(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2009-108164
(P2009-108164A)
(43)公開日　平成21年5月21日(2009.5.21)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C11D 17/06	(2006.01)	C11D	17/06	4H003
C11D 3/12	(2006.01)	C11D	3/12	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2007-280712 (P2007-280712)
(22)出願日　平成19年10月29日 (2007.10.29)

(71)出願人　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100081765
弁理士　東平　正道
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100119666
弁理士　平澤　賢一
(72)発明者　杉山　陽一
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】洗剤粒子

(57)【要約】
【課題】溶解性に優れ、耐ケーキング性、及び界面活性剤等のシミ出し抑制等の保存安定性に優れた洗剤粒子、及び該洗剤粒子を含有する洗剤組成物を提供する。
【解決手段】〔１〕ベース洗剤粒子（ａ）１００質量部を、層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）を含有する表面改質剤１０～５０質量部で被覆してなる洗剤粒子であって、〔層状粘土鉱物（ｂ）／ゼオライト（ｃ）〕の質量比が０．１～０．６である洗剤粒子、及び〔２〕それを含有する洗剤組成物である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ベース洗剤粒子（ａ）１００質量部を、層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）を含有する表面改質剤１０～５０質量部で被覆してなる洗剤粒子であって、〔層状粘土鉱物（ｂ）／ゼオライト（ｃ）〕の質量比が０．１～０．６である洗剤粒子。
【請求項２】
ベース洗剤粒子（ａ）が、実質的に界面活性剤を含有しないスラリーを噴霧乾燥して得られる噴霧乾燥粒子（ｄ）に界面活性剤組成物（ｅ）を担持させて得られたものである、請求項１に記載の洗剤粒子。
【請求項３】
層状粘土鉱物（ｂ）が、スメクタイト型層状粘土鉱物である、請求項１又は２に記載の洗剤粒子。
【請求項４】
層状粘土鉱物（ｂ）が、下記式（Ｉ）で表されるものを主成分とする、請求項１～３のいずれかに記載の洗剤粒子。
$[Mg_aAl_b(Si_2O_5)_4(OH)_4]^{X-}\cdot Me^{X+}$　（Ｉ）
（式中、ａ、ｂ及びｘは、それぞれ$0<a\leqq 6$、$0<b\leqq 4$、$x=12-(2a+3b)$であり、Me^{X+}は、Ｎａ、Ｋ、Ｌｉ、Ｃａ、Ｍｇ及びNH_4から選ばれる少なくとも１種の金属又はアンモニウムの電荷平衡カチオンであり、該カチオンのうちアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンとのモル比〔（Ｎａ＋Ｋ＋Ｌｉ）／（Ｃａ＋Ｍｇ）〕は１．０以上である。）
【請求項５】
層状粘土鉱物（ｂ）のメジアン粒子径が１～４０μｍである、請求項１～４のいずれかに記載の洗剤粒子。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の洗剤粒子を含有する洗剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、洗剤粒子及びそれを含有する洗剤組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
粉末洗剤は長期間の保存において洗剤粒子同士が結合し、固化状態になるケーキングを起こすが、その原因は洗剤粒子が保存中に水分や炭酸ガス等の外的な成分を吸収することが主たる要因となっている。水分を吸収すると、吸収された水分が洗剤粒子間を液架橋したり、洗剤粒子表面の成分を一部溶解して洗剤粒子表面に粘着性を有する部位を形成したりすることにより、ケーキングを生じさせる。また吸収された炭酸ガスは、洗剤中のアルカリ成分や水分と反応し、洗剤粒子表面に炭酸水素ナトリウムやセスキ炭酸ナトリウム等の針状結晶を毬栗状に生成させる。この針状結晶は隣り合う毬栗状の洗剤粒子表面の針状結晶と絡み合いケーキングを生じさせる。
上記のような原因で生じるケーキングは、外観を著しく損ねるばかりか正確な計量ができない等、洗剤の使い勝手を著しく損ねるという問題を生じる。かかる問題を解決すべく種々の検討が進められてきた。
【０００３】
例えば、特許文献１には、粒状洗剤組成物と液状バインダー物質を混合した後にゼオライトＸで被覆することにより自由流動性を得る技術が開示されている。しかしながら、この技術においては、表面改質剤であるゼオライトＸの付着性が十分ではなく、また製造工程の搬送時等で洗剤粒子が受ける応力により表面改質剤が剥離する等して、実使用時に十分な効果が得られないという問題がある。
また、耐ケーキング性等の改善を目的として、特許文献２には、ベース顆粒に界面活性

剤を担持させた後、微粉体と陰イオン界面活性剤の酸前駆体とを混合して表面被覆する洗剤粒子群の製法、特許文献３には、洗剤粒子表面に下地層を形成させた後に表面改質剤により表面被覆した洗剤粒子、特許文献４には、ベース洗剤粒子表面を陰イオン界面活性剤の酸前駆体で中和した後、特許文献３と同様の操作を行うことにより得られた洗剤粒子が開示されている。しかしながら、これらの洗剤粒子は、界面活性剤等のシミ出し抑制という点で十分に満足できるものではない。

