

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-196902

(P2020-196902A)

(43) 公開日 令和2年12月10日 (2020. 12. 10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 1/14 (2006.01)	C 1 1 D 1/14	3 B 2 0 1
C 1 1 D 17/06 (2006.01)	C 1 1 D 17/06	4 H 0 0 3
C 1 1 D 3/10 (2006.01)	C 1 1 D 3/10	
C 1 1 D 3/20 (2006.01)	C 1 1 D 3/20	
B 0 8 B 3/08 (2006.01)	B 0 8 B 3/08	Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2020-145724 (P2020-145724)	(71) 出願人	000100539
(22) 出願日	令和2年8月31日 (2020. 8. 31)		アース製薬株式会社
(62) 分割の表示	特願2019-166528 (P2019-166528) の分割	(74) 代理人	東京都千代田区神田司町2丁目12番地1 110002000 特許業務法人栄光特許事務所
原出願日	令和1年9月12日 (2019. 9. 12)	(72) 発明者	半田 裕之
(31) 優先権主張番号	特願2019-96769 (P2019-96769)		兵庫県赤穂市坂越3218-12 アース 製薬株式会社研究所内
(32) 優先日	令和1年5月23日 (2019. 5. 23)	(72) 発明者	前原 邦一
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		兵庫県赤穂市坂越3218-12 アース 製薬株式会社研究所内
		(72) 発明者	新居 慎也
			兵庫県赤穂市坂越3218-12 アース 製薬株式会社研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固形洗浄剤及び該固形洗浄剤を用いた洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】発泡後の泡の持続時間を向上させ、洗浄面に泡を長時間留めておくことのできる固形洗浄剤を提供すること。

【解決手段】水又は水溶液に投入して発泡させて使用する固形洗浄剤であって、炭酸塩を含む発泡剤、有機酸及び界面活性剤及び増粘剤を含有し、前記界面活性剤がオレフィンスルホン酸塩である固形洗浄剤とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水又は水溶液に投入して発泡させて使用する固形洗浄剤であって、
炭酸塩を含む発泡剤、有機酸及び界面活性剤を含有し、
前記界面活性剤がオレフィンスルホン酸塩であることを特徴とする固形洗浄剤。

【請求項 2】

前記有機酸がクエン酸であることを特徴とする請求項 1 に記載の固形洗浄剤。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の固形洗浄剤を、水 1 L に対してオレフィンスルホン酸塩を 0 .
2 5 ~ 2 g となるように水に投入することを特徴とする水洗トイレ便器のボウル部の洗浄
方法。 10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、固形洗浄剤及び該固形洗浄剤の使用に関し、更に詳しくは、水又は水溶液（
以下、単に「水」ともいう。）に投入して泡を発生させることにより洗浄対象物を洗浄す
るための固形洗浄剤及び該固形洗浄剤を用いた洗浄方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、水洗トイレの便器のボウル部、洗濯槽、浴室、洗面所の排水口等の洗浄剤として 20
、使用時に発泡を伴う各種製品が市販されている。このような洗浄剤は、発泡基剤として
の有機酸及び発泡剤と、洗浄成分としての界面活性剤とを含有し、水との接触により発泡
基剤が反応して起泡し、その泡の流動によって洗浄力を発揮する。

【0003】

発泡を伴う従来技術の洗浄剤として、例えば特許文献 1 には、常温で固体の炭酸水素アル
カリ塩と、常温で固体の有機酸と、粉体アニオン系界面活性剤と、無機粉体とを含有し
、全体中で、炭酸水素アルカリ塩が 20 ~ 50 重量%、固体状有機酸が 30 ~ 60 重量%
、アニオン系界面活性剤が 1 ~ 6 重量%、無機粉体が 1 ~ 10 重量%である洗浄剤が提
案されている。

また、特許文献 2 には、無機炭酸塩、水溶性固体酸、及び、無機硫酸ナトリウム粒子を 30
含有し、該無機硫酸ナトリウム粒子のうち 85 質量%以上が、目開き 150 μ m の篩を通
過可能な粒子であり、且つ、該無機炭酸塩と該水溶性固体酸との含有比が、質量比で 4 :
1 ~ 1 : 3 の範囲である発泡型粉末洗浄剤組成物が提案されている。

また、特許文献 3 には、(a) 無機過酸化物、(b) カチオン系殺菌剤、(c) 炭酸塩
もしくは重炭酸塩 (c₁) と固体酸 (c₂) とからなる発泡剤を含有する硬質表面用固形
洗浄剤組成物が提案されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】 特開平 2 - 140300 号公報 40

【特許文献 2】 特開 2007 - 277312 号公報

【特許文献 3】 特開平 11 - 35987 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、種々の取り組みがなされているにも拘わらず、従来の洗浄剤の発泡量は
未だ少なく、また、投入する水の温度により発泡量が変化し、水温が低くなるにつれて発
泡量が低下して製剤設計された所望の洗浄効果が十分に得られないことがあった。特にト
イレの便器ボウルを洗浄する場合は、水との接触により発生した泡を便器ボウルの縁裏ま
で到達させることが望まれるが、十分な発泡量が得られるように洗浄剤の製剤設計がされ 50

ていても、冬場や寒冷地での使用では発泡量が低下し、便器ボウルの縁裏まで泡を到達させられないことがあった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は以下の(1)～(3)を特徴とする。

(1) 水又は水溶液に投入して発泡させて使用する固形洗浄剤であって、炭酸塩を含む発泡剤、有機酸及び界面活性剤を含有し、前記界面活性剤がオレフィンスルホン酸塩であることを特徴とする固形洗浄剤。

