組成物を分包した。

試験例Ｉ－１１、Ｉ－１２は試験例Ｉ－２と同様にして薄層片を作製し、次いで試験例Ｉ－１の積層シートを用いて試験例Ｉ－１と同様にしてシート状洗剤を得た。各シート状洗剤の破断時の洗剤の流出及び洗浄率を表２に示す。また、３等分になるように各シート状洗剤にミシン目を入れ、ミシン目にそって手で破ったとき、いずれも洗剤の漏れや流出が見られ、手に付着してしまった。

また、前記方法で測定した各試験例の洗剤組成物の進入硬度及び洗浄率を表２に示す。

表 1

成分		成分記号	試験例					
			I -1	I -2	I -3	I -4	I -5	I -6
洗浄剤組成物（重量%）	非イオン活性剤	*1	12					
	非イオン活性剤	*2	12					
	非イオン活性剤	*3		25			20	25
	非イオン活性剤	*4			17		10	
	非イオン活性剤	*5				20		
	陰イオン活性剤	*6		3	2	2	4	
	陰イオン活性剤	*7				2		2
	陰イオン活性剤	*8			8			
	陰イオン活性剤	*9			2			
	陰イオン活性剤	*10		2	1	2		
	炭酸塩	*11	30	3	25	10	25	30
	芒硝							
	結晶性珪酸塩	*12		32	2	20		
	結晶性ｱﾙﾐﾉ珪酸塩	*13	30	20	30	35	20	25
	非晶質ｱﾙﾐﾉ珪酸塩	*14	4	3			8	5
	有機ｷﾚｰﾄ剤	*15	2					
	有機ｷﾚｰﾄ剤	*16			2			
	ﾎﾟﾘｶﾙﾎﾞﾝ酸ﾎﾟﾘﾏｰ	*17	2				2	
	ﾎﾟﾘｶﾙﾎﾞﾝ酸ﾎﾟﾘﾏｰ	*18		4	3		2	4
	ﾎﾟﾘｶﾙﾎﾞﾝ酸ﾎﾟﾘﾏｰ	*19				2		
	溶解促進剤	*20			2			2
	溶解促進剤	*21	2			2	2	
	有機ﾋﾞﾙﾀﾞｰ	*22	2	2	2	1	1	1
	有機ﾋﾞﾙﾀﾞｰ	*23					4	
	漂白成分	*24						
	漂白成分	*25						
	共通成分	*26	4	6	4	4	2	6
全活性剤中の常温液状活性剤の比率			100%	83%	57%	77%	88%	93%
全有機化合物中の液状有機物の比率			29%	40%	60%	39%	24%	38%
組成物中の無機物の比率			66%	58%	57%	67%	55%	60%
評価	進入硬度（kg／cm^2）		2.63	0.47	2.53	5.04	0.17	0.17
	耐流出性	加重負荷時（g）	0.4	0.8	0.2	0.3	0.5	0.6
		破断時（g）	0.01	0.05	0.01	0.1	0.2	0.1
	洗浄率（%）		58	66	61	64	59	61

表２

成分		成分記号	試験例					
			Ⅰ-7	Ⅰ-8	Ⅰ-9	Ⅰ-10	Ⅰ-11	Ⅰ-12
洗浄剤組成物（重量%）	非イオン活性剤	*1		2		35	20	
	非イオン活性剤	*2			13			
	非イオン活性剤	*3						20
	非イオン活性剤	*4	10	20				
	非イオン活性剤	*5			3		5	
	陰イオン活性剤	*6	20	1				
	陰イオン活性剤	*7	5					
	陰イオン活性剤	*8			5			
	陰イオン活性剤	*9			2			
	陰イオン活性剤	*10			1			
	炭酸塩	*11	25	25	25	15		30
	芒硝							
	結晶性珪酸塩	*12		3	2	15		
	結晶性ｱﾙﾐﾉ珪酸塩	*13	25	25	20	25	45	
	非晶質ｱﾙﾐﾉ珪酸塩	*14		4				
	有機ｷﾚｰﾄ剤	*15		2	2			
	有機ｷﾚｰﾄ剤	*16					5	
	ﾎﾟﾘｶﾙﾎﾞﾝ酸ﾎﾟﾘﾏｰ	*17			2		5	
	ﾎﾟﾘｶﾙﾎﾞﾝ酸ﾎﾟﾘﾏｰ	*18	5	3		4		
	ﾎﾟﾘｶﾙﾎﾞﾝ酸ﾎﾟﾘﾏｰ	*19						
	溶解促進剤	*20	3				4	2
	溶解促進剤	*21			5			
	有機ﾋﾞﾙﾀﾞｰ	*22	1	1	2	1	2	2
	有機ﾋﾞﾙﾀﾞｰ	*23						2
	漂白成分	*24		10				
	漂白成分	*25			12			
	共通成分	*26	6	4	6	5	5	4
全活性剤中の常温液状活性剤の比率			29%	96%	67%	100%	100%	100%
全有機化合物中の液状有機物の比率			80%	37%	67%	22%	46%	27%
組成物中の無機物の比率			50%	65%	52%	55%	54%	70%
評価	進入硬度（kg／cm^2）		2.50	0.18	5.88	0.00	0.01	0.01
	耐流出性	加重負荷時（g）	1.5	0.3	0.7	18.0	12.0	11.0
		破断時（g）	0	0.1	0.3	1.3	1	0.8
	洗浄率（%）		58	59	61	49	32	41