また、特許文献１～４のように、表面改質工程を工夫して、洗剤粒子の耐ケーキング性を改善する場合、洗剤中の水不溶分の溶解性が著しく低下するという問題も抱えており、溶解性を維持したまま耐ケーキング性を向上させる技術開発が求められている。

【０００４】

【特許文献１】特許第２９６５９０５号明細書
【特許文献２】特開２００１－３０９５号公報
【特許文献３】特開２００４－１４３３９４号公報
【特許文献４】特開２００６－２９１１３９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】

本発明は、溶解性に優れ、耐ケーキング性、及び界面活性剤等のシミ出し抑制等の保存安定性に優れた洗剤粒子、及び該洗剤粒子を含有する洗剤組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】
【０００６】

すなわち、本発明は次の〔１〕及び〔２〕を提供する。

〔１〕ベース洗剤粒子（ａ）１００質量部を、層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）を含有する表面改質剤１０～５０質量部で被覆してなる洗剤粒子であって、〔層状粘土鉱物（ｂ）／ゼオライト（ｃ）〕の質量比が０．１～０．６である洗剤粒子。

〔２〕前記〔１〕の洗剤粒子を含有する洗剤組成物。

【発明の効果】
【０００７】

本発明によれば、溶解性に優れ、耐ケーキング性、及び界面活性剤等のシミ出し抑制等の保存安定性に優れた洗剤粒子、及び該洗剤粒子を含有する洗剤組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】
【０００８】

本発明の洗剤粒子は、ベース洗剤粒子（ａ）１００質量部を、層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）を含有する表面改質剤１０～５０質量部で被覆してなる洗剤粒子であって、〔層状粘土鉱物（ｂ）／ゼオライト（ｃ）〕の質量比が０．１～０．６であることを特徴とする。

表面改質剤の使用量は、耐ケーキング性、界面活性剤等のシミ出し抑制等の保存安定性を向上させ、更に流動性と消費者に良好な使用感を与える観点から、ベース洗剤粒子（ａ）１００質量部に対して、好ましくは１５～４５質量部、より好ましくは２０～４０質量部である。

【０００９】

＜ベース洗剤粒子（ａ）＞

本発明に用いられるベース洗剤粒子（ａ）とは、通常の粉末洗剤に使用される界面活性剤、洗浄ビルダー、アルカリ剤、及び他の洗剤成分から選ばれる少なくとも１種類以上の成分を含有する粒子を意味し、層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）による表面改質が施される前の粒子のことをいう。

（界面活性剤）

界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性イオン界面活性

剤、陽イオン界面活性剤を必要に応じ配合することができる。
陰イオン界面活性剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルコールのエトキシル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－スルホ脂肪酸塩若しくはそのアルキルエステル塩、又は脂肪酸塩等が挙げられる。特に、炭素数が１０～１８の、より好ましくは１２～１４の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数が１０～１６の、より好ましくは１２～１４の高級アルコールの硫酸エステル塩が好ましい。
非イオン界面活性剤としては、高級アルコールのエチレンオキシド（以下「ＥＯ」という）付加物、又はＥＯ／プロピレンオキシド（以下「ＰＯ」という）付加物、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルポリグリコシド等が挙げられる。特に炭素数が１０～１６のアルコールのＥＯ１～１０モル付加物が、皮脂汚れの除去、耐硬水性、生分解性の観点、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩や高級アルコールの硫酸エステル塩との相性の観点から好ましい。
両性界面活性剤としては、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミノプロピルベタイン等が挙げられ、陽イオン界面活性剤としては、モノ（又はジ）長鎖アルキル型第四級アンモニウム塩等が挙げられる。
【００１０】
（洗浄ビルダー）
洗浄ビルダーとは、界面活性剤以外の粉末の洗浄力強化剤を意味する。洗浄ビルダーには無機ビルダーと有機ビルダーがあり、特に限定されないが、無機ビルダーが好ましい。
無機ビルダーの具体例としては、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤、炭酸ナトリウム（デンス灰、ライト灰）、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性ケイ酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いずれも有する基剤、その他硫酸ナトリウム等のイオン強度を高める基剤等が挙げられる。より具体的には、例えば特開平５－２７９０１３号公報第３欄第１７行～第６欄第２４行（特に５００～１０００℃で焼成して結晶化させたもの）、特開平７－８９７１２号公報第２欄第４５行～第９欄第３４行、特開昭６０－２２７８９５号公報第２頁右下欄第１８行～第４頁右上欄第３行（特に第２表のケイ酸塩）に記載の結晶性ケイ酸塩が挙げられる。ここで、アルカリ金属ケイ酸塩のモル比（SiO_2/M_2O）（但し、Ｍはアルカリ金属を表す。）は０．５～３．２、好ましくは１．５～２．６のものが好適である。
【００１１】
（アルカリ剤、その他の洗浄成分）
アルカリ剤としては、炭酸塩、炭酸水素塩、ケイ酸塩等の水溶性無機塩類や、結晶性ケイ酸塩等の水難溶解性無機物等が挙げられる。
その他の洗浄成分としては、硫酸塩、亜硫酸塩、硫酸水素塩、塩酸塩、リン酸塩等の水溶性無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩等の水溶性有機酸塩類、結晶性又は、非晶質アルミノケイ酸塩等の水難溶性無機物等、及び水溶性ポリマー等が挙げられる。水溶性塩類としては、前記アルカリ剤やその他の洗浄剤成分として用いられるものが挙げられる。
水溶性ポリマーとしては、カルボン酸ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられる。中でも金属イオン封鎖能、固体汚れ、粒子汚れ等の分散能及び再汚染防止能の観点から、質量平均分子量が数千～１０万のカルボン酸ポリマーが好ましく、特にアクリル酸－マレイン酸コポリマーの塩とポリアクリル酸塩が好ましい。
【００１２】
（ベース洗剤粒子（ａ）の配合組成）
ベース洗剤粒子（ａ）中における界面活性剤、洗浄ビルダー、アルカリ剤、及びその他の洗浄成分の量は、特に限定されないが、洗浄性能の観点から、以下のとおりである。
界面活性剤の量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、その上限は、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４５質量％以下であり、更に好ましくは４０質量％以下である。
洗浄ビルダーの量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更