(2) 前記有機酸がクエン酸であることを特徴とする前記(1)に記載の固形洗浄剤。

(3) 前記(1)又は(2)に記載の固形洗浄剤を、水1Lに対してオレフィンスルホン酸塩を0.25～2gとなるように水に投入することを特徴とする水洗トイレ便器のボウル部の洗浄方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明の固形洗浄剤によれば、発泡後の泡の持続時間を向上することができ、洗浄面に泡を長時間留めておくことができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の洗浄方法を適用可能な水洗トイレの便器を説明するための概略図である。

【図2】発泡量の評価方法を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

なお、本発明において、固形洗浄剤を投入する水や水溶液等の液体を包括して「水」といい、純粋な水だけでなく、洗浄対象物に応じた種々の液体を含む。例えば、水洗トイレにオンタンク式のトイレ芳香剤を設置した場合、便器のボウル部に形成された水溜りは、芳香成分が溶解された水溶液であると言え、その他にも、排水溝の水溜り、浴槽や洗濯槽に満たされた水等が挙げられる。

【0010】

本発明の固形洗浄剤は、炭酸塩と炭酸水素塩とを含む発泡剤、有機酸、界面活性剤及び増粘剤を含有し、前記発泡剤に対する前記有機酸の質量比(有機酸/発泡剤)が1.0～2.5である。

【0011】

(発泡剤)

発泡剤は、水中で後述の有機酸と反応して炭酸ガスを発生させる成分である。本発明に使用される発泡剤は、少なくとも炭酸塩と炭酸水素塩とを含有する。炭酸ガスは、有機酸と炭酸水素塩の反応により発生し、炭酸塩は水中で炭酸水素塩を生成させ、その後有機酸と反応して炭酸ガスを発生させる。本発明において炭酸塩と炭酸水素塩を共に用いることで、水中における炭酸塩と炭酸水素塩との溶解性の違いにより、それぞれが時間差で溶解して炭酸ガスを発生させるので、有機酸が炭酸水素塩と反応する時間を長くすることができ、よって発泡量を多くすることができる。また、炭酸塩は製剤中に存在する水分を吸収するので、固形洗浄剤の流通保管中において包材等の膨れを防止することができる。

【0012】

炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。これらの炭酸塩は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、発泡性に優れ、汎用性が高いことから、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを用いることが好ましい。

【0013】

炭酸塩の好ましい粒子径は、溶解速度を適正範囲に調整するという観点から、粒子径が

10

20

30

40

50

200 μm 以下であることが好ましく、20 ~ 160 μm の範囲がより好ましく、60 ~ 90 μm の範囲が更に好ましい。

なお、本明細書において、粒子径は、篩を用いて粒度分布を求め、その粒度分布から算出する方法によって確認することができる。

【0014】

炭酸水素塩としては、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられる。これらの炭酸水素塩は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、発泡性に優れ、溶解速度の調整がしやすいことから、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カルシウムを用いることが好ましい。

10

【0015】

炭酸水素塩の好ましい粒子径は、溶解速度を適正範囲に調整するという観点から、粒子径が200 μm 以下であることが好ましく、80 ~ 180 μm の範囲がより好ましく、70 ~ 130 μm の範囲が更に好ましい。

【0016】

本実施形態では、発泡剤として、上記した炭酸塩及び炭酸水素塩以外の他の発泡成分も使用することができる。他の発泡成分としては、例えば、過炭酸塩、過ホウ酸塩等が挙げられる。

【0017】

なお、発泡剤は、水中での溶解性及び発泡性の観点から、全ての発泡剤粒子の粒子径を20 ~ 200 μm とすることが好ましい。

20

【0018】

発泡剤は、固形洗浄剤中、20 ~ 65 質量%の範囲で含有することが好ましく、より好ましくは25 ~ 60 質量%であり、更に好ましくは30 ~ 50 質量%である。発泡剤の含有量が少ないと有機酸との反応により発生する炭酸ガスの量が少なくなり、発泡量が低下する傾向にある。また、発泡剤の含有量が多すぎると、pHが上がり過ぎ、発泡剤がイオン化し、発泡量が低下する虞がある。

【0019】

なお、固形洗浄剤中、炭酸塩は5 ~ 50 質量%の範囲で含有することが好ましく、8 ~ 45 質量%がより好ましく、12 ~ 40 質量%が更に好ましい。炭酸塩の含有量が前記範囲であると、溶解速度を適正範囲に調整できる。

30

また、炭酸水素塩は、固形洗浄剤中5 ~ 50 質量%の範囲で含有することが好ましく、8 ~ 45 質量%がより好ましく、15 ~ 40 質量%が更に好ましい。炭酸水素塩の含有量が前記範囲であると、溶解速度を適正範囲に調整できる。

【0020】

炭酸塩と炭酸水素塩の含有割合は、炭酸塩と炭酸水素塩の合計量（質量）1に対して炭酸塩が0.1 ~ 0.9となるようにするのが好ましく、0.2 ~ 0.8がより好ましく、0.25 ~ 0.75が更に好ましい。両者の割合が前記範囲であると、発泡量を十分に増加させることができるので、製剤設計がしやすくなる。

【0021】

40

（有機酸）

本発明で使用される有機酸は、上記のように水中で発泡剤と反応して炭酸ガスを発生させるものである。

有機酸としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、アスコルビン酸、コハク酸、マロン酸、ピロリドンカルボン酸、マレイン酸等が挙げられ、本発明においては、発泡性の観点から、クエン酸、リンゴ酸を使用することが好ましい。これらの有機酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0022】