（注）

＊１：ラウリルアルコールのエチレンオキシド平均６モル付加物

＊２：三菱化学製C_{12}～C_{13}アルコールのエチレンオキシド平均6.5モル付加物（ノニデットS-6.5）

＊３：日本触媒化学工業（株）製、C_{12}～C_{14}第２級アルコールのエチレンオキシド平均７モル付加物（ソフタノール70）

＊４：C_{12}アルコール／C_{14}アルコール（重量混合比75／25）の混合アルコールのエチレンオキシド平均３モル、プロピレンオキシド平均２モル、エチレンオキシド平均３モルのブロック付加物

＊５：花王（株）製ヤシ脂肪酸メチルエステル（エキセパールMC）のエチレンオキシド平均６モル付加物

＊６：直鎖アルキル（C_{10}～C_{13}）ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩とカリウム塩の重量比１／１混合物

＊７：アルキル硫酸エステルのナトリウム塩とジエタノールアミンの重量比１／１混合物（ヤシ脂肪酸組成）

＊８：脂肪酸残基の炭素数14～16のα－スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム

＊９：炭素数14～16のα－オレフィンスルホン酸ナトリウム塩

＊10：牛脂脂肪酸ナトリウム

＊11：炭酸ナトリウム／炭酸カリウムの重量比７／３の炭酸塩

＊12：ヘキスト社製「SKS-6」

＊13：東ソー（株）製合成ゼオライト「トヨビルダー」

＊14：ローヌプーラン社製「チキソレックズ25」

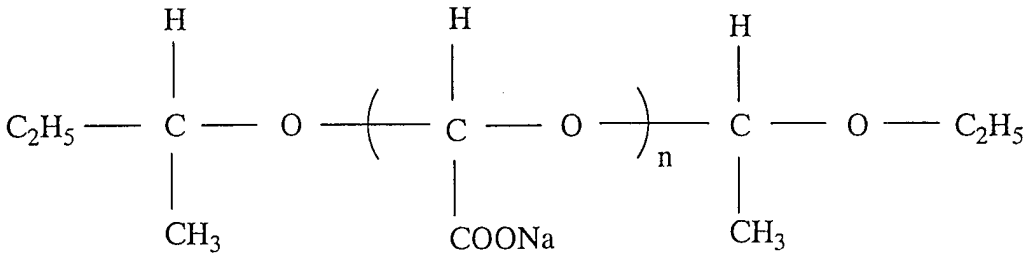
＊15：クエン酸三ナトリウム

＊16：エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

＊17：BASF社製ポリアクリル酸ナトリウム「Sokalan PA40」

＊18：BASF社製アクリル酸／マレイン酸のコポリマーのナトリウム塩「Sokalan CP 5」

＊19：式（X）のポリグリオキシム酸ナトリウム（分子量約9000）



（X）

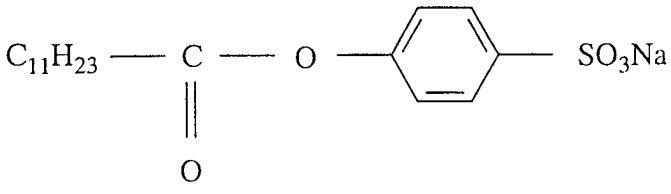
＊20：パラトルエンスルホン酸ナトリウム

＊21：ベントナイト（試薬）

＊22：ポリエチレングリコール（分子量約6000）

＊23：アイエスピー・ジャパン（株）社製ビニルピロリドン含有ポリマー「GAFQUAT 734」

＊24：式（XI）の漂白活性化剤と過炭酸ソーダの重量比１／４の漂白成分



（ＸＩ）

＊25：ヘキスト社製「テトラアセチルエチレンジアミン」と過炭酸ソーダの重量

比１／４の漂白成分