に好ましくは２０質量％以上であり、その上限は、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下、更に好ましくは４０質量％以下である。
アルカリ剤の量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、その上限は、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは６０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。
その他の洗浄成分の量は、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上であり、その上限は、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。

【００１３】
（ベース洗剤粒子（ａ）の製造法）
ベース洗剤粒子（ａ）は、上記成分をスラリー状態にして噴霧乾燥したものを、攪拌造粒法、転動造粒法、捏和・押出し法等で造粒して得ることができる。押出し造粒後には、粉砕を行う方が流動性や外観上の改善のため好ましい。
また、固体状のアニオン界面活性剤中和物は、陰イオン界面活性剤の酸前駆体と固体のアルカリ粒子で中和反応を行うドライ中和法により得られるが、これもベース洗剤粒子として用いることができる。ドライ中和法の中和方法は特に限定されず、捏和／混練により中和を行い、その後に破砕造粒してもよいし、攪拌造粒機において剪断力を加えながら中和反応を行ってもよい。
ベース洗剤粒子（ａ）は、噴霧乾燥法やドライ中和法等で得られた別々の粒子をドライ混合して得ることもできる。更には、アルカリ粒子等の他の粒子をドライ混合してもよい。例えば、重質炭酸ナトリウム（デンス灰）粒子を、噴霧乾燥法等で製造した界面活性剤を含有する粒子に混合し、目標とする組成にすることもできる。すなわち混合に用いる各々の粒子について、製法は限定されない。しかしながら、後述する噴霧乾燥粒子（ｄ）に界面活性剤組成物（ｅ）を担持させて得られたものが溶解性も良好であり、更に本発明の効果が顕著となることから特に好ましい。

【００１４】
（噴霧乾燥粒子（ｄ））
本発明においては、噴霧乾燥粒子を用いることは必須ではない。しかしながら、実質的に界面活性剤を含有しないスラリーを噴霧乾燥して得られる噴霧乾燥粒子（ｄ）（以下、単に「噴霧乾燥粒子（ｄ）」ともいう）に液状の界面活性剤組成物（ｅ）を担持させると、溶解性及び流動性に優れたベース洗剤粒子が得られる点で好ましい。また、界面活性剤を含有するスラリーを噴霧乾燥して得られる低嵩密度粒子を、攪拌造粒法、転動造粒法によって高嵩密度化したものや、混和・押出し造粒後に破砕したものも用いることができる。
噴霧乾燥粒子（ｄ）の平均粒径は、溶解性の観点から、１５０～５００μｍが好ましく、１８０～３５０μｍがより好ましい。嵩密度は、コンパクト化の観点から、４００ｇ／Ｌ以上が好ましく、４５０ｇ／Ｌ以上がより好ましく、溶解性の観点から、８００ｇ／Ｌ以下が好ましく、６００ｇ／Ｌ以下がより好ましい。
噴霧乾燥粒子の平均粒径及び嵩密度の測定は、実施例記載の方法により行う。

【００１５】
噴霧乾燥粒子（ｄ）は、ベース洗剤粒子の凝集を抑制する観点から、液体成分を担持する能力（担持能）が高い方が好ましい。その担持能は、２０ｍＬ／１００ｇ以上が好ましく、４０ｍＬ／１００ｇ以上がより好ましい。
ここで、噴霧乾燥粒子の担持能については、内部に攪拌翼を備えた内径５ｃｍ×高さ１５ｃｍの円筒型混合槽に試料１００ｇを入れ、該攪拌翼を３５０ｒｐｍで攪拌させながら、２５℃のポリオキシエチレンアルキルエーテル（花王株式会社製「エマルゲン１０６」）を１０ｍＬ／ｍｉｎの速度で槽内に投入し、攪拌に要する動力が最も高くなった時のポリオキシエチレンアルキルエーテルの投入量を担持能とする。
また、噴霧乾燥粒子が後述の混合操作中に崩壊するのを抑制する観点から、噴霧乾燥粒子はより硬いものが好ましく、具体的には、粒子強度で表して、１００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上