有機酸の粒子径は特に限定されないが、水中での溶解性及び発泡性の観点から、使用する有機酸によって適切な粒子径を選択して使用することができる。有機酸は水中で発泡剤

50

よりも先に溶解することが必要であり、発泡剤よりも先に溶解することでpHが酸性となるので発泡剤の溶解性が向上し、炭酸ガスを発生させやすくすることができる。

【0023】

本発明において、有機酸は異なる粒子径のものを2種以上組み合わせる用いることが好ましい。組み合わせる用いる有機酸は、同じ種類であっても異なる種類であってもよい。粒子径が異なる有機酸を2種以上組み合わせることで、より泡の発生量をコントロールしやすくなる。例えば、粒子径が150μm未満の有機酸を40質量%以下の範囲、具体的には0質量%超40質量%以下、且つ粒子径が150μm以上300μm未満の有機酸を25質量%以上100質量%未満の範囲で含むことが好ましい。前記のような粒子径を有する有機酸を前記の含有量で固形洗浄剤に含有させると、溶解速度を適正範囲に調整することが可能となるため、泡の発生量を増大させることができる。

10

【0024】

なお、有機酸の粒子径は、後述する界面活性剤と増粘剤の溶解が発泡剤と有機酸との発泡よりも先となるような大きさとするのが好ましい。界面活性剤と増粘剤が発泡剤と有機酸との発泡よりも先に水に溶解することで、その後に発生した炭酸ガスが泡としての形状を維持する作用を増強することから、泡の発生量が増大するとともに、発泡持続時間も長くなるものと推測される。有機酸の粒子径は、水溶液中での有機酸の溶解速度、使用する有機酸の種類、界面活性剤と増粘剤の水溶液中での溶解速度とのバランス等を考慮し、調整すればよい。

【0025】

20

有機酸は、固形洗浄剤中、30～75質量%の範囲で含有することが好ましく、より好ましくは30～70質量%であり、更に好ましくは40～65質量%である。有機酸の含有量が少ないと発泡剤との反応により発生する炭酸ガスの量が少なく、発泡量が低下する傾向にある。また、有機酸の含有量が多すぎると、pHが下がり過ぎ、炭酸ガスが水中に溶け込み発泡量が低下する虞がある。

【0026】

本発明において、発泡剤に対する有機酸の含有比(質量比)(有機酸/発泡剤)は1.0～2.5とする。有機酸を発泡剤と同量かそれよりも多く含有させることにより、その作用は明らかではないが、十分な発泡量を保ちつつ、水温が15以下の水で使用した場合でも、発泡量が低下することがない。よって、使用環境温度の変化に影響を受けることなく十分な発泡量による所望の洗浄効果を得ることができる。また、有機酸/発泡剤が2.5以下であると、pHを3.0～8.0の範囲に保つことができ、発泡剤を効率良く溶解させることができる。有機酸/発泡剤は、1.0～2.0であることがより好ましい。

30

【0027】

(界面活性剤)

界面活性剤は、洗浄対象物の汚れを除去するための成分である。

【0028】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等を配合することができる。

40

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸塩、アルキルエトキシ硫酸塩、アルキルスルホ酢酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸塩、アルキルサルコシン塩、N-アシルタウリン塩、脂肪酸塩等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルグリコシド、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンポリオキシ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、脂肪酸モノグリセリド等が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアンモニウム、アルキルベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。両性界面活性剤としては、例えば、レシチン、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルアミノジ酢酸塩等の酢酸ベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも、泡の発生量及び発泡持続時間に優れるという観点から、アニオン界面活性剤及

50

びノニオン界面活性剤の１種以上が好ましい。

【００２９】

界面活性剤は、固形洗浄剤中、０．５～１０質量％の範囲で含有することが好ましく、より好ましくは１．０～５．０質量％であり、更に好ましくは１．５～４．０質量％である。界面活性剤の含有量が少なすぎると泡の発生が少なく、発泡持続時間も短くなり、所望の洗浄効果が得られなくなる場合があるので、０．５質量％以上を含有することが好ましい。

【００３０】

本発明において、アニオン界面活性剤として α -オレフィンスルホン酸ナトリウム等のオレフィンスルホン酸塩を用いることが好ましい。界面活性剤としてオレフィンスルホン酸塩を配合すると、発泡後の泡の持続時間を向上することができ、洗浄面に泡を長時間留めておくことができる。オレフィンスルホン酸塩は、固形洗浄剤中、０．１～１０質量％の範囲で含有することが好ましく、より好ましくは０．３～５．０質量％であり、更に好ましくは１．０～４．０質量％である。

10

【００３１】

オレフィンスルホン酸塩と他の界面活性剤とを組み合わせる場合、オレフィンスルホン酸塩と他の界面活性剤との含有比（質量比）（オレフィンスルホン酸塩／他の界面活性剤）は、０．１～１０となるようにするのが好ましく、０．１５～９がより好ましく、０．３～７．５が更に好ましい。両者の割合が前記範囲であると、泡の発生量に優れ、さらに発泡後の泡の持続時間を向上することができ、洗浄面に泡を長時間留めておくことができる。

20

【００３２】

また、オレフィンスルホン酸塩と発泡剤との含有比（質量比）（オレフィンスルホン酸塩／発泡剤）は、０．００５～０．５となるようにするのが好ましく、０．０１～０．３がより好ましく、０．０１５～０．２が更に好ましい。両者の割合が前記範囲であると、泡の発生量に優れ、さらに発泡後の泡の持続時間を向上することができ、洗浄面に泡を長時間留めておくことができる。