＊26：酵素〔プロテアーゼとしてAPI-21H（昭和電工（株）製）、リパーゼとしてリポラーゼ100T（ノボノルディスク社製）、セルラーゼとしてセルザイム0.1T（ノボノルディスク社製）、アミラーゼとしてターマミル60T（ノボノルディスク社製）を２：１：１：１の重量比で混合したもの〕１重量％、蛍光染料〔ホワイテックスSA（住友化学社製）、チノパールCBS（チバガイギー社製）を１：１の重量比で混合したもの〕0.5重量％、消泡・抑泡剤〔アミノアルキル変性シリコーンオイル〕0.25重量％、下記表３記載の香料0.25重量％と芒硝であり、芒硝にて組成物全体の量が100重量％になるように調整した。

表３

		配合量
香料成分	リナロール	5
	ゲラニオール	5
	シトロネロール	10
	フェニルエチルアルコール	10
	酢酸ゲラニル	1
	酢酸ベンジル	2
	酢酸フェニルエチル	1
	シトラール	1
	リモネン	2
	テルピノーレン	3
	4-(4ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアルデヒド	3
	α-ヘキシルシンナミックアルデヒド	5
	α-イソメチルヨノン	7
	3,4-メチレンジオキシベズアルデヒド	4
	1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-4,6,6,7,8,8-ヘキサメチルシクロペンタ-γ-2-ベンゾピラン	12
	合成サンダル	7
	酢酸トリクロルメチルフェニルカルビノール	1
	1,2-ベンゾピロン	2
	エチル-β-フェニルアクリレート	5
	アセチルセドレン	5
	1-メチル-4-イソプロピル-1-シクロヘキセン-8-オール	9

〔結果 Ⅰ〕

以上の結果から明らかなように、水溶性基体に特定の進入硬度を有するドウ状の洗剤組成物を挟み込んだ試験例Ⅰ-１～Ⅰ-９のシート状洗剤は、ドウ状なので粉の飛散の心配が無く、特定の硬度を有しているので使用時や破断時に内容物の飛散のほとんどなく、かつ使用量の任意な調整がし易い。更に、本シート状洗剤は、油汚れの除去に有効な非イオン活性剤を含有し、かつ洗剤の基本成分であるアルカリ剤と金属イオン捕捉剤を含有しているので優れた洗浄力を示す。

一方、試験例Ⅰ-１０～Ⅰ-１２は進入硬度が低く、即ち洗剤組成物が柔らかく流動性が高くなるため、シート化が困難であり、またシート化が可能でも洗剤組成物の流出が見られ、その結果、実使用においての使い勝手が非常に悪くなってしまう。更に、試験例Ⅰ-１１、Ⅰ-１２は洗剤組成物中にアルカリ剤と金属イオン捕捉剤のいずれか片方を含まないため、洗浄力が低い。

＜試験方法 Ⅱ＞

実施例において採用した試験方法を予め下記に説明する。なお、試験例Ⅱ-１～Ⅱ-６は試験例Ⅱを用いて測定した。

［破断させた場合における組成物の流失、漏れ量の測定方法 Ⅱ］

上記、破断させた場合における組成物の流失、漏れ量の測定方法Ⅰと同様の方法により測定した。

試験例Ⅱ-１＜シート状衣料用洗剤＞

予め電子レンジにて水分を除去したドデシルジメチルアミンオキシド２５ｇ、三菱化学（株）製「ノニデットＲ－７」〔ポリオキシエチレン（７）アルキル（C_{12}～C_{15}）エーテル〕の硫酸化物（Ｎａ塩）１０ｇ、日本触媒化学工業製「ソフタノールＥＰ７０４５」〔C_{12}～C_{14}第２級アルコールポリオキシエチレ

