

(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2005-200660
(P2005-200660A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl.⁷

C 1 1 D 11/00
C 1 1 D 1/00
C 1 1 D 3/08
C 1 1 D 3/10
C 1 1 D 3/12

F I

C 1 1 D 11/00
C 1 1 D 1/00
C 1 1 D 3/08
C 1 1 D 3/10
C 1 1 D 3/12

テーマコード(参考)

4H003

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-42841(P2005-42841)
(22) 出願日 平成17年2月18日(2005.2.18)
(62) 分割の表示 特願平7-530281の分割
原出願日 平成7年4月18日(1995.4.18)
(31) 優先権主張番号 08/246,521
(32) 優先日 平成6年5月20日(1994.5.20)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590005058
ザ プロクター アンド ギャンブル カ
ンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
ル プラザ (番地なし)
(74) 代理人 100075812
弁理士 吉武 賢次
(74) 代理人 100091487
弁理士 中村 行孝
(74) 代理人 100094640
弁理士 紺野 昭男
(74) 代理人 100107342
弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

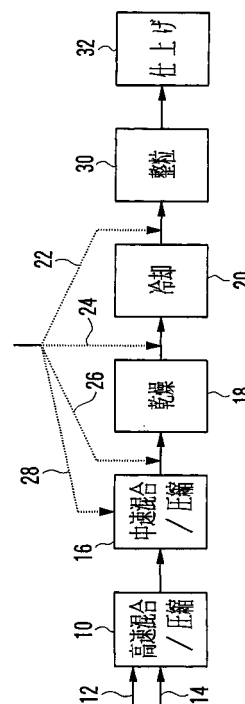
(54) 【発明の名称】 出発洗剤成分からの高密度洗剤組成物の製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】密度が少なくとも650g/リットルである高密度凝集物の製造法を提供する。

【解決手段】(a) 洗剤用界面活性剤ペーストと乾燥した出発洗剤成分とを高速ミキサー/圧縮装置(densifier)中で混合して洗剤凝集物を得て、界面活性剤ペースト対乾燥した洗剤材料との割合が約1:10~約10:1となるようにして、(b) 中速ミキサー/圧縮装置中で洗剤凝集物を混合して、洗剤凝集物を更に圧縮および凝集させ、(c) この洗剤凝集物を乾燥して高密度洗剤組成物を形成させる。中速ミキサー/圧縮装置の後にコーティング剤を加えるなどの1以上の追加の加工段階を含み、凝集を促進しつつ制御することができる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高密度洗剤組成物の連続的製造法であって、

(a)洗剤用界面活性剤ペーストと乾燥した出発洗剤材料とを高速ミキサー / 圧縮装置中で混合して洗剤凝集物を得て (但し、前記界面活性剤ペースト対前記の乾燥した洗剤材料の比率は 1 : 10 ~ 10 : 1 である)、

(b)前記洗剤凝集物を中速ミキサー / 圧縮装置中で混合して前記洗剤凝集物を更に高密度化しかつ凝集させ、さらに

(c)前記洗剤凝集物を乾燥して、前記高密度洗剤組成物を形成するようにする工程を含むことを特徴とする、方法。

10

【請求項 2】

前記の乾燥した出発材料が、アルミノケイ酸塩、結晶性層状ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物によって特徴付けられる群から選択されるビルダーを特徴とする、請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 3】

前記洗剤組成物の密度が少なくとも 650 g / リットルである、請求の範囲第 1 ~ 2 項に記載の方法。

【請求項 4】

前記の中速ミキサー / 圧縮装置の後にコーティング剤を加える段階をさらに含み、但し前記コーティング剤がアルミノケイ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、およびそれらの混合物を特徴とする群から選択される、請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記の洗剤凝集物を冷却する段階をさらに含む、請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記の洗剤凝集物の前記高速ミキサー / 圧縮装置中での平均滞留時間が 2 秒 ~ 45 秒の範囲である、請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記の洗剤凝集物の前記中速ミキサー / 圧縮装置中での平均滞留時間が 0.5 分 ~ 15 分の範囲である、請求の範囲第 1 ~ 6 項のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

コーティング剤を前記の中速ミキサー / 圧縮装置に加える段階をさらに含む、請求の範囲第 1 ~ 7 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

コーティング剤を前記混合段階と前記乾燥段階との間に加える段階をさらに含む、請求の範囲第 1 ~ 8 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記界面活性剤ペースト対前記乾燥した洗剤材料の比率が 1 : 4 ~ 4 : 1 である、請求の範囲第 1 ~ 9 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【発明の分野】

【0001】

本発明は、総体的には高密度洗剤組成物の製造法に関する。更に詳細には、本発明は、界面活性剤ペーストおよび乾燥した出発洗剤材料を 2 個の順次に配置したミキサー / 圧縮装置 (densifier) 中に供給することによって、高密度洗剤凝集物を生成させる連続法に関する。この方法は、低投与量または「コンパクト」洗剤組成物として発売することができる自由流動性の高密度洗剤組成物を生成する。

【発明の背景】

【0002】

近年、「コンパクト」であり従って投与体積が少ない洗濯洗剤が洗剤産業界においてか

50

なり注目を集めてきている。これらのいわゆる低投与量洗剤の製造を促進するため、例えば密度が600g/リットル以上の高嵩密度の洗剤を製造するため、多くの試みがなされてきた。低投与量洗剤は、資源を保存しかつ消費者にとって一層好都合な小さな包装で販売することができるので、現在強く求められている。