なお、界面活性剤全体と発泡剤との含有比（質量比）（界面活性剤／発泡剤）は、０．０２～０．５が好ましく、０．０４～０．３がより好ましく、０．０５～０．２が更に好ましい。

30

【００３３】

（増粘剤）

増粘剤は、水の粘度を増加させて泡の保持性を改善するための成分である。

【００３４】

本発明で使用する増粘剤は、固形洗浄剤を水溶液に投入した際に迅速に溶解し、該水溶液の粘度を増加させ得るものであれば特に制限されないが、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース及びそれらの塩等のセルロース系増粘剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系増粘剤；プルラン、キサンタンガム、カラギーナン、グアーガム、ローカストビーンガム、ジェランガム、トラガントガム、タマリンドガム、寒天、アガロース、マンナン、カードラン、アルギン酸又はその塩類、ペクチン、デンプン、コンドロイチン硫酸又はその塩類、キトサン及びその誘導体等の多糖類及びその誘導体；ポリアクリル酸およびその塩；ポリエチレングリコール類；ポリエチレンオキサイド類；カルバモイル基を有する樹脂等が挙げられる。これらの増粘剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせる使用してもよい。中でも、泡の発生量及び発泡持続時間に優れるという観点から、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース及びそれらの塩等が好ましい。

40

【００３５】

増粘剤は、固形洗浄剤中、０．１～３．０質量％の範囲で含有することが好ましく、よ

50

り好ましくは0.15～2.5質量%であり、更に好ましくは0.2～2.0質量%である。増粘剤の含有量が前記範囲であれば、泡を安定化させることができる。

【0036】

上記したように、本発明の固形洗浄剤は、水に投入した際に、界面活性剤と増粘剤の溶解が発泡剤と有機酸との反応による発泡よりも先となることが好ましいため、界面活性剤や増粘剤は、発泡剤と有機酸との発泡よりも先に溶解するように、その種類、溶解速度、粒度、表面積（粒子径形状）等を調整すればよい。

【0037】

また、本発明の固形洗浄剤は、水100gに10g溶解させた際のpHが3.0～8.0であることが好ましい。溶解時のpHが3.0～8.0であると、発泡剤が効率良く溶解するので発泡量を増加させることができる。溶解時のpHは4.0～7.0がより好ましく、4.5～6.5が更に好ましい。

【0038】

溶解時のpHを上記範囲とするためには、緩衝剤を配合する方法や無機塩類を配合する方法が挙げられる。

溶解時のpHを調整するための緩衝剤としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸塩等のホウ酸緩衝剤、リン酸、リン酸塩等のリン酸緩衝剤、炭酸、炭酸塩等の炭酸緩衝剤、クエン酸、クエン酸塩等のクエン酸緩衝剤、酢酸、酢酸塩等の酢酸緩衝剤等が挙げられ、無機塩類としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0039】

本発明の固形洗浄剤は、上記の成分以外に、必要に応じて殺菌剤、色素、香料、流動化改善剤、固結防止剤、酵素、比重調整剤等の公知の各種添加剤を配合することができる。

【0040】

固形洗浄剤に殺菌剤を含有させることにより、発泡により泡の到達した硬質表面を除菌することができる。殺菌剤としては、例えば、塩素系殺菌剤、酸素系殺菌剤、イミダゾール系殺菌剤、4級アンモニウム系殺菌剤、イソチアゾリノン系殺菌剤、ピグアニド系殺菌剤等が挙げられる。塩素系殺菌剤としては、例えば、ジクロロイソシアヌル酸塩、トリクロロイソシアヌル酸、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、二酸化塩素等が挙げられる。酸素系殺菌剤としては、例えば、過炭酸塩、過ホウ酸塩等が挙げられる。イミダゾール系殺菌剤としては、例えば、エニルコナゾール等が挙げられる。4級アンモニウム系殺菌剤としては、例えば、塩化ベンザルコニウム等が挙げられる。イソチアゾリノン系殺菌剤としては、例えば、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリル-3-オン等が挙げられる。ピグアニド系殺菌剤としては、例えば、ポリアミノプロピルピグアニド等が挙げられる。

【0041】

本発明において、固形洗浄剤には、上記殺菌剤の中でも塩素系殺菌剤を含有することが好ましい。塩素系殺菌剤を含有した固形洗浄剤を水溶液に投入すると、水中で塩素系殺菌剤は有機酸と反応して二酸化塩素が発生し、水中から空間へと放出される。二酸化塩素には殺菌作用があり、二酸化塩素により水溶液が溜められている部材の接触面やその周辺空間を除菌することができ、例えばトイレで使用する場合は、固形洗浄剤本来の効果であるトイレ便器を洗浄する効果に加えて空間除菌の効果が得られ、便器ボウルの内壁表面及びトイレ空間を除菌することができる。

塩素系殺菌剤の中でも、細菌、真菌への抗菌スペクトルが広いことや溶解度の点から、ジクロロイソシアヌル酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩が好ましい。

【0042】

殺菌剤は、固形洗浄剤中、0.001～30質量%の範囲で含有させることが好ましく、0.01～20質量%がより好ましく、0.01～10質量%が更に好ましい。殺菌剤の含有量が前記範囲であると十分な発泡性と発泡時間の継続を保ちつつ、殺菌効果を発揮することができる。