ン（7）ポリオキシプロプレン（4．5）グリコール〕5g、東洋曹達（株）製A4型ゼオライト40g、アクリル酸－マレイン酸共重合体K塩（分子量60000）4g、ソーダ灰8g、ポリプロピレングリコール（分子量1000）2．5g、コフランケミカル社製「チクソレックス25」3g、d－リモネン0．2g、プロテアーゼとして昭和電工（株）製「API－21」0．9g、セルラーゼとしてノボインダストリー社製「セルザイム1．0T」0．9g、アミラーゼとしてノボインダストリー社製「ターマミル6．0T」0．5g、リパーゼとしてノボインダストリー社製「リポラーゼ100T」0．2g、蛍光染料としてチバガイギー社製「チノパールCBS－X」0．2gを手で混合し、ドウを得た。

次に、互いに相反する方向に回転するよう設計された直径が50mmのステンレス製ローラー（（有）三力製作所製）2本の間に、特開平8－3848号公報の実施例2に準じて調製された目付（坪量）20g／m^2 の不織布と日本合成化学工業（株）製「ハイセロン」（水溶性フィルム）とを積層した10cm×20cmの積層シート2枚を、不織布が最外層となるようはさみ、手動でローラーを回転させる間に上記のドウを2枚の積層シートの間に7g挿入してシート状衣料用洗剤を得た。この操作を50回繰り返し、10cm×20cmのシート中に7gの洗剤を含有するシート状衣料用洗剤を50枚得た。このシート状衣料用洗剤の平均面積密度は0．047g／cm^2 、平均の厚さは1．2mmであった。この後、全てを2つ折りにし、第3図のように相互にかみ合うように重ね合わせた後に、縦12cm×横13cm×高さ9cmの紙製の箱に装填した。箱上部に6cm×4．5cmの長方形の穴を開けてシート状洗剤を1枚取り出しところ、次のシート状衣料用洗剤の一部が箱の外に引き出された。この操作は47回連続して行うことができた。これにより、穴の中に手や指を入れることなくシートを簡便に取り出せることを確認した。また、本シートは手でも破くことができ且つ破

いた時に洗剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。更に、破断時の洗剤の漏れ、流出量を前記の方法で測定したところ、０．００ｇであった。

試験例Ⅱ-２＜シート状衣料用洗剤＞

次の組成を有する混合物を得た。即ち、日本触媒化学工業（株）製ソフタノール７０〔ポリオキシエチレン（７）アルキル（C_{12}～C_{14}）エーテル〕５重量％、三菱化学製ノニデットＲ－７〔ポリオキシエチレン（７）アルキル（C_{12}～C_{15}）エーテル〕５重量％、ポリオキシエチレン（６）アルキル（C_{12}／C_{14}／C_{16}＝７０／２５／５）エーテル０．４重量％、ヤシ油脂肪酸ナトリウム３．６重量％、ＬＡＳ－Ｎａとして日石洗剤（株）製アルキルベンゼンスルホン酸（アルケンＬ）を４８％ＮａＯＨを用いて中和後乾燥したもの１０重量％、ＡＳ－Ｎａ〔三菱化学（株）製ドバノール２５サルエート（C_{12}～C_{15}硫酸塩）〕２重量％、東洋曹達（株）製Ａ４型ゼオライト１５．６重量％、多孔性シリカ化合物としてコフランケミカル社製「チキソレックス２５」３．６重量％、結晶性珪酸塩（ヘキスト社製ＳＫＳ－６）６重量％、珪酸ソーダ１号４．４重量％、東洋曹達（株）製ソーダ灰８重量％、アクリル酸－マレイン酸共重合体（Ｍｗ＝６０００）のＮａ塩０．８重量％、ポリアクリル酸ナトリウム（Ｍｗ＝２００００）２．４重量％、ポリアセタールカルボキシレートＮａ塩（Ｍｗ＝２００００）１．２重量％、ポリエチレングリコール（Ｍｗ＝６０００）２２．４重量％、炭酸カリウム４．６重量％、硫酸ナトリウム１．４重量％、酵素として昭和電工（株）製「ＡＰＩ－２１」とノボインダストリー社製「セルザイム１．０Ｔ」の１：１混合物１．６重量％、チバガイギー社製「チノパールＣＢＳ－Ｘ」０．４重量％及び残部の水である。