【0003】

一般的には、洗剤顆粒または粉末を製造することができる2つの主要な型の方法がある。第一の型の方法は、噴霧乾燥塔で水性洗剤スラリーを噴霧乾燥して高多孔性の洗剤顆粒を生産することを含んでいる。第二の型の方法では、各種の洗剤成分を乾燥混合した後、これらをノニオン性またはアニオン性界面活性剤のような結合剤を用いて凝集する。いずれの方法でも、生成する洗剤顆粒の密度を決定する最も重要な要因は、各種の出発材料の密度、多孔度および表面積、およびそれらのそれぞれの化学的組成である。しかしながら、これらのパラメーターは、限定された範囲内ではしか変化させることができない。従って、実質的な嵩密度は、洗剤顆粒の高密度化を生じる追加の加工段階によってしか達成することができない。

10

【0004】

当該技術分野では、洗剤顆粒または粉末の密度を増加させる方法を提供するため多くの試みが行なわれてきた。塔後(post tower)処理による噴霧乾燥顆粒の高密度化が、特に注目されてきている。例えば、一つの試みは、トリポリリン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを含む噴霧乾燥したまたは造粒した洗剤粉末をMarumerizer(R)中で高密度化し、球状化する(spheronized)回分法がある。この装置は、実質的に垂直で滑らかな壁で囲まれたシリンダーの内部および基部に配置された実質的に水平なざらざらした回転可能なテーブルを含んでなる。しかしながら、この方法は本質的に回分法であるため、洗剤粉末の大規模生産には余り適さない。更に近年、「塔後(post-tower)」または噴霧乾燥した洗剤顆粒の密度を増加するための連続法を提供するため他の試みが行なわれてきた。典型的には、このような方法は、顆粒を微粉化しまたは粉碎する第一の装置と、微粉化した顆粒の密度を凝集によって増加する第二の装置とを必要とする。これらの方法は、「塔後」または噴霧乾燥した顆粒を処理または高密度化することによってしか所望な密度増加を達成することができない。

20

【0005】

しかしながら、上記の方法はいずれも、主として噴霧乾燥した顆粒の高密度化或いは加工に関するものである。現在では、洗剤顆粒の生産において噴霧乾燥法を施す材料の相対量および種類は、限定されてしまっている。例えば、低投与量洗剤の生産を容易にする特徴である生成する洗剤組成物での界面活性剤の濃度を高くすることは困難であった。従って、従来の噴霧乾燥法によって制限を加えられることなく洗剤組成物を生産することができる方法を有することが望ましい。このため、当該技術分野では、洗剤組成物の凝集を伴う方法も多数開示されている。例えば、ゼオライトおよび/または層状ケイ酸塩をミキサー中で混合して自由流動凝集物を形成することによって洗剤ビルダーを凝集させることが試みられてきた。このような試みは、その方法を用いて洗剤凝集物を生産することができるが、ペースト、液体および乾燥材料の形態の出発洗剤材料を効果的に凝集させて、高密度のさらさらした自由流動性洗剤凝集物とすることができる機構は提供されていない。

30

40

【0006】

従って、当該技術分野では、出発洗剤成分から直接高密度洗剤組成物を連続的に生産する方法を得る必要がある。また、低投与量または圧縮した洗剤の大規模生産を容易にする一層効率的かつ経済的な方法も求められている。

【背景技術】

【0007】

下記の文献は、噴霧乾燥した顆粒の高密度化に関するものである。Appelら、米国特許第5,133,924号明細書(Lever); Bortolottiら、米国特許第5,160,657号明細書(Lever); Johnsonら、英国特許第1,517,713号明細書(Unilever); およびCurtis、欧州特許出願第451,894号明細書。下記の文献は、凝集による洗剤の

50

生産に関するものである。Beerseら、米国特許第5,108,646号明細書(Procter & Gamble); Hollingsworthら、欧州特許出願第351,937号明細書(Unilever); およびSwatlingら、米国特許第5,205,958号明細書。

【発明の概要】

【0008】

本発明は、出発洗剤成分から直接高密度洗剤組成物を連続的に生産する方法により当該技術分野における上記要望に適うものである。従って、この方法によって、噴霧乾燥法および比較的高い操作温度などいずれも製造コストを増加させる不必要な工程パラメータなしで所望の高密度洗剤組成物を得ることができる。本明細書で用いられる「凝集物」という用語は、典型的には形成された凝集物より平均粒度が小さい一層多孔性の上記洗剤成分(粒子)を凝集させることによって形成される粒子を表す。本明細書で用いられる総ての百分率および比率は、特に断らない限り(無水状態での)重量百分率として表される。総ての文献の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。本明細書に示される総ての粘度は、70 (±5) および約10~100秒⁻¹の剪断速度で測定される。

10

【0009】

本発明の一態様によれば、さらさらした(crisp)自由粒度性的高密度洗剤組成物の製造法が提供される。この方法は、(a)洗剤用界面活性剤ペーストと乾燥した出発洗剤成分とを高速ミキサー/圧縮装置(densifier)中で混合して洗剤凝集物を得て、ここで界面活性剤ペースト対乾燥した洗剤材料との割合が約1:10~約10:1となるようにして、(b)中速ミキサー/圧縮装置中で洗剤凝集物を混合して、洗剤凝集物を更に圧縮および凝集させ、(c)洗剤凝集物を乾燥して高密度洗剤組成物を形成させる段階を含んでいる。

20

【0010】

一態様では、乾燥した出発材料は、アルミノケイ酸塩、結晶性層状ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されたビルダーを含んでなる。もう一つの態様では、凝集物を加工して、洗剤組成物の密度が少なくとも650g/リットルとなるようにすることを含んでいる。好ましい態様では、この方法は、更に中速ミキサー/圧縮装置の後(例えば、中速ミキサー/圧縮装置と乾燥装置との間、中速ミキサー/圧縮装置中または中速ミキサー/圧縮装置と乾燥装置との間)にコーティング剤を添加する段階であって、コーティング剤がアルミノケイ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩およびそれらの混合物からなる群から選択される段階も含んでいる。