【0043】

10

20

30

40

50

色素としては、例えば、赤色 2 号（アマランス）、赤色 3 号（エリスロシン）、赤色 102 号（ニューコクシン）、赤色 104 号の（1）（フロキシシン B）、赤色 105 号の（1）（ローズベンガル）、赤色 106 号（アシッドレッド）、黄色 4 号（タートラジン）、黄色 5 号（サンセットイエロー FCF）、青色 1 号（ブリリアントブルー FCF）、青色 2 号（インジゴカルミソ）、緑色 3 号（ファストグリーン FCF）、赤色 201 号（リゾールルピン B）、赤色 205 号（リゾールレッド）、赤色 213 号（ローダミン B）、赤色 214 号（ローダミン B アセテート）、赤色 219 号（ブリリアントレーキレッド R）、赤色 227 号（ファストアシッドマゼンタ）、赤色 230 号の（1）（エオシン YS）、赤色 230 号の（2）（エオシン YSK）、赤色 231 号（フロキシシン BK）、赤色 232 号（ローズベンガル K）、橙色 207 号（エリスロシン黄 NA）、黄色 202 号の（2）（ウラニン K）、黄色 203 号（キノリンイエロー WS）、緑色 205 号（ライトグリーン SF 黄）、青色 202 号（パテントブルー NA）、青色 203 号（パテントブルー CA）、青色 205 号（アルファズリン FG）、褐色 201 号（レゾルシンブラウン）、赤色 401 号（ピオラミン R）、赤色 502 号（ボンソー 3 R）、赤色 503 号（ボンソー R）、赤色 504 号（ボンソー SX）、赤色 506 号（ファストレッド S）、橙色 402 号（オレンジ I）、黄色 402 号（ポーライエロー 5 G）、黄色 403 号の（1）（ナフトールイエロー S）、黄色 406 号（ノタニルイエロー）、黄色 407 号（ファストライトイエロー 3 G）、緑色 401 号（ナフトールグリーン B）、緑色 402 号（ギネアグリーン B）、紫色 401 号（アリズロールパープル）、黒色 401 号（ナフトールブルーブラック）等が挙げられる。

10

20

【0044】

香料としては、例えば、レモン、オレンジ、ベルガモット、グレープフルーツ、ラベンダー、ローズマリー、ジャスミン、ローズ、ペパーミント、ユーカリ、樟脳等から抽出した精油；リモネン、リナロール、リナロールアセテート、ボルネオール、シトラール、シトロネラル、メントール、シネオール等が挙げられる。

【0045】

流動化改善剤としては、例えば、流動パラフィン、灯油、シリコンオイル、ケイ酸塩等が挙げられる。

【0046】

固結防止剤としては、例えば、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。

30

【0047】

酵素としては、例えば、プロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、ペクチナーゼ、セルラーゼ、リゾチーム等が挙げられる。

【0048】

比重調整剤としては、例えば、硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0049】

本発明の固形洗浄剤の剤型としては特に限定されないが、例えば、粉末剤、粒剤、顆粒剤、錠剤、カプセル剤、分包剤等を挙げることができる。固形洗浄剤に配合される各成分は、固形状であることが好ましく、粉末状、粒状、顆粒状等に成形した各成分を混合した混合物からなる固形洗浄剤がより好ましい。これらの剤型を得るためには、公知の製造方法に従えばよい。

40

【0050】

本発明の固形洗浄剤を水に投入するに際し、該固形洗浄剤は水における濃度が、例えば、1.0～20 質量%、好ましくは 5.0～15 質量%となるような量で投入することが好ましい。固形洗浄剤の水溶液中の濃度が低すぎると十分な発泡量が得られず所望の洗浄効果が得られない場合があり、また濃度が高すぎると発泡しすぎてしまい、泡が洗浄対象物から溢れてしまう場合がある。

【0051】

本発明の固形洗浄剤を水に投入するに際し、水 1L に対して固形洗浄剤を 50～150

50

g 投入すればよく、好ましくは 55 ~ 100 g となるような量で投入することが好ましい。固形洗浄剤の投入量が少なすぎると十分な発泡量が得られず所望の洗浄効果が得られない場合があり、また投入量が多すぎると発泡しすぎてしまい、泡が洗浄対象物から溢れてしまう場合がある。

【0052】

なお、本発明の固形洗浄剤を水に投入するに際し、水 1 L に対してオレフィンスルホン酸塩が 0.25 ~ 2.5 g の範囲で投入されるようにすることが好ましく、0.5 ~ 2 g となるような量で投入することがより好ましい。オレフィンスルホン酸塩の投入量が少なすぎると泡の消泡が早くなり、洗浄対象物内を泡で十分に満たすことができない場合があり、また投入量が多すぎると泡の塊が形成しにくくなる場合がある。

10

【0053】

また、本発明の固形洗浄剤を水に投入するに際し、水 1 L に対して発泡剤が 20 ~ 50 g の範囲で投入されるようにすることが好ましく、25 ~ 40 g となるような量で投入することがより好ましい。発泡剤の投入量が少なすぎると発生するガスの量が少なくなるため、洗浄対象物内を泡で十分に満たすことができない場合があり、また投入量が多すぎると泡が洗浄対象物から溢れてしまう場合がある。

【0054】

また、本発明の固形洗浄剤を水に投入するに際し、水に対してオレフィンスルホン酸塩を 0.05 w/v % 以上、発泡剤を 2 w/v % 以上とすることで、発生した泡が割れにくくなり、洗浄面に泡を長時間とどめておくことができる。

20

【0055】

(洗浄方法)

次に本発明の洗浄方法について説明する。

本発明の洗浄方法は、水溜りを有する洗浄対象物の前記水溜りとの接触面を洗浄する洗浄方法であって、前記本発明の固形洗浄剤を水溜りに投入して発泡させた泡により該接触面を洗浄する。