直径が５０ｍｍのステンレス製ローラー（試験例Ⅱ-１に使用したものと同一）２本の間に、試験例Ⅱ-１と同様に特開平８－１２７９１９号公報の実施例３に準

じて調製された目付１５ｇ／m^2 の不織布と日本合成化学工業（株）製「ハイセロン」（水溶性フィルム）とを積層した幅１５ｃｍ、長さ２５ｍの積層シート２組をはさみ、ローラーが回転（回転速度１ｍ／分）する間に、上記で調製した混合物を、２枚の積層シートの間に定常的に供給して、１０ｍのシート状衣料用洗剤を得た。このシートの平均面積密度は０．０５３ｇ／cm^3 、平均の厚さは１．３ｍｍであった。この２０ｍを幅１１ｃｍで直径２．５ｃｍの厚紙製ロールに巻き取り、カッター付きの箱に装填した。このとき、シートは任意の長さで、箱の上部に装着した金属製切断機を用いて容易に裂くでき且つ破いた時に洗剤の漏れや流出も殆どなく、手にも付着しなかった。更に、破断時の洗剤の漏れ、流出量を前記の方法で測定したところ、０．１１ｇであった。

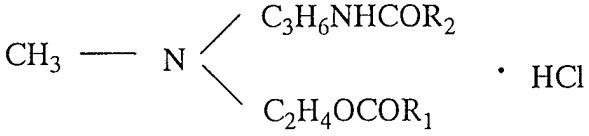
試験例Ⅱ-３＜シート状漂白剤＞

１分間に１ｍの速度で互いに相反する方向に回転するよう設計された２つの直径５０ｍｍのステンレス製ローラーの間に、特公平３－２５５３９号公報の実施例１に準じて調製された目付１０ｇ／m^2 の不織布を幅１５ｃｍ長さ２５ｍのシート状にして２枚挟み、ローラーが回転する間に、過炭酸ナトリウム７０重量％、漂白活性化剤としてテトラアセチルエチレンジアミン５重量％、ヤシ油アルカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム５重量％、安定化剤としてフマル酸２重量％、ポリエチレングリコール（平均分子量２０００）１０重量％及び炭酸ナトリウム８重量％により調製された組成物を、２枚の不織布の間に定常的に供給して１０ｍのシート状衣料用漂白剤を得た。このシートの平均面積密度は０．０５０ｇ／cm^3 、平均の厚さは１．６ｍｍであった。この２０ｍを幅１１ｃｍで直径２．５ｃｍの厚紙製ロールに巻き取り、カッター付きの箱に装填した。このとき、シートは任意の長さで、カッターを用いて容易に裂くことができ且つ破いた時に漂白剤の漏れや流出もなく、内容物はほとんど手に付着しなかった。更に、

破断時の漂白剤の漏れ、流出量を前記の方法で測定したところ、０．０７ｇであった。

試験例Ⅱ-４＜シート状衣料用柔軟剤＞

下記の式で示される柔軟化基剤４２重量％、ジ水素添加牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド３５重量％、グリセリン１１重量％、プロピレングリコール１１重量％及びｄ－リモネン１重量％を混合してなる組成物を調製した。



次に、特公平３－２５５３９号公報の実施例２に従って調製された目付２５ｇ／m^2 の不織布と日本合成化学工業（株）製「ハイセロン」（水溶性フィルム）を積層した１０ｃｍ×２０ｃｍの積層シート２枚を用意した。次に１３ｃｍ×２２ｃｍの鋼板上に積層シート１枚を「ハイセロン」が上になるように敷き、その上に上記の組成物を均一に広げて７ｇ置き、その上にもう１枚の積層シートを敷き、その上に更に別の１３ｃｍ×２２ｃｍの鋼板をおいた。これをＡＩＫＯ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ社製の加圧機を用いて、４００ｋｇｆの荷重を鋼鈑上の１５カ所にかけてシート状柔軟剤を得た。この作業を５０回繰り返し、１０ｃｍ×２０ｃｍのシート中に７ｇの柔軟剤を含有するシート状柔軟剤を５０枚得た。このシート状衣料用柔軟剤の平均面積密度は０．０２２ｇ／cm^2 、平均の厚さは０．９ｍｍであった。この後、全てを２つ折りにし、第３図のように相互にかみ合うように重ね合わせた後に、縦１２ｃｍ×横１３ｃｍ×高さ９ｃｍの紙製の箱に装填した。箱上部に６ｃｍ×４．５ｃｍの長方形の穴を開けてシート状柔軟剤を連続的に取り出せることを確認した。また、本シートは手でも破くことができ

且つ破いた時に柔軟剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。更に、破断時の柔軟剤の漏れ、流出量を前記の方法で測定したところ、０．００ｇであった。