が好ましく、２００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上が更に好ましい。

粒子強度の測定については、内径３ｃｍ×高さ８ｃｍの円柱状の容器に、試料２０ｇを入れ、３０回タッピング（筒井理化学器機株式会社、ＴＶＰ１型タッピング式密充填嵩密度測定器、条件；周期３６回／分、６０ｍｍの高さから自由落下）を行い、タッピング操作終了直後の試料高さを初期試料高さとし、その後、加圧試験機にて容器内に保持した試料の上端面全体を１０ｍｍ／ｍｉｎの速度で加圧し、荷重－変位曲線の測定を行い、該曲線における変位率が５％以下での直線部における傾きに初期試料高さを乗じて得られる値を、加圧面積で除した値を粒子強度とする。

【００１６】

噴霧乾燥粒子（ｄ）は、例えばスラリー中の固形分基準で、水不溶性無機物を２０～９０質量％、好ましくは３０～７５質量％、より好ましくは４０～７０質量％、水溶性ポリマーを２～３０質量％、好ましくは３～２０質量％、より好ましくは５～２０質量％、及び水溶性塩類を５～７８質量％、好ましくは１０～６７質量％、より好ましくは２０～５５質量％の範囲で含んでなるスラリーを噴霧乾燥して得ることができる。この範囲でスラリーの噴霧乾燥方法、乾燥条件等を調整することにより、平均粒径、嵩密度、担持能、粒子強度の制御が可能となる。

水不溶性無機物としては、アルミノケイ酸塩、二酸化ケイ素、水和ケイ酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等が挙げられ、水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられる。

水溶性塩類としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硫酸水素塩、塩酸塩、又はリン酸塩等を有する各種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩に代表される水溶性の無機塩類、クエン酸、フマル酸塩等の低分子量の水溶性有機塩類等が挙げられる。

噴霧乾燥粒子中にはこれら以外に最終の洗剤組成物に好適な界面活性剤、染料等の補助成分を含んでもよく、補助成分の配合量は１０質量％以下が好ましい。

【００１７】

噴霧乾燥粒子（ｄ）は、洗剤粒子の溶解性の観点から、以下の構造（Ａ）及び／又は構造（Ｂ）を有することが好ましく、構造（Ａ）、（Ｂ）の両方を有することがより好ましい。

構造（Ａ）：粒子を水に溶解した場合、その粒子径の好ましくは１／１０以上、より好ましくは１／５以上、更に好ましくは１／４以上、特に好ましくは１／３以上の径の気泡を放出可能な気孔を有する構造。

構造（Ｂ）：水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有し、その内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び／又は水溶性塩類が多く存在する偏在性を有する構造。

噴霧乾燥粒子が前記構造（Ａ）を有することにより、洗剤粒子が水に溶解する過程において、先ず粒子内部に少量の水が侵入して粒子内部から所定の大きさの気泡が放出され、次いで該粒子内部に大量の水が侵入することによって粒子自体が崩壊（自己崩壊）し、表面近傍からの溶解のみならず、粒子内部からの溶解及び崩壊が起こることにより、洗剤粒子が高速溶解性を有する。この気泡放出の現象は、デジタルマイクロスコープや光学顕微鏡等で確認でき、気泡径（円相当径）を測定することができる。

また、噴霧乾燥粒子の気孔径は、その粒子径の好ましくは１／１０～４／５、より好ましくは１／５～４／５である。この気孔径の算出は、噴霧乾燥粒子を壊さないようにメス等で最大粒子径を含む面で切断し、切断面を走査型電子顕微鏡で観察し、切断粒子の切断面の円相当径（γμｍ）、及び粒子内部で気孔の存在が確認された場合には気孔の円相当径（δμｍ）を測定し、粒子径に対する気孔径の比（δ／γ）を求めることにより行うことができる。なお、複数個の気孔が確認される場合には、その中で最も大きい気孔についての円相当径をδμｍとする。