洗浄対象物としては、水洗トイレの便器のボウル部、浴室、洗面所の排水口等が挙げられ、水溜りを有するものであれば特に制限されないが、以下、水洗トイレの便器を例にとり説明する。

【0056】

30

図 1 は、本発明の洗浄方法を適用可能な水洗トイレの便器を説明するための概略図である。

水洗トイレの便器 1 は公知の洋式便器であって、便座 13 と、ボウル部 11 と、ボウル部 11 及び下水管 15 との間に設けられ、ボウル部 11 内の水溜り W によって下水管 15 を水封するトラップ部 17 を有する。ボウル部 11 内の水溜り W は、喫水面 P を形成している。

本発明の洗浄方法において、水溜り W との接触面とは、水溜り W を形成している部材内壁全体を指し、図 1 の便器 1 では水溜り W を形成しているボウル部 11 の内壁全体を指す。

【0057】

40

本発明の洗浄方法では、本発明の固形洗浄剤を水溜り W に投入し、発泡させ、生じた泡を喫水面 P より上部のボウル部 11 の内壁全体、及び、トラップ部 17 に行き渡らせる。固形洗浄剤の使用量としては、一般的な便器ボウルの水溜り W の水量約 1800 mL に対して 100 ~ 160 g 程度である。その状態で 30 ~ 600 分程度放置し、その後水洗することにより、水溜り W との接触面、すなわち便器 1 のボウル部 11 の最上部の内壁に相当する縁裏 11a を含むボウル部 11 の内壁全体やトラップ部 17 まで洗浄することができる。本発明の洗浄方法によれば、トイレ便器のボウル部の縁裏やトラップ部まで泡を到達させることができるので、ボウル部 11 全体の洗浄効果が向上する。

【0058】

(発泡量の向上方法)

50

また、本発明は、固形洗浄剤の発泡量を向上させる方法も提供するものであって、上記した本発明の固形洗浄剤を用いることにより、水温 15 以下の低温の水溜りを有する洗浄対象物の前記水溜りに投入して発泡させた際の発泡量を向上させることができる。

【0059】

本発明の洗浄方法により発生する泡は、特に限定されないが、水温 10 における泡の密度が $0.06 \sim 0.15 \text{ g/cm}^3$ であればよく、 $0.08 \sim 0.12 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。前記範囲であると、泡が割れにくくなり、洗浄面に泡を長時間とどめておくことができる。

泡の密度を上記範囲とするには、例えば、泡密度を小さく調整するには発泡剤の粒子径を小さくすることで固形洗浄剤の溶解速度を上げる、泡密度を大きく調整するには、界面活性剤の親水基を大きくすることで泡のサイズを小さくすること等を適宜行えばよい。

【0060】

本発明の洗浄方法により発生する泡量の保持時間は、特に限定されないが、保持時間が 3 分以上であればよく、5 ～ 90 分であることが好ましく、10 ～ 60 分であることがより好ましい。前記範囲であると、洗浄面に泡を長時間とどめておくことができ、洗浄剤をすすぐ際に泡を容易に洗い流せる。

【実施例】

【0061】

以下、本発明を下記例により更に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0062】

(試験例 1)

(参考実施例 1 ～ 22、参考比較例 1 ～ 6)

表 1 ～ 3 に示す処方に従い各成分を均一に混合し、固形洗浄剤を作製した。

各固形洗浄剤について、以下の試験方法に従い、泡立ちの評価を行った。結果を表 1 ～ 3 に示す。

【0063】

<試験方法>

(1) 水温 25 における発泡量の評価

1800 mL の水溜りを有する、図 1 に示すような水洗トイレの便器 1 を準備し、ボウル部 11 に水を溜めて水温を 25 とした。

上記で作製した固形洗浄剤の全量を、ボウル部 11 の水溜り W に投入し、10 分放置し、発泡量を下記評価方法に基づき評価した。

【0064】

〔評価方法〕

図 2 に示すように、便器 1 のボウル部 11 の喫水面 P からボウル部 11 の縁部までの距離を 5 等分し、泡の到達点を目視にて確認し、下記の 0 ～ 5 の 6 段階で評価した。

0：泡の高さが、喫水面（0 地点）とほぼ同じ

1：泡の高さが、喫水面を超え、喫水面と縁部の 1 / 5 地点までの間

2：泡の高さが、喫水面と縁部の 1 / 5 地点を超え、2 / 5 地点までの間

3：泡の高さが、喫水面と縁部の 2 / 5 地点を超え、3 / 5 地点までの間

4：泡の高さが、喫水面と縁部の 3 / 5 地点を超え、4 / 5 地点までの間

5：泡の高さが、喫水面と縁部の 4 / 5 地点を超え、5 / 5 地点までの間

【0065】

(2) 水温 10 における発泡量の評価

水溜り W の水温を 10 とし、上記 (1) 水温 25 における発泡量の評価と同様に発泡量の評価を行った。

【0066】

10

20

30

40

【表 1】

表1

(配合量:g)