30

【0011】

他の態様としては、更に洗剤凝集物の冷却、高速ミキサー/圧縮装置での洗剤凝集物の平均滞在時間を約2秒~約45秒の範囲に保持しおよび/または中速ミキサー/圧縮装置での洗剤凝集物の平均滞在時間を約0.5分~約15分の範囲に保持することが挙げられる。場合によっては、この方法は、高速ミキサー/圧縮装置にもう一つの結合剤(バインダー)材料を連続的に噴霧する段階を含むことができる。この結合剤は、水、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、クエン酸、およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0012】

本発明の他の態様では、界面活性剤ペースト対乾燥した洗剤材料の割合は約1:4~約4:1であり、界面活性剤ペーストの粘度は約5,000cps~約100,000cpsであり、界面活性剤ペーストは、水と、アニオン性、ノニオン性、双性イオン性、両性およびカチオン性界面活性剤およびそれらの混合物とを含んでいる。本発明の方法の任意の態様は、高速および中速ミキサー/圧縮装置が全体として約5×10¹⁰エルグ/kg~約2×10¹²エルグ/kgのエネルギーを約3×10⁸エルグ/kg・秒~約3×10⁹エルグ/kg・秒の割合で与えることを意図している。

40

【0013】

本発明の他の態様は、中速ミキサー/圧縮装置にコーティング剤を添加する段階および/または混合段階と乾燥段階との間のコーティング剤を添加する段階に関する。

【0014】

50

本発明の特に好ましい態様では、この方法は、(a) 洗剤用界面活性剤ペーストと、アルミノケイ酸塩、結晶性の層状ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるビルダーを含んでなる乾燥した出発洗剤材料とを高速ミキサー/圧縮装置中で混合して洗剤凝集物を得て(但し界面活性剤ペースト対乾燥した洗剤材料との比率は約1:10~約10:1である)、(b) 中速ミキサー/圧縮装置中で洗剤凝集物を混合して、洗剤凝集物を更に高密度化および凝集させ、(c) 洗剤凝集物を乾燥し、(d) コーティング剤を添加して、密度が少なくとも650g/リットルの高密度洗剤組成物を得て、但しコーティング剤はアルミノケイ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される段階を含んでなる。本発明は、本発明の方法およびその各種の態様によって作成される高密度洗剤組成物も提供する。

10

【0015】

従って、本発明の目的は、出発洗剤成分から直接高密度洗剤組成物を連続的に生産する方法を提供することである。また、本発明の目的は、噴霧乾燥法またはそれから生産される顆粒の使用および操作温度などの不必要な工程パラメーターによって制限されない方法を提供することによって、低投与量または圧縮洗剤の大規模生産を一層経済的かつ効率的にすることである。本発明のこれらおよび他の目的、特徴、付随する利点は、下記の図面、好ましい態様の詳細な説明および添付の請求の範囲を読むことにより当業者には明らかになるであろう。

【好ましい態様の詳細な説明】

【0016】

本発明の方法は、従来の「塔後」洗剤顆粒ではなく出発洗剤成分から直接に低投与量洗剤凝集物を生産するのに用いられる。「塔後」洗剤顆粒とは、従来の噴霧乾燥塔または同様な装置を通して加工された洗剤顆粒を意味する。本発明の方法は、典型的には塔または煙突を通して大気中へ汚染物質を放出するは噴霧乾燥法などの使用は除かれている点において、環境に配慮したやり方で低投与量洗剤の製造を行なうことができる。本発明のこの特徴は、大気中への汚染物質の放出に特に敏感な地域では極めて望ましい。

20

【0017】

方法

本発明の方法およびその様々な態様を例示する工程図である第1図について説明する。この方法の第一段階では、本発明は、界面活性剤ペースト流12および乾燥した出発洗剤材料流14を含む出発洗剤成分の数本の流れを高速ミキサー/圧縮装置10中で連続的に混合することを伴う。界面活性剤ペースト12は、水性ペーストの形態で洗剤用界面活性剤を約25%~約65%、好ましくは約35%~約55%、最も好ましくは約38%~約44%含んでなるのが好ましい。乾燥した洗剤材料14は、アルミノケイ酸塩またはゼオライトビルダーを約20%~約50%、好ましくは約25%~約45%、最も好ましくは約30%~約40%、および炭酸ナトリウムを約10%~約40%、好ましくは約15%~約30%、最も好ましくは約15%~約25%含んでなるのが好ましい。追加の出発洗剤成分は、その幾つかについては後で説明するが、発明の範囲から離反することなく高速ミキサー/圧縮装置10中で混合することができることを理解すべきである。

30

【0018】

しかしながら、意外なことには、界面活性剤ペースト12および乾燥した出発洗剤材料14を本明細書記載の比率範囲内で連続的に混合することにより、所望の自由流動性のさらさらした高密度洗剤組成物が生産されるようになることを見いだした。界面活性剤ペースト12体乾燥した出発洗剤材料14の比率は、好ましくは約1:10~約10:1であり、更に好ましくは約1:4~約4:1であり、最も好ましくは約2:1~約2:3である。

40

【0019】

第一の加工段階は、好ましくはLodige CB ミキサーまたは同種類のミキサーである高速ミキサー/圧縮装置10で、本明細書に記載の工程パラメーターの下で良好に完結することができることを見いだした。これらの種類のミキサーは、本質的には、中心に配設され

50

た回転軸を有し、この軸の回りに数個の鋤形の羽根が取り付けられている水平式の中空静止シリンダーからなっている。軸は、約100rpm～約2500rpmの速度で回転するのが好ましく、更に好ましくは約300rpm～約1600rpmの速度で回転する。洗剤成分の高速ミキサー/圧縮装置10での平均滞留時間は、好ましくは約2秒～約45秒の範囲であり、最も好ましくは約5秒～約15秒である。