【００１８】

また、噴霧乾燥粒子が前記構造（Ｂ）を有することにより、水中で表面近傍の水溶性成分がより速く溶解して、洗剤粒子の粒子表面からの崩壊が促進される溶解挙動を示すこと

により、高速溶解性を発現できる。

水溶性ポリマー及び／又は水溶性塩類の偏在性は次の方法で確認することができる。

まず、測定対象の噴霧乾燥粒子と、その噴霧乾燥粒子をメノウ乳鉢等で十分に粉砕して均一な状態とした粉砕物とを用意する。そして、噴霧乾燥粒子及びその粉砕物の表面から約１０μｍまでの情報が得られる条件で、両者をそれぞれフーリエ変換赤外分光法（ＦＴ－ＩＲ）と光音響分光法（ＰＡＳ）とを併用する方法（以下、「ＦＴ－ＩＲ／ＰＡＳ」という）により測定する。前者の水溶性ポリマー及び／又は水溶性塩類の量が、後者のその量より多い場合、測定対象の噴霧乾燥粒子はその内部よりも表面近傍にそれらが多く存在する構造を有する。噴霧乾燥粒子及び噴霧乾燥粒子粉砕物の表面から約１０μｍまでの情報が得られる測定条件としては、例えば、分解能８ｃｍ$^{-1}$、スキャン速度０．６３ｃｍ／ｓ、積算１２８回の条件が挙げられる。使用する装置として、例えばBio-Rad Laboratories社製「ＦＴＳ－６０Ａ／８９６型赤外分光光度計」、ＰＡＳセルとして、例えばＭＴＥＣ社製「３００型光音響検出器」が挙げられる。なお、「ＦＴ－ＩＲ／ＰＡＳ」についてはAPPLIED SPECTROSCOPY vol.47 1311-1316(1993) に記載されている。

【００１９】

（その他の成分：アルカリ緩衝剤）

本発明においては、噴霧乾燥粒子とアルカリ緩衝能を有する粉体及び／又は顆粒（以下「アルカリ緩衝剤」という）を予め混合して、界面活性剤組成物の担持に用いることができる。アルカリ緩衝剤としては、アルカリ金属のケイ酸塩や炭酸塩が挙げられ、中でも結晶性ケイ酸ナトリウムや炭酸ナトリウムが好ましい。

結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、イオン交換能を有し、水に溶解しアルカリ性を呈するものが好ましい。イオン交換能は、例えばＣａイオン交換能の測定により評価でき、その値は特に限定されないが、１０～２５０ｍｇ／ｇが好ましく、５０～２５０ｍｇ／ｇがより好ましい。更に１２０～２５０ｍｇ／ｇの範囲のものは、洗剤用のＣａイオン交換体として利用する場合に少量で効力を発揮するため、コンパクト洗剤に配合可能な点で好ましい。

そのようなイオン交換能を有するアルカリ金属ケイ酸塩として、下記式（II）で表される組成のものが好適である。

$xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zMeO \cdot wH_2O$　　（II）

（式中、ＭはＮａ及び／又はＫを示し、ＭｅはＣａ及び／又はＭｇを示し、ｙ／ｘ＝０．５～４．０、ｚ／ｘ＝０～１．０、ＭｅＯ中のＭｇ／Ｃａ（モル比）＝０～１０である。）

【００２０】

上記式（II）で表されるアルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、粉末１号ケイ酸ナトリウム、粉末２号ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。また、特にイオン交換能の高いアルカリ金属ケイ酸塩として特公平１－４１１１６号公報記載の結晶質アルカリ金属ケイ酸塩が例示される。

更に高いイオン交換能を発現する、より好ましいアルカリ金属ケイ酸塩としては、上記式（II）において、ｙ／ｘ＝１．０～２．１、ｚ／ｘ＝０．００１～１．０のものが挙げられる。このような組成のアルカリ金属ケイ酸塩としては、特許第２５２５３１８号明細書に記載の合成無機ビルダー等が挙げられる。

また、カリウムを含有するアルカリ金属ケイ酸塩を用いることにより、その保存安定性を一段と向上させることができる。このようなカリウムを含有するアルカリ金属ケイ酸塩の組成としては、上記式（II）において、ｙ／ｘ＝１．４～２．１、ｚ／ｘ＝０．００１～１．０、M_2O中のＫ／Ｎａ（モル比）＝０．０９～１．１１のものが挙げられる。このようなアルカリ金属ケイ酸塩としては、特許第２５２５３４２号明細書に記載の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩等が挙げられる。

結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の中で最も好ましいのは、上記式（II）において、ｘ＝１、ｙ＝１．９～２．２、ｚ＝０、Ｍｅ＝Ｎａである結晶性層状二ケイ酸ナトリウム（$Na_2Si_2O_5 \cdot wH_2O$）である。結晶性層状二ケイ酸ナトリウムは、α、β、δ及びεの変

動する割合の多型の相から構成される。商業的な製品では、非晶質画分も存在し得る。そのため、商業的な製品でのｙの値は奇数であることもできる。

噴霧乾燥粒子と予め混合するアルカリ緩衝剤の配合量は、噴霧乾燥粒子１００質量部に対して、１０～５０質量部が好ましく、２０～４０質量部が更に好ましい。この範囲内であれば、十分な洗浄性能や吸油能が期待できる。

【００２１】

（界面活性剤組成物（ｅ））

噴霧乾燥粒子（ｄ）に担持させる界面活性剤組成物（ｅ）としては、前記の陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、及び陽イオン界面活性剤から選ばれる１種以上の組成物が挙げられる。該組成物は噴霧乾燥粒子との混合時に液状であることが好ましい。より好ましくは、非イオン界面活性剤（イ）、該非イオン界面活性剤１００質量部に対して、好ましくは０～３００質量部、より好ましくは２０～２００質量部、更に好ましくは３０～１８０質量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤（ロ）、及び該非イオン界面活性剤１００質量部に対して、好ましくは１～１００質量部、より好ましくは５～５０質量部、更に好ましくは５～３０質量部の、該非イオン界面活性剤の固定化剤（ハ）を含有してなる組成物である。