成分名		参考 実施例 1	参考 実施例 2	参考 実施例 3	参考 実施例 4	参考 実施例 5	参考 実施例 6	参考 実施例 7	参考 実施例 8	参考 実施例 9
有機酸の種類	粒子径(μm)	クエン酸								
有機酸	>600	0.8	0.8	—	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	300-600	24.8	24.8	—	55.8	55.8	55.8	55.8	55.8	55.8
	150-300	44.0	44.0	8.0	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5
	<150	10.4	10.4	72.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
炭酸ナトリウム	平均 60-90	31.0	31.0	31.0	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5
炭酸水素ナトリウム	平均 70-130	31.0	31.0	31.0	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5
ラウリル硫酸ナトリウム	—	2.7	2.7	2.7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
直鎖アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム	—	0.5	—	—	—	—	—	0.5	0.3	0.3
α-オレフィンスルホン酸 ナトリウム	—	—	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—
脂肪酸アミド アルキルベタイン	—	—	—	—	—	0.5	—	—	0.3	—
脂肪酸メチル エタノールアミド	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	0.3
ポリアクリル酸ナトリウム	—	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—
ヒドロキシプロピル メチルセルロース	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジクロロイソシアヌル酸 ナトリウム	—	9.0	9.0	9.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合計		154.7	154.7	154.7	173.0	173.0	173.0	173.0	173.1	173.1
有機酸／ (炭酸ナトリウム＋炭酸水素ナトリウム)		1.29	1.29	1.29	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
炭酸ナトリウム／ (炭酸ナトリウム＋炭酸水素ナトリウム)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
有機酸粒度 150μm未満 配合割合(質量%)		13.0%	13.0%	90.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
有機酸粒度 150μm～300μm 配合割合(質量%)		55.0%	55.0%	10.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%
泡立ち (水温25℃)		4	4	5	5	5	5	5	5	5
泡立ち (水温10℃)		4	4	4	5	4	5	5	5	5

10

20

30

【 0 0 6 7 】

【表 2】

表2

(配合量:g)

成分名		参考 実施例 10	参考 実施例 11	参考 実施例 12	参考 実施例 13	参考 実施例 14	参考 実施例 15	参考 実施例 16	参考 実施例 17	参考 実施例 18
有機酸の種類	粒子径(μm)	クエン酸								
有機酸	>600	-	-	-	-	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	300-600	-	-	-	-	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
	150-300	67.5	67.5	67.5	67.5	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1
	<150	22.5	22.5	22.5	22.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
炭酸ナトリウム	平均 60-90	34.5	34.5	34.5	34.5	14.8	14.8	24.8	34.8	44.8
炭酸水素ナトリウム	平均 70-130	34.5	34.5	34.5	34.5	44.8	44.8	34.8	24.8	14.8
ラウリル硫酸ナトリウム	-	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	3.0	3.0	3.0
直鎖アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
α-オレフィンスルホン酸 ナトリウム	-	-	-	0.5	-	0.5	-	0.5	0.5	0.5
脂肪酸アミド アルキルベタイン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
脂肪酸メチル エタノールアミド	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
ポリアクリル酸ナトリウム	-	0.5	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5
ヒドロキシプロピル メチルセルロース	-	-	0.5	-	-	-	0.5	-	-	-
ジクロロイソシアヌル酸 ナトリウム	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合計		173.0	173.0	173.0	173.0	159.7	159.7	159.7	159.7	159.7
有機酸/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)		1.30	1.30	1.30	1.30	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
炭酸ナトリウム/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.25	0.25	0.42	0.58	0.75
有機酸粒度 150μm未満 配合割合(質量%)		25.0%	25.0%	25.0%	25.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
有機酸粒度 150μm~300μm 配合割合(質量%)		75.0%	75.0%	75.0%	75.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%
泡立ち (水温25℃)		4	5	5	5	4	5	5	5	4
泡立ち (水温10℃)		4	5	5	5	4	4	4	4	4

10

20

30

【 0 0 6 8 】

【表 3】

表3

(配合量:g)

成分名		参考 実施例 19	参考 実施例 20	参考 実施例 21	参考 実施例 22	参考 比較例 1	参考 比較例 2	参考 比較例 3	参考 比較例 4	参考 比較例 5	参考 比較例 6
有機酸の種類	粒子径(μm)	クエン酸				クエン酸				リンゴ酸	
有機酸	>600	0.9	-	2.4	2.5	1.7	1.7	1.3	2.6	1.3	-
	300-600	33.6	13.8	73.9	77.5	53.4	53.4	40.9	81.8	40.9	-
	150-300	49.9	69.7	41.7	43.8	30.1	30.1	23.1	46.2	23.1	49.5
	<150	1.7	2.6	1.2	1.3	0.9	0.9	0.7	1.3	0.7	16.5
炭酸ナトリウム	平均 60-90	34.8	34.8	34.8	29.2	-	59.6	34.5	25.7	34.5	34.5
炭酸水素ナトリウム	平均 70-130	24.8	24.8	24.8	20.8	59.6	-	34.5	18.3	34.5	34.5
ラウリル硫酸ナトリウム	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
直鎖アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
α-オレフィンスルホン酸 ナトリウム	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
脂肪酸アミド アルキルベタイン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
脂肪酸メチル エタノールアミド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリアクリル酸ナトリウム	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヒドロキシプロピル メチルセルロース	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ジクロロイソシアヌル酸 ナトリウム	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合計		159.7	159.7	192.8	189.0	159.7	159.7	149.0	190.0	149.0	149.0
有機酸/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)		1.44	1.44	2.00	2.50	1.44	1.44	0.96	3.00	0.96	0.96
炭酸ナトリウム/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)		0.58	0.58	0.58	0.58	0.00	1.00	0.50	0.58	0.50	0.50
有機酸粒度 150μm未満 配合割合(質量%)		2.0%	3.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	25.0%
有機酸粒度 150μm~300μm 配合割合(質量%)		58.0%	81.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	75.0%
泡立ち (水温25℃)		5	5	5	4	3	3	5	3	3	3
泡立ち (水温10℃)		4	4	4	4	3	3	2	3	2	2