【0020】

高速ミキサー/圧縮装置10中で形成された生成する洗剤凝集物を、次に低速または中速ミキサー/圧縮装置16に供給し、その間に更に凝集および高密度化を行なう。本発明の方法で用いられるこの特定の中速ミキサー/圧縮装置16としては、液体分布および凝集装置を含み、これら両手法を同時に行なうことができるものが挙げられる。中速ミキサー/圧縮装置16は、例えばLodige KM (Ploughshare) ミキサー、Draise (R)K-T 160 ミキサー、または同種類のミキサーとするのが好ましい。中速ミキサー/圧縮装置16での滞留時間は、好ましくは約0.5分～約15分であり、最も好ましくは滞留時間は約1～約10分間である。液体分布は、通常は回転軸より小型のカッターによって行ない、これは約3600rpmで作動する。

10

【0021】

本発明の方法によれば、高速ミキサー/圧縮装置10および中速ミキサー/圧縮装置16が連動したものが、好ましくは所望な凝集物を形成するのに必要な量のエネルギーを与える。更に詳細には、中速ミキサー/圧縮装置は約 5×10^{10} エルグ/kg～約 2×10^{12} エルグ/kgのエネルギーを約 3×10^8 エルグ/kg・秒～約 3×10^9 エルグ/kg・秒の割合で与えて、自由流動性の高密度洗剤凝集物を形成する。エネルギー入力および入力の割合は、顆粒の入っているまたは入っていない中速ミキサー/圧縮装置に対する動力の読み、ミキサー/圧縮装置における顆粒の滞留時間、およびミキサー/圧縮装置における顆粒の質量から計算によって決定することができる。このような計算は、熟練した技術者の範囲内では明らかである。

20

【0022】

中速ミキサー/圧縮装置16から出てくる生成する洗剤凝集物の密度は、少なくとも650g/リットルであり、更に好ましくは約700g/リットル～約800g/リットルである。その後、洗剤凝集物を流動床乾燥機18または同様な装置で乾燥して、低投与量の圧縮した洗剤生成物としてこの時点で包装および販売の準備のできた高密度顆粒状洗剤組成物を得る。この組成物の生成する洗剤凝集物の粒子の細孔度は、好ましくは約5%～約20%の範囲であり、更に好ましくは約10%である。当業者であれば容易に理解されるように、低細孔度の洗剤凝集物は稠密なまたは低投与量の洗剤生成物を提供するのであり、このことに本発明の方法が主として向けられているのである。また、稠密なまたは高密度化した洗剤凝集物の属性は、相対的な粒度である。本発明の方法は、典型的には平均粒度が約400ミクロン～約700ミクロン、更に好ましくは約450ミクロン～約500ミクロンの凝集体を提供する。本明細書に用いられる「平均粒度」という用語は、個々の凝集物を指すものであり、個々の粒子または洗剤顆粒を表すものではない。上記の細孔度と粒度との組み合わせにより、密度の値が650g/リットル以上の凝集物が生じる。このような特徴は、低投与量の洗濯洗剤並びに食器洗浄組成物などの他の顆粒状組成物の生産に特に有用である。

30

40

【0023】

任意工程段階

本発明の方法の任意段階では、流動床乾燥機18から出てくる洗剤凝集物は、流動床冷却機20または当該技術分野で周知の同様な装置で凝集物を冷却することによって更にコンディショニングを行なう。もう一つの任意工程段階は、コーティング剤を添加して、本発明の方法の下記の部位、すなわち(1)コーティング剤の流れ22(好ましい)によって示されるように流動床冷却機20の後にコーティング剤を直接添加することができる、(2)コーティング剤の流れ24によって示されるように流動床乾燥機18と流動床冷却機20との間にコーティング剤を加えることができる、(3)流れ26によって示されるように

50

流動床乾燥機 18 と中速ミキサー / 圧縮装置 16 との間にコーティング剤を加えることができる、および / または (4) 流れ 28 によって示されるように中速ミキサー / 圧縮装置 16 と流動床乾燥機 18 とにコーティング剤を直接添加することができる、部位の 1 カ所以上の洗剤組成物の流動性を改良しおよび / または過剰凝集 (over agglomeration) を最小限することを含んでいる。コーティング剤は、第 1 図に示されるように、流れ 22、24、26 および 28 のいずれの 1 個または組み合わせで添加することもできることを理解すべきである。コーティング剤流 22 は、本発明の方法において最も好ましい。コーティング剤は、好ましくはアルミノケイ酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される。コーティング剤は、使用の際に洗剤を容易に取り出すことができる点で消費者に望まれる生成する洗剤組成物の自由流動性を大きくするだけでなく、特に中速ミキサー / 圧縮装置 16 に直接添加するとき過剰凝集を防止しまたは最小限にすることによって凝集を調節するのも役立つ。当業者であれば知悉しているように、過剰凝集は、最終洗剤生成物の流動特性および美的特性を極めて望ましくないものとするところがある。

【0024】

場合によっては、本発明の方法は、ミキサー圧縮装置 10 および 16 の一方または両方で追加の結合剤を噴霧する段階を含んでなることができる。結合剤は、洗剤成分に「結合」または「増粘」剤を提供することによって凝集を増進する目的で添加される。結合剤は、好ましくは水、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、クエン酸、およびそれらの混合物からなる群から選択される。本明細書に示したものを包含する他の好適な結合剤材料は、Beerse から、米国特許第 5,108,646 号明細書 (Procter & Gamble Co.) に記載されており、上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