これらの界面活性剤組成物（ｅ）を使用すると、洗剤粒子群の溶解性及び流動特性の向上、混合時における噴霧乾燥粒子（ｄ）の崩壊の抑制、保存時（常温）における界面活性剤組成物のシミ出しを抑制することができるため、特に好ましい。硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤を配合すると、洗剤粒子群の流動特性の向上、保存時（常温）における界面活性剤組成物のシミ出し抑制に更に有利となる。

ここで非イオン界面活性剤の固定化剤（ハ）とは、常温で液状の非イオン界面活性剤の流動性を抑え、かつ界面活性剤組成物が流動性を失った状態での硬度を著しく高めることができる基剤を意味する。この固定化剤としては、例えば、脂肪酸塩、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、プルロニック型非イオン界面活性剤等が挙げられる。

界面活性剤組成物（ｅ）の配合量は、洗浄力を発揮させる観点から、噴霧乾燥粒子１００質量部に対して好ましくは５～８０質量部、より好ましくは５～６０質量部、更に好ましくは１０～６０質量部、特に好ましくは２０～６０質量部である。

【００２２】

＜層状粘土鉱物（ｂ）＞

層状粘土鉱物（ｂ）は、ゼオライト（ｃ）と共に表面改質剤を構成し、ベース洗剤粒子（ａ）の表面層を形成し、耐ケーキング性、界面活性剤等のシミ出し抑制等の効果を発揮する。

層状粘土鉱物（ｂ）としては、タルク、パイロフィライト、スメクタイト（サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スティーブンサイト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト等）、バーミキュライト、雲母（金雲母、黒雲母、チンワルド雲母、白雲母、パラゴナイト、セラドナイト、海緑石等）、緑泥石（クリノクロア、シャモサイト、ニマイト、ペナンタイト、スドーアイト、ドンバサイト等）、脆雲母（クリントナイト、マーガライト等）、スーライト、蛇紋石鉱物（アンチゴライト、リザーダイト、クリソタイル、アメサイト、クロンステダイト、バーチェリン、グリーナライト、ガーニエライト等）、カオリン鉱物（カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト等）等が挙げられる。中でも、柔軟性能の点で、タルク、スメクタイト、膨潤性雲母、バーミキュライト、クリソタイル、カオリン鉱物等が好ましく、スメクタイトがより好ましく、モンモリロナイトが更に好ましい。これらは単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００２３】

層状粘土鉱物（ｂ）は、耐ケーキング性、仕上がり感の観点から、スメクタイト型層状粘土鉱物であることが好ましい。スメクタイト型層状粘土鉱物は膨潤性と粘結性を有し、層間に液状成分を吸収する能力に優れるため、前述した液状の界面活性剤等のシミ出しを

抑制することができる。ここで、「膨潤性」とは、粘土の層構造が液体媒体中で膨張する性質をいう。

層状粘土鉱物（ｂ）は、下記式（Ｉ）で表されるものを主成分とするものが好ましい。

ここで主成分とするとは、下記式（Ｉ）で表される層状粘土鉱物が全体の９０質量％以上、好ましくは９５質量％以上、より好ましくは９８質量％以上であることをいう。

$[Mg_aAl_b(Si_2O_5)_4(OH)_4]^{X-}\cdot Me^{X+}$　　（Ｉ）

式（Ｉ）中、ａ、ｂ及びｘは、それぞれ$0<a\leqq 6$、$0<b\leqq 4$、$x=12-(2a+3b)$であり、Me^{X+}は、Ｎａ、Ｋ、Ｌｉ、Ｃａ、Ｍｇ及びNH_4から選ばれる少なくとも１種の金属又はアンモニウムの電荷平衡カチオンである。

Me^{X+}は、同形のイオン置換の結果として導入され、同形イオン置換度は層状粘土鉱物の膨潤における重要な因子である層電荷の大きさを決定する。下記式（Ｉ）で表される化合物は、例えば、中心８面体層の２個のAl^{3+}イオンを３個のMg^{2+}イオンで置換してもよいし、部分的に１個のMg^{2+}イオンを１個のAl^{3+}イオンで置換し、構造中に過剰の負電荷が残留していてもよい。負電荷の過剰残留は、４面体層のSi^{4+}イオンをAl^{3+}イオンで置換する場合にも生じうる。

【００２４】

また、保存安定性及び溶解性の観点から、前記カチオンのうち、アルカリ金属イオン（Ｎａイオン、Ｋイオン、Ｌｉイオンの合計）とアルカリ土類金属イオン（Ｃａイオン、Ｍｇイオンの合計）とのモル比〔（Ｎａイオン＋Ｋイオン＋Ｌｉイオン）／（Ｃａイオン＋Ｍｇイオン）〕は１．０以上が好ましく、１．５以上がより好ましく、２．０以上が更に好ましい。