試験例Ⅱ-５＜シート状衣料用洗剤＞

試験例Ⅱ-１で調製したドウ状物３０ｇに、東洋曹達（株）製Ａ４型ゼオライト５ｇを追加してインダストリア・プロドッチ・スタムパーチ・トリノ（Industria Prodotti Stampati TORINO）社製ヌードル・メイキング・マシーン（Noodle Making Machine）「チタニア（titania）」（登録商標）を用いて１mm未満の薄層を作製した。次に特開平８－３８４８号の実施例２に準じて調製された繊維（長さ３mm）０．８ｇを均一になるように表面及び裏面にまぶして１７ｃｍ×８．５ｃｍのシート状衣料用洗剤２枚を得た。この操作を２０回繰り返し、４０枚のシート状洗剤を得た。このシート状洗剤の一枚の厚さは１．０mm、面密度は０．１３ｇ／ｃｍ^2 であった。その後全てのシート状洗剤を二つ折りにし、千鳥掛け状に畳んだ後に縦１０ｃｍ×横１０ｃｍ×高さ１０ｃｍの紙製の箱に装填した。箱の上部に６ｃｍ×４．５ｃｍの長方形の穴を開けてシート状洗剤を一枚取り出したところ、次にシート状洗剤の一部が箱の外に引き出された。この操作は１５回連続して行うことができた。本シート状洗剤は、手でも破くことができ、且つ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、殆ど洗剤が手に付着しなかった。更にハサミで半裁後の洗剤の漏れ、流出量を前記の方法で測定したところ、０．０１ｇであった。

試験例Ⅱ-６＜ロール型シート状衣料用洗剤＞

三菱化学（株）製「ノニデットＲ－７」〔ポリオキシエチレン（７）アルキル（C_{12}～C_{15}）エーテル〕６００ｇ、日本触媒化学工業（株）製「ソフタノールＥＰ７０４５」〔C_{12}～C_{14}第２級アルコールポリオキシエチレン（７）ポリオ

キシプロプレン（４．５）グリコール〕３００ｇ、ポリプロピレングリコール（分子量１０００）１００ｇ及び三菱化学（株）製「ノニデットＲ－７」〔ポリオキシエチレン（７）アルキル（C_{12}～C_{15}）エーテル〕の硫酸化物２００ｇを混合し、液状組成物を得た。

この液状組成物に特開平８－１２７９１９号の実施例３に準じて調製された目付１５ｇ／m^2 の不織布の幅１５ｃｍ長さ５ｍを本液状組成物に５分間含浸し、不織布を十分に濡らした。この濡らした不織布を直径が５０ｍｍのステンレス製ローラー２ケの間（試験例Ⅱ-１に使用したものと同一）の間に挟み、ポリエチレングリコール（分子量６０００）２０重量％、アクリル酸－マレイン酸共重合体Ｋ塩（分子量６００００）２重量％、ソーダ灰２０重量％、コフランケミカル社製「チクソレックス２５」４０重量％、ｄ－リモネン１重量％、昭和電工（株）製「ＡＰＩ－２１」０．５重量％、ノボインダストリー社製「セルザイム１．０Ｔ
」０．５重量％、チバガイギー社製「チノパールＣＢＳ－Ｘ」０．４重量％、東洋曹達（株）製Ａ４型ゼオライト残部の組成を有する粉体を、ローラーの通過前に定常的に供給して、ローラーを１分間に１ｍの速度で互いに相反する方向に回転させて、粉体をまぶしたシート状洗剤を得た。このシートの平均面積密度は０．０８３ｇ／cm^3 、平均の厚さは０．７ｍｍであった。この５ｍのシートを幅１０ｃｍの長さで幅方向にミシン目を入れ、更に、内径２．５ｃｍの空隙を有するように巻き取った。これを、内径１５ｃｍ高さ２０ｃｍの円筒容器に充填後、上部の中心に十文字に切られた長さ３ｃｍの切れ込みの入った蓋をした。この切れ込みより、シートをロール内側より一枚取り出すと、シートはミシン目部分で切断され、１枚のみを取り出すことができた。更に、次のシート状衣料用洗剤の一部が箱の外に引き出された。この操作は１２回連続して行うことが出来た。し

かも、ミシン目部分で破いた時に洗剤の漏れや流出も殆どなく、手にも付着しなかった。更に、ハサミで半裁後の洗剤の漏れ、流出量を前記の方法で測定したところ０．１０ｇであった。