【0025】

本発明の方法によって意図される他の任意の段階としては、完成した洗剤生成物の所望な粒度に対して選択された従来のスクリーンに限定されない様々な形態を採ることができる整粒装置 30 における過剰粒度の洗剤凝集物のスクリーニングが挙げられる。他の任意段階としては、凝集物を更に乾燥することによる洗剤凝集物のコンディショニングが挙げられる。

【0026】

本発明の方法のもう一つの任意段階は、第 1 図に仕上げ段階 32 として一纏めに示されている他の従来の洗剤成分の噴霧および / または混合などの各種工程による生成する洗剤凝集物の仕上げを伴う。例えば、この仕上げ段階は、完成した凝集物に香料、増白剤および酵素を噴霧して更に完全な洗剤組成物を提供することを包含する。このような技法および成分は、当該技術分野で周知である。

【0027】

洗剤用界面活性剤ペースト

本発明の方法に用いられる洗剤用界面活性剤ペーストは、好ましくは水性の粘稠なペーストの形態であるが、本発明により様々な形態が考えられる。このいわゆる粘稠な界面活性剤ペーストは、粘度が約 5,000 cps ~ 約 100,000 cps であり、更に好ましくは約 10,000 cps ~ 約 80,000 cps であり、少なくとも約 10% の水、更に好ましくは少なくとも約 20% の水を含む。この粘度は、70 および約 10 ~ 100 秒⁻¹ の剪断速度で測定される。更に、この界面活性剤ペーストを用いる場合には、上記の量の洗剤用界面活性剤と残りの水および他の従来の洗剤成分を含んでなるのが好ましい。

【0028】

界面活性剤自身は、粘稠な界面活性剤ペースト中では、アニオン性、ノニオン性、双性イオン性、両性、およびカチオン性の種類、およびそれらの適合する混合物から選択するのが好ましい。本発明で用いられる洗剤用界面活性剤は、1972年5月23日発行の Norris の米国特許第 3,664,961 号明細書および 1975年12月30日発行の Laug 50

hlinらの米国特許第3,919,678号明細書に記載されており、上記特許明細書の内容はいずれも、その開示の一部として本明細書に引用される。また、有用なカチオン性界面活性剤としては、1980年9月16日発行のCockrellの米国特許第4,222,905号明細書、および1980年12月16日発行のMurphyの米国特許第4,239,659号明細書に記載されており、上記特許明細書の内容はいずれも、その開示の一部として本明細書に引用される。これらの界面活性剤の内、アニオン性およびノニオン性界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤が最も好ましい。

【0029】

界面活性剤ペーストに用いられる好ましいアニオン性界面活性剤の非制限的例としては、従来の $C_{11} \sim C_{18}$ アルキルベンゼンスルホン酸塩(「LAS」)、第一、分岐鎖およびランダムな $C_{10} \sim C_{20}$ アルキル硫酸塩(「AS」)、式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ および $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ (式中、 x および $(y+1)$ は少なくとも約7、好ましくは少なくとも約9の整数であり、 M は水和性カチオン、特にナトリウムである)を有する第二(2,3)アルキル硫酸塩、オレイル硫酸塩のような不飽和硫酸塩、および $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシ硫酸塩(「AExS」、特にEO1~7のエトキシ硫酸塩)が挙げられる。

10

【0030】

場合によっては、本発明のペーストに有用な他の典型的な界面活性剤としては、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシカルボン酸塩(特にEO1~5のエトキシカルボン酸塩)、 $C_{10} \sim C_{18}$ グリセロールエーテル、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルポリグリコシドおよびそれらの相当する硫酸化ポリグリコシド、および $C_{12} \sim C_{18}$ -スルホン化脂肪酸エステルが挙げられる。所望ならば、従来のノニオン性および両性界面活性剤、例えばいわゆる狭ピークを有するアルキルエトキシレートなどの $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルエトキシレート(「AE」)および $C_6 \sim C_{12}$ アルキルフェノールアルコキシレート(特に、エトキシレートおよび混合エトキシ/プロポキシ)、 $C_{12} \sim C_{18}$ ベタイン、およびスルホベタイン(「スルタイン」)、 $C_{10} \sim C_{18}$ アミノキシドなどを、総ての組成物に包含させることもできる。 $C_{10} \sim C_{18}$ N-アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミドを用いることもできる。典型的な例としては、 $C_{12} \sim C_{18}$ N-メチルグルカミドが挙げられる。WO9,206,154号明細書を参照されたい。他の糖由来の界面活性剤としては、 $C_{10} \sim C_{18}$ N-(3-メトキシプロピル)グルカミドのようなN-アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。N-プロピル~N-ヘキシル $C_{12} \sim C_{18}$ N-グルカミドは、低起泡性のものに用いることができる。 $C_{10} \sim C_{20}$ の従来の石鹼を用いることもできる。高起泡性が所望であれば、分岐鎖状の $C_{10} \sim C_{16}$ 石鹼を用いることができる。アニオン性およびノニオン性界面活性剤の混合物は、特に有用である。他の従来の有用な界面活性剤は、標準的な教科書に記載されている。

20

30

【0031】

乾燥した洗剤材料

本発明の方法の乾燥した出発洗剤材料は、好ましくはアルミノケイ酸塩イオン交換材料および炭酸ナトリウムとして表される洗剤用アルミノケイ酸塩ビルダーを含んでなる。本明細書で洗剤ビルダーとして用いられるアルミノケイ酸塩イオン交換材料は、高カルシウムイオン交換容量および高交換速度を両方共有するのが好ましい。理論によって制限しようとするものではないが、このような高カルシウムイオン交換速度および容量は、アルミノケイ酸塩イオン交換材料を製造する方法から生じる数個の相互関連した因子の関数である。この点に関して、本明細書で用いられるアルミノケイ酸塩イオン交換材料は、好ましくはCorkillら、米国特許第4,605,509号明細書(Procter & Gamble)に従って製造され、上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