層間の金属イオン（Ｍｅ）としては、アルカリ金属イオンが好ましく、中でもＮａイオンがより好ましい。

アルカリ金属イオンの比率が高い粘土鉱物を得るには、天然品であれば産地を選択すればよいし、粘土造粒物を製造する場合は、アルカリ金属塩を添加して調整することが可能であり、合成品であれば公知の方法により任意に調整が可能である。

アルカリ金属イオンの比率が高い粘土鉱物を製造する方法としては、（ｉ）水分を２０％以上含む原料粘土鉱石に、粉末の炭酸ナトリウム等のアルカリ金属塩を添加して充分に混合した後、乾燥する工程を含む製法、（ｉｉ）パウダー状に粉砕した粘土鉱物を造粒機で造粒する際に、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の粉末や水溶液を添加する工程を含む製法等が挙げられる。

層状粘土鉱物（ｂ）中のアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの比率は、粘土鉱物を乳鉢で粉砕し、目開き１２５μｍの篩を通過した試料０．１ｇをマイクロウェーブ湿式灰化装置（自動）で硫酸－過酸化水素分解した後、メスフラスコにて５０ｍＬにメスアップして、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分析装置で測定してＮａ、Ｋ、Ｌｉ、Ｃａ、Ｍｇ量を定量して算出することができる。

【００２５】

かかる一般式（Ｉ）で表される粘土鉱物の市販品としては、ラヴィオッサ社製の「ベントナイト」、「デタソフトＧＩＳ」、「デタソフトＧＩＢ」、「デタソフトＧＩＳＷ」、黒崎白土工業株式会社製の「オドソルブＫ－４００」、ズード・ケミ社製の「ラウンドロジルＤＧＡ２１２」、「ラウンドロジルＰＲ４１４」、「ラウンドロジルＤＧ２１４」、「ラウンドロジルＤＧＡパウダー」、「フラソフト－１パウダー」、ＣＳＭ社製のピュアベントナイト、スタンダードベントナイト、プレミアムベントナイト等が挙げられる。上記市販品の中には、バインダー成分を添加し、造粒された顆粒タイプのものも存在するが、バインダー成分は本発明の効果を損なわない限り添加されていてもよい。

上記の層状粘土鉱物（ｂ）を使用する場合、表面改質剤として好適な粒度になるまで予め解砕することが好ましい。解砕に利用できる粉砕機としては、ハンマクラッシャー等の衝撃破砕機、アトマイザー、ピンミル等の衝撃粉砕機、フラッシュミル等のせん断粗砕機等が挙げられる。これらを用いる解砕操作は、１段操作でもよく、同種又は異種の粉砕機による多段操作でもよい。

【００２６】
層状粘土鉱物（ｂ）の添加量は、本発明の効果を十分得る観点から、ベース洗剤粒子（ａ）１００質量部に対して、好ましくは２質量部以上、より好ましくは２．５質量部以上、更に好ましくは３質量部以上である。またその上限は、２０質量部以下が好ましく、１８質量部以下がより好ましく、１６質量部以下が更に好ましい。層状粘土鉱物（ｂ）は、特に天然の場合、クォーツ、クリストバライト、カルサイト、長石等の少量の不純物を含有するが、層状粘土鉱物（ｂ）の添加量は、これらの不純物も含んだものを意味する。
また、層状粘土鉱物（ｂ）のメジアン粒子径は、１～４０μｍが好ましく、３～３５μｍがより好ましく、５～３０μｍが更に好ましく、５～２５μｍが特に好ましい。
ここで、層状粘土鉱物（ｂ）のメジアン粒子径は、例えば乾式測定ユニットを有したレーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる。具体的にはＭｉｅ散乱法を用いた、株式会社堀場製作所製「Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９５０」に、オプションで乾式測定ユニット「Ｇ０３１０６３０」を接続することにより測定することができる。粉体分散のための圧縮空気の設定はノーマルとし、得られたメジアン径を層状粘土鉱物（ｂ）のメジアン粒子径とする。
【００２７】
＜ゼオライト（ｃ）＞
本発明の表面改質に用いるゼオライト（ｃ）は微粉体であり、一次粒子の平均粒径が１０μｍ以下であることが好ましく、０．１～１０μｍであることがより好ましい。平均粒径がこの範囲において、洗剤粒子の粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性の向上の観点から好適である。当該微粉体の平均粒径は、Ｍｉｅ散乱を利用した方法、例えばＬＡ－９２０（堀場製作所株式会社製）によって測定される。
また、ゼオライト微粉体は、洗浄性能の観点から、高いイオン交換能や高いアルカリ能を有していることが好ましい。
【００２８】
＜その他の成分＞
本発明に用いる表面改質剤は、層状粘土鉱物（ｂ）とゼオライト（ｃ）を必須成分とするが、一次粒子の平均粒径が１０μｍ以下である他の微粉体を併用することもできる。該微粉体としては、アルミノケイ酸塩が望ましく、結晶性、非晶質の何れも使用しうる。その他、硫酸ナトリウム、ケイ酸カルシウム、二酸化珪素、非晶質シリカ誘導体、結晶性シリケート化合物等のシリケート化合物等の微粉体も好ましい。また、一次粒子が０．１～１０μｍの金属石鹸、粉末の界面活性剤（例えばアルキル硫酸塩等）や水溶性有機塩も用いることができる。結晶性シリケート化合物を用いる場合は、水や炭酸ガスの吸収による粒子の凝集等による劣化を防ぐため、他の微粉体と混合して用いることが好ましい。
本発明においては、ベース洗剤粒子（ａ）が液状の界面活性剤や水等を含有している場合、該液状成分を吸収した層状粘土鉱物（ｂ）がベース洗剤粒子（ａ）に付着するに十分な粘着性を有するため、必ずしもバインダー成分が必要ではないが、層状粘土鉱物（ｂ）やゼオライト（ｃ）の接着性を更に向上させるためには、バインダー成分を添加することが好ましい。
バインダー成分としては、前記の界面活性剤組成物（ｅ）や、ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸系ポリマー、セルロース系誘導体、及びその水溶液が挙げられる。ポリエチレングリコールは、洗剤が通常使用される温度（常温～４０℃程度）における固化性や表面処理後の溶解性から、平均分子量が４０００～２００００のものが好ましい。セルロース系誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられる。
バインダー成分の添加量としては、ベース洗剤粒子１００質量部に対して、０～８質量部が好ましく、０．５～６質量部がより好ましく、１～４質量部が更に好ましい。
【００２９】
＜洗剤粒子の製造＞
本発明の洗剤粒子の製造方法は特に限定されないが、ベース洗剤粒子（ａ）を製造する