〔結果 Ⅱ〕

以上の結果から明らかなように、水溶性シートの間に洗剤等を挟入した試験例Ⅱ-１～Ⅱ-６のシート状洗濯用製品は、使用時や破断時に内容物の飛散のほとんどなく、且つ使用量の任意な調整がし易い。更に、本洗濯用製品はシート状であると共に内容物の粉などの漏れが無い故に、交互にかみ合わせた状態で複数枚を折り畳んで容器に装填する、或いはシートをロール状にして容器に装填することができるので、使用時の簡便性が非常に良いことも明らかである。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明のシート状洗濯用製品の一例を示す略示図であって、第２図は、本発明のシート状洗濯用製品の他の例を示す略示図であって、第３図は、本発明のシート状洗濯用製品の他の例を示す略示図であって、第４図は、本発明の洗濯用製品の一例を示す略示図である。

請求の範囲

1．衣料用洗浄剤組成物、繊維柔軟化剤組成物及び漂白剤組成物より選ばれる1種又は2種以上の組成物を含有する薄層と、該薄層を維持する手段とを具備するシート状洗濯用製品。

2．前記薄層が、表面に粘着性を有するドウ（ｄｏｕｇｈ）状物からなり、且つ前記手段が当該薄層の粘着性を低減させるものである請求項1記載のシート状洗濯用製品。

3．前記手段が前記薄層の両側に配置されている請求項2記載のシート状洗濯用製品。

4．前記薄層が、少なくとも1種の非イオン界面活性剤と少なくとも1種のアルカリ剤と少なくとも1種の金属イオン捕捉剤とを含有する非リン酸系洗剤組成物のドウ状物からなり、且つ該ドウ状物の25℃における進入硬度が0．1～10ｋｇ／ｃｍ^2 であり、前記手段が前記薄層の両側に配置された水溶性シートである請求項1～3の何れか1項記載のシート状洗濯用製品。

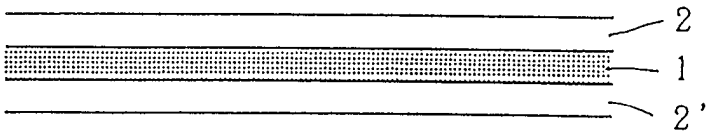
5．前記薄層の厚さが0．1～5ｍｍ、面積密度が0．005～1．0ｇ／ｃｍ^2 である請求項4記載のシート状洗濯用製品。

6．1／5～1回使用分に個装され、箱に充填された包装形態を有する請求項1～5の何れか1項記載のシート状洗濯用製品。

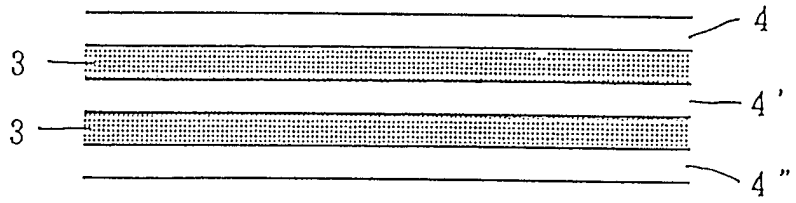
7．請求項1～5の何れか1項記載のシート状洗濯用製品の複数枚を千鳥掛け状に積層して所定容器に充填してなる洗濯用製品。