40

【0032】

本発明のアルミノケイ酸塩のカリウムおよび水素型はナトリウム型によって提供されるほど高い交換速度および容量を示さないので、アルミノケイ酸塩イオン交換材料は「ナトリウム」型であるのが好ましい。また、アルミノケイ酸塩イオン交換材料は、過剰乾燥した形態であって、本明細書に記載のさらさらした洗剤凝集物の製造が容易になるようにな

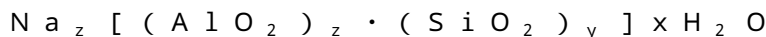
50

っているのが好ましい。本明細書で用いられるアルミノケイ酸塩イオン交換材料は、洗剤用ビルダーとしてのそれらの有効性を最適にする粒径を有するのが好ましい。本明細書で用いられる「粒径」という用語は、顕微鏡測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) のような従来の分析法によって測定される背負いてのアルミノケイ酸塩イオン交換材料の平均粒径を表す。アルミノケイ酸塩の好ましい粒径は、約 0.1 ミクロン ~ 約 10 ミクロン、更に好ましくは約 0.5 ミクロン ~ 約 9 ミクロンである。最も好ましくは、粒径は約 1 ミクロン ~ 約 8 ミクロンである。

【0033】

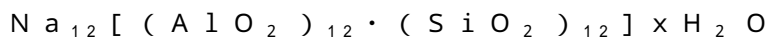
好ましくは、アルミノケイ酸塩イオン交換材料は、下記の式を有する。

【0034】



(式中、z および y は少なくとも 6 の整数であり、z 対 y のモル比は約 1 ~ 約 5 であり、x は約 10 ~ 約 264 である。) 更に好ましくは、アルミノケイ酸塩は、下記の式を有する。

【0035】



(式中、x は約 20 ~ 約 30 であり、好ましくは約 27 である。) これらの好ましいアルミノケイ酸塩は、例えば Zeolite A、Zeolite B および Zeolite X の名称で市販されている。或いは、本明細書で用いるのに好適な天然に存在するまたは合成により誘導されるアルミノケイ酸塩イオン交換材料は、Krummel ら、米国特許第 3,985,669 号明細書に記載の方法で製造することができ、上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

【0036】

本明細書で用いられるアルミノケイ酸塩は、そのイオン交換容量が無水状態で計算した CaCO_3 硬度 / g の少なくとも約 200 mg 当量であり、かつ好ましくは CaCO_3 硬度 / g の約 300 ~ 352 mg 当量の範囲であることも特徴とする。また、本発明のアルミノケイ酸塩イオン交換材料は、そのカルシウムイオン交換速度が少なくとも約 2 グレイン Ca^{++} / ガロン / 分 / - g / ガロンであり、更に好ましくは約 2 グレイン Ca^{++} / ガロン / 分 / - g / ガロン ~ 約 6 グレイン Ca^{++} / ガロン / 分 / - g / ガロンの範囲であることも特徴とする。

【0037】

補助洗剤成分

本発明の方法における乾燥した出発洗剤材料としては、追加の洗剤成分を挙げる事ができ、および / または任意の数の追加成分を本発明の方法の続いて起こる段階中に洗剤組成物に配合することができる。これらの補助成分としては、他の洗浄力ビルダー、漂白剤、漂白活性剤、起泡増進剤または起泡抑制剤、防曇剤および腐蝕防止剤、汚れ懸濁剤、汚れ放出剤、殺菌剤、pH 調節剤、非ビルダー性アルカリ度供給源、キレート化剤、スメクタイト粘土、酵素、酵素安定剤、および香料が挙げられる。1976年2月3日に Baskerville, Jr. らに発行された米国特許第 3,936,537 号明細書を参照されたい。上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

【0038】

他のビルダーは、一般的には各種の水溶性アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウムリン酸塩、ポリリン酸塩、ホスホン酸塩、ポリホスホン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、ポリヒドロキシスルホン酸塩、ポリ酢酸塩、カルボン酸塩、およびポリカルボン酸塩から選択することができる。これらのアルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。ここで用いるのに好ましいものは、リン酸塩、炭酸塩、 C_{10-18} 脂肪酸、ポリカルボン酸塩およびそれらの混合物である。更に好ましいものは、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸四ナトリウム、クエン酸塩、酒石酸モノ - およびジ - スクシネート、およびそれらの混合物である (下記を参照されたい)。

【0039】

10

20

30

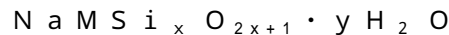
40

50

非晶質ケイ酸ナトリウムと比較して、結晶性の層状ケイ酸ナトリウムは、明らかに増加したカルシウムおよびマグネシウムイオン交換容量を示す。また、層状ケイ酸ナトリウムはカルシウムイオンよりもマグネシウムイオンを好み、実質的に総ての「硬度」を洗浄水から除去するのに必要な特徴である。これらの結晶性の層状ケイ酸ナトリウムは、一般的に非晶質ケイ酸塩並びに他のビルダーより高価である。従って、経済的に入手可能な洗濯洗剤を提供するには、用いられる結晶性の層状ケイ酸ナトリウムの割合を慎重に決定しなければならない。

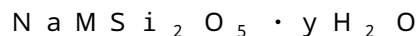
【0040】

本明細書で用いるのに好適な結晶性の層状ケイ酸ナトリウムは、好ましくは下記の式を有する



(式中、Mはナトリウムまたは水素であり、xは約1.9~約4であり、yは約0~約20である。)更に好ましくは、結晶性の層状ケイ酸ナトリウムは、下記の式を有する。

【0041】



(式中、Mはナトリウムまたは水素であり、yは約0~約20である。)これらおよび他の結晶性の層状ケイ酸ナトリウムは、Corkillら、米国特許第4,605,509号明細書に記載されており、上記特許明細書の内容は、前記においてその開示の一部として引用されたものである。