【0069】

表1～3の結果より、参考実施例1～22は発泡量が多く、しかも水温10℃の水に投入した場合も発泡量に大きな変化はなく、水温の変化に影響を受けることなく安定して発泡量を増大できることがわかった。

【0070】

(試験例2)

(実施例1～4、比較例1)

表4に示す処方に従い各成分を均一に混合し、固形洗浄剤を作製した。クエン酸は参考実施例17と同じものを使用した。

各固形洗浄剤について、以下の試験方法に従い、泡立ちの評価、泡持続の評価、泡密度の測定を行った。結果を表4に示す。

【0071】

<試験方法>

1. 泡立ちの評価

試験例1の発泡量の評価((1)水温25℃における発泡量の評価、(2)水温10℃

10

20

30

40

50

における発泡量の評価)と同様に評価を行った。

【0072】

2. 泡量保持時間の評価

洋式の水洗トイレ便器を模した樹脂製容器内のボウル部に水を1800mL溜めて水温を10とした。

水面以上の空間において、体積が2Lとなる高さに線を引き、表4に示す各固形洗浄剤を水溜まりに投入した際に発生する泡が線の高さ未満となるまでにかかった時間を測定した。

【0073】

3. 泡密度の評価

500mLのビーカーに50gの水を入れ水温を10とした。表4に示す各固形洗浄剤を使用量の36分の1量だけ投入し、発生した泡を2.5cm³掬い取り、重量を測定した。得られた重量から泡密度を算出した。

【0074】

【表4】

表4 (配合量:g)

成分名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
クエン酸	86.1	86.1	35	86.1	86.1
炭酸水素ナトリウム	24.8	24.8	62	24.8	24.8
炭酸ナトリウム	34.8	34.8	—	34.8	34.8
α-オレフィンスルホン酸ナトリウム	1	3	3	0.5	—
ラウリル硫酸ナトリウム	3	3	0.5	3	3
ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム	10	10	9.5	10	10
合計	159.7	161.7	110	159.2	158.7
有機酸/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)	1.44	1.44	0.56	1.44	1.44
炭酸ナトリウム/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)	0.58	0.58	0	0.58	0.58
界面活性剤/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)	0.067	0.101	0.056	0.059	0.050
α-オレフィンスルホン酸ナトリウム/ (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム)	0.017	0.05	0.048	0.008	—
α-オレフィンスルホン酸ナトリウム/ 他の界面活性剤	0.3	1	6	0.2	0
泡立ち(水温25℃)	5	5	4	5	4
泡立ち(水温10℃)	5	5	3	3	2
泡の保持時間 10℃	11分	14分	12分	8分	<1分
泡密度(g/cm ³)(水温25℃)	0.116	0.056	0.08	0.04	0.136
泡密度(g/cm ³)(水温10℃)	0.104	0.08	0.12	0.052	0.168
ガス発生総量(L)	15.25	15.25	18.05	15.25	15.25
製剤使用時の発生泡量(L)	6	6	2.5	3	1.5
水1Lに対する発泡剤量(g)	33.1 (3.3w/v%)	33.1 (3.3w/v%)	34.4 (3.4w/v%)	33.1 (3.3w/v%)	33.1 (3.3w/v%)
水1Lに対する α-オレフィンスルホン酸ナトリウム量(g)	0.56 (0.06w/v%)	1.67 (0.17w/v%)	1.67 (0.17w/v%)	0.28 (0.03w/v%)	0

【0075】

表4の結果より、α-オレフィンスルホン酸ナトリウムを配合している実施例1～4は低

水温時においても泡の保持時間が長くなる傾向があり、特に実施例１～３から、水に対して０．０５ｗ／ｖ％となるように配合することで、低水温時においても１０分以上も泡が保持されることがわかった。これにより、 α -オレインスルホン酸ナトリウムの配合によって、トイレボウル内の洗浄面に一定量以上の泡を保持することができ、泡の保持時間が顕著に向上することがわかった。

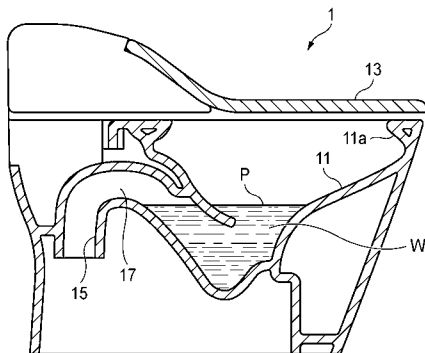
【符号の説明】

【００７６】

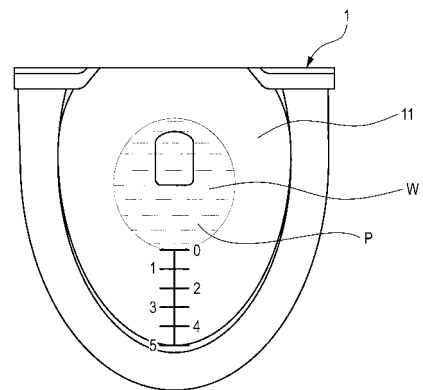
- １ 便器
- １１ ボウル部
- １１ａ 縁裏
- １３ 便座
- １５ 下水管
- １７ トラップ部
- Ｗ 水溜り
- Ｐ 喫水面

10

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者 東藤 悠一郎

兵庫県赤穂市坂越 3 2 1 8 - 1 2 アース製薬株式会社研究所内

F ターム(参考) 3B201 AA46 AB51 BB95 BB96

4H003 AB15 AB27 BA01 DA06 DA08 DA13 EA16 EB08 EB20 ED02

FA17 FA20