8．請求項1～5の何れか1項記載のシート状洗濯用製品を所定容器に幅4ｃｍ以上、長さ30ｃｍ以上のロール状に装填してなる洗濯用製品。

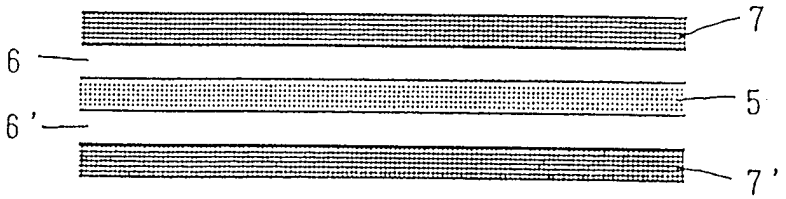
第１図



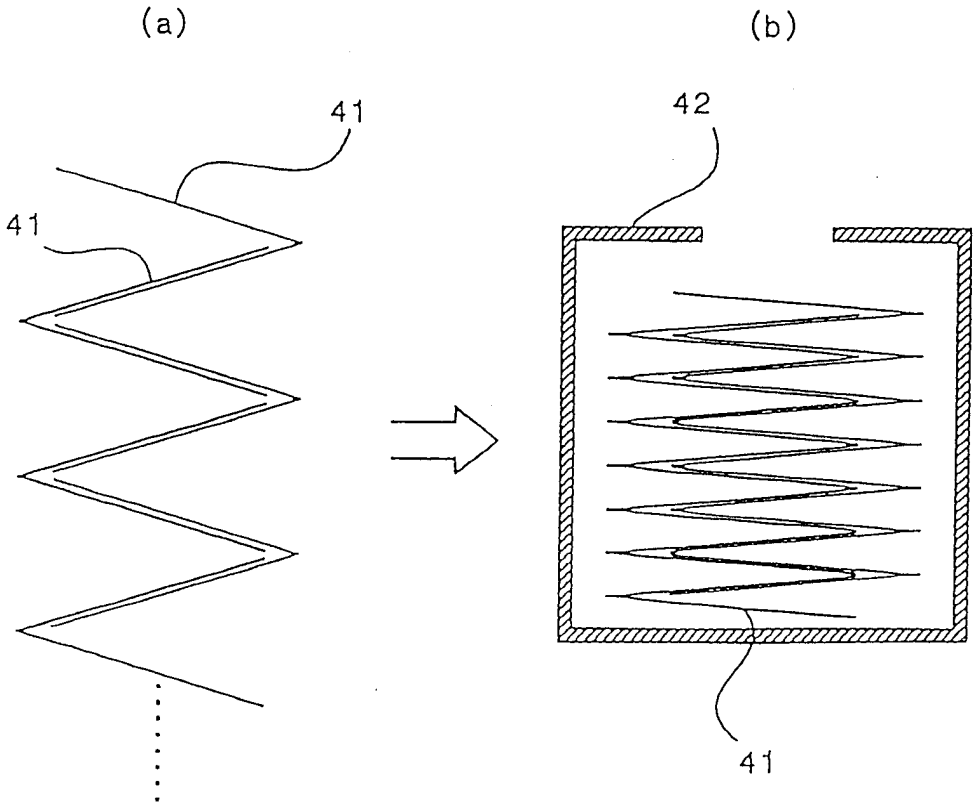
第２図



第３図



第４図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/04870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl^6 C11D17/00

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.Cl^6 C11D17/00-17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1993 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1926-1993

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-3120, B2 (The Clorox Co.), January 17, 1996 (17. 01. 96) & EP, 234867, B & US, 4743394, A & AU, 8768032, A	1-3, 5, 6
X	JP, 64-14244, A (The Clorox Co.), January 18, 1989 (18. 01. 89) & EP, 291198, B & US, 4885105, A & AU, 8816082, A	1-3, 5, 6
X	JP, 63-8496, A (Lion Corp.), January 14, 1988 (14. 01. 88) (Family: none)	1-3, 5, 6
X	JP, 63-12466, A (Lion Corp.), January 19, 1988 (19. 01. 88) (Family: none)	1-3, 5, 6

☐ 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 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
March 31, 1998 (31. 03. 98)	April 14, 1998 (14. 04. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０４８７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ.Ｃｌ[6]　Ｃ１１Ｄ１７／００

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]　Ｃ１１Ｄ１７／００～１７／０４

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　１９２６－１９９３年
日本国公開実用新案公報　１９２６－１９９３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－１９９７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）
ＣＡ（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
Ｘ	ＪＰ，８－３１２０，Ｂ２（ザ・クロロックス・カンパニー）１７．１月．１９９６（１７．０１．９６）＆ＥＰ，２３４８６７，Ｂ＆ＵＳ，４７４３３９４，Ａ＆ＡＵ，８７６８０３２，Ａ	１－３、５、６
Ｘ	ＪＰ，６４－１４２４４，Ａ（ザ・クロロックス・カンパニー）１８．１月．１９８９（１８．０１．８９）＆ＥＰ，２９１１９８，Ｂ＆ＵＳ，４８８５１０５，Ａ＆ＡＵ，８８１６０８２，Ａ	１－３、５、６
Ｘ	ＪＰ，６３－８４９６，Ａ（ライオン株式会社）１４．１月．１９８８（１４．０１．８８）（ファミリーなし）	１－３、５、６
Ｘ	ＪＰ，６３－１２４６６，Ａ（ライオン株式会社）１９．１月．１９８８（１９．０１．８８）（ファミリーなし）	１－３、５、６

☐ 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」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 ３１．０３．９８	国際調査報告の発送日 14.04.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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） 鈴木　恵理子　印　４Ｈ　８１１４ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４４

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）