【0042】

無機リン酸塩ビルダーの具体例は、トリポリリン酸、ピロリン酸、重合度が約6~21のポリマー性メタリン酸、およびオルトリン酸ナトリウムおよびカリウムである。ポリホスホン酸塩ビルダーの例は、エチレンジホスホン酸のナトリウムおよびカリウム塩、エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸のナトリウムおよびカリウム塩、およびエタン-1,1,2-トリチルホスホン酸のナトリウムおよびカリウム塩である。他のリンビルダー化合物は、米国特許第3,159,581号、第3,213,030号、第3,422,021号、第3,422,137号、第3,400,176号および第3,400,148号明細書に開示されており、上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

【0043】

非リン系の無機ビルダーの例は、四ホウ酸塩十水和物およびSiO₂対アルカリ金属酸化物の重量比が約0.5~約4.0、好ましくは約1.0~約2.4のケイ酸塩である。本発明で有用な水溶性の非リン系有機ビルダーとしては、各種のアルカリ金属、アンモニウムおよび置換アンモニウムポリ酢酸塩、カルボン酸塩、ポリカルボン酸塩、およびポリヒドロキシスルホン酸塩が挙げられる。ポリ酢酸塩およびポリカルボン酸塩ビルダーの例は、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、オキシニコハク酸、メリット酸、ベンゼンポリカルボン酸、およびクエン酸のナトリウム、カリウムリチウム、アンモニウムおよび置換アンモニウム塩である。

【0044】

ポリマー性のポリカルボン酸塩ビルダーは、1967年3月7日に発行されたDiehlの米国特許第3,308,067号明細書に記載されており、上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。このような材料としては、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、アコニット酸、シトラコン酸およびメチレンマロン酸のような脂肪族カルボン酸のホモ-およびコポリマーの水溶性塩が挙げられる。これらの材料の幾つかは、以下に記載される水溶性のアニオン性ポリマーとして有用であるが、石鹼以外のアニオン性界面活性剤との緊密な混合物においてのみである。

【0045】

本明細書で用いられる他の好適なポリカルボン酸塩は、1979年3月13日にCrutchfieldらに発行された米国特許第4,144,226号明細書、および1979年3月27日にCrutchfieldらに発行された米国特許第4,246,495号明細書に記載のポリ

10

20

30

40

50

アセタールカルボン酸塩であり、上記の両特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。これらのポリアセタールカルボン酸塩は、グリオキシル酸のエステルと重合開始剤とを一緒に重合条件下におくことによって製造することができる。次に、生成するポリアセタールカルボン酸エステルを、化学的に安定な末端基に結合させてポリアセタールカルボン酸塩をアルカリ性溶液中での速やかな解重合に対して安定化させ、相当する塩に転換し、洗剤組成物に添加する。特に好ましいポリカルボン酸塩ビルダーは、1987年5月5日にBushらに発行された米国特許第4,663,071号明細書に記載の酒石酸モノスクシネートおよび酒石酸ジスクシネートの組み合わせを含んでなるエーテルカルボン酸塩ビルダー組成物であり、上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

10

【0046】

漂白剤および活性剤は、1983年11月1日発行のChungらの米国特許第4,412,934号明細書、および1984年11月20日発行のHartmanの米国特許第4,483,781号明細書に記載されており、これらの特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。キレート化剤も、Bushらの米国特許第4,663,071号明細書の第17欄、54行目～第18欄、68行目に記載されており、この特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。起泡改質剤も任意成分であり、1976年1月20日にBartolettaらに発行された米国特許第3,933,672号明細書、および1979年1月23日にGaultらに発行された第4,136,045号明細書に記載されており、これらの特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

20

【0047】

本明細書で用いるのに好適なスメクタイト粘土は、1988年8月9日発行のTucherらの米国特許第4,762,645号明細書の第6欄、3行目～第7欄、24行目に記載されており、この特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。本明細書で用いるのに好適な追加の洗浄力ビルダーは、Baskervilleの特許明細書の第13欄、54行目～第16欄、16行目、および1987年5月5日発行のBushの米国特許第4,663,071号明細書に列挙されており、これらの特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

【0048】

本発明の理解を更に容易にするため、下記の実施例について説明するが、これらは単なる例示のためのものであり、範囲を制限することを意図するものではない。

30

【0049】

実施例 I

この実施例では、自由流動性のさらさらした高密度洗剤組成物を生産する本発明の方法を説明する。各種の洗剤出発成分の2本の供給流を連続的に2800kg/時の割合でLodige CB-30ミキサー/圧縮装置に連続的に供給し、これらの一方は界面活性剤と水とを含む界面活性剤ペーストを含んでなり、他方の流れはアルミノケイ酸塩および炭酸ナトリウムを含む乾燥した出発洗剤材料を含んでいる。Lodige CB-30ミキサー/圧縮装置の軸の回転速度は約1400rpmであり、平均滞留時間は約10秒間である。Lodige CB-30ミキサー/圧縮装置からの内容物をLodige KM 600ミキサー/圧縮装置に連続的に供給して、約6分の平均滞留時間中に更に凝集を行なう。次に、生成する洗剤凝集物を、流動床乾燥機および次に流動床冷却機に供給し、平均滞留時間はそれぞれ約10分および15分である。コーティング剤であるアルミノケイ酸塩を中速ミキサー/圧縮装置16の下手のほぼ中ほどに供給して、過剰凝集を制御しかつ防止する。次いで、洗剤凝集物を従来の整粒装置で整粒して、均一な粒度分布を生じる。流動床冷却機から出てくる洗剤凝集物の組成を、下記の第1表に示す。

40

【0050】

第1表成分総供給量の重量%

50

C ₁₄₋₁₅ アルキル硫酸塩 / アルキルエトキシ硫酸塩	29.1
アルミノケイ酸塩	34.4
炭酸ナトリウム	17.5
ポリエチレングリコール (分子量 4000)	1.3
その他 (水など)	16.7
	<hr/>
	100.0

香料、酵素および他の微量成分などの追加の洗剤成分を、仕上げ段階で上記の凝集物に噴霧して、完成した洗剤組成物を生じる。本発明の方法によって生成した全体的な完成洗剤組成物の相対比を、下記の第II表に示す。

【0051】

10

第II表

成分	(重量%)
C ₁₄₋₁₅ アルキル硫酸塩 / C ₁₄₋₁₅ アルキルエトキシ硫酸塩	16.3
Neodol 23-6.5 ¹	3.0
C ₁₂₋₁₄ N-メチングルカミド	0.9
ポリアクリル酸塩 (分子量 = 4500)	3.0
ポリエチレングリコール (分子量 = 4000)	1.2
硫酸ナトリウム	8.9
アルミノケイ酸塩	26.3
炭酸ナトリウム	27.2
プロテアーゼ酵素	0.4
アミラーゼ酵素	0.1
リパーゼ酵素	0.2
セルラーゼ酵素	0.1
微量成分 (水、香料など)	12.4
	<hr/>
	100.0

20

¹Shell Oil Company から発売されている C₁₂₋₁₃アルキルエトキシレート (EO = 6.5)。

【0052】

30

生成する洗剤組成物の密度は 796 g / リットルであり、平均粒度は 613 ミクロンである。

【0053】

実施例II

この実施例は、本発明によるもう一つの方法であって、中速ミキサー / 圧縮装置とは異なり流動床冷却機の後で、コーティング剤であるアルミノケイ酸塩を加えることを除いて、実施例1に記載の段階を行なう方法を説明する。コーティング剤を添加した後に流動床冷却機から出てくる洗剤凝集物の組成を、下記の第III表に示す。

【0054】

第III表

40

成分	総供給量の重量%
C ₁₄₋₁₅ アルキル硫酸塩 / アルキルエトキシ硫酸塩	21.3
C ₁₂₋₁₃ 洗浄のアルキルベンゼンスルホン酸塩	7.1
アルミノケイ酸塩	34.2
炭酸ナトリウム	18.3
ポリエチレングリコール (分子量 4000)	1.4
その他 (水、香料など)	17.7
	<hr/>
	100.0

香料、増白剤および酵素などの追加の洗剤成分を、仕上げ段階において上記の凝集物に噴霧して、完成した洗剤組成物を生じる。本発明の方法の工程によって生成した全体的な

50

完成洗剤組成物の相対比を、下記の第IV表に示す。

【0055】

第IV表

成分	(重量%)	
	A	
C ₁₂₋₁₆ 線状アルキルベンゼンスルホン酸塩	9.0	
C ₁₄₋₁₅ アルキル硫酸塩 / C ₁₄₋₁₅ アルキルエトキシ硫酸塩	7.3	
Neodol 23-6.5 ¹	3.0	
C ₁₂₋₁₄ N-メチングルカミド	0.9	
ポリアクリル酸塩(分子量=4500)	3.0	10
ポリエチレングリコール(分子量=4000)	1.2	
硫酸ナトリウム	8.9	
アルミノケイ酸塩	26.3	
炭酸ナトリウム	27.2	
プロテアーゼ酵素	0.4	
アミラーゼ酵素	0.1	
リパーゼ酵素	0.2	
セルラーゼ酵素	0.1	
微量成分(水、香料など)	12.4	
	100.0	20

¹Shell Oil Company から発売されている C₁₂₋₁₃アルキルエトキシレート (EO = 6.5)。

【0056】

生成する洗剤組成物の密度は800g/リットルであり、平均粒度は620ミクロンである。

【0057】

本発明を上記のように詳細に説明してきたが、各種の変更を発明の範囲から離反することなく行なうことができ、かつ本発明は明細書に記載されているものに限定されるものと考えべきではないことは、当業者には明らかになるであろう。

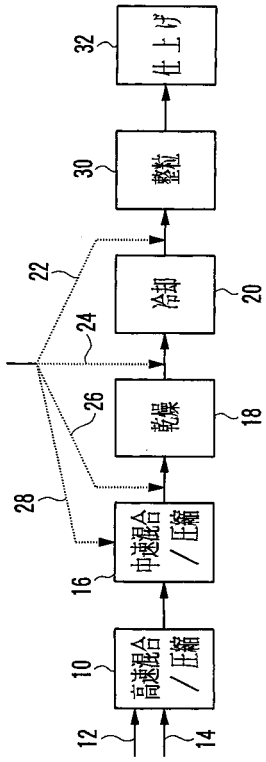
【図面の簡単な説明】

30

【0058】

【図1】2個の凝集用ミキサー/圧縮装置、流動床乾燥機、流動床冷却機、および整粒装置が本発明に従って順次配置されている好ましい工程を示す工程図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 1 1 D 17/06

F I

C 1 1 D 17/06

テーマコード(参考)

(72)発明者 カペシ、スコット、ウイリアム

アメリカ合衆国オハイオ州、ノース、ベンド、サイテーション、レイン、3 2 8 5

Fターム(参考) 4H003 AB19 AB27 AB31 AC05 AC08 BA10 CA18 CA20 DA01 EA12

EA15 EA16 EA28 EB30 EB36 EC01 EC02 EC03 FA26 FA41