工程〔１〕、工程〔１〕で得られたベース洗剤粒子（ａ）を層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）で表面改質する工程〔２〕を経ることにより製造することができる。

工程〔２〕で表面改質剤である層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）を添加すると同時、添加する前後のいずれかの段階、又は全ての段階でバインダー成分を添加すると、表面改質剤の添加効果が向上して好ましい。

また、ベース洗剤粒子（ａ）を製造する工程〔１〕は、ベース洗剤粒子のスラリーを調製する工程〔Ａ〕、前記スラリーを噴霧乾燥して噴霧乾燥粒子を調製する工程〔Ｂ〕、界面活性剤組成物（ｅ）を調製する工程〔Ｃ〕、前記噴霧乾燥粒子に界面活性剤組成物（ｅ）を添加して担持させる工程〔Ｄ〕を経ることが好ましい。

以下、工程〔Ａ〕～〔Ｄ〕について説明するが、これは一例にすぎず、本発明で用いるベース洗剤粒子（ａ）は、例えばドライ中和法等で製造することもできるし、噴霧乾燥法やドライ中和法等で得られた別々の粒子をドライ混合して得ることもできる。更には、アルカリ粒子等の他の粒子をドライ混合してもよい。例えば、噴霧乾燥法等で製造した界面活性剤を含有する粒子に重質炭酸ナトリウム（デンス灰）粒子を混合し、目標とする組成にすることもできる。

【００３０】

＜工程〔１〕：スラリー調製工程－工程〔Ａ〕＞

工程〔Ａ〕で調製するスラリーは、通常の粉末洗剤に使用される界面活性剤、洗浄ビルダー、アルカリ剤、及び他の洗剤成分から選ばれる少なくとも１種類以上の成分を含有するベース洗剤粒子（ａ）のスラリーであり、ポンプ送液が可能で非硬化性のスラリーであればよい。

また、実質的に界面活性剤を含有しないスラリーを調製した場合、粒子強度が高く、高嵩密度の噴霧乾燥粒子が得られるため、溶解性の優れたベース洗剤粒子が得られて好ましい。一方、洗浄性能の面から界面活性剤を含有するスラリーを調製した場合、工程〔Ｄ〕で担持させるべき界面活性剤量が低下するという点で好ましい。

スラリー温度は、好ましくは３０～８０℃であり、より好ましくは３５～６５℃である。スラリー温度がこの範囲内にあれば、例えば粒状炭酸ナトリウム等の水溶性塩類の溶解度が減少し、溶け残り量が増える等の不都合が生じない。

またスラリーの水分は一般に好ましくは３０～７０質量％、より好ましくは３５～６０質量％、更に好ましくは４０～５５質量％である。スラリーの水分がこの範囲内にあれば、水溶性塩類の溶解量は十分でとなり、スラリー粘度増加によるポンプ送液性の悪化を抑制できる。また、工程〔Ｂ〕で蒸発させる水分量が抑えられるので、生産性が低下することはない。

【００３１】

スラリー形成のための各成分の添加方法、順序に特に制限はない。例えば、最初に水の全て、又は殆ど全てを混合槽に加え、好ましくは水温が設定温度にほぼ到達した後に、他の成分を逐次又は同時に添加する。通常の添加順序としては、最初に界面活性剤、水溶性ポリマー等の液状成分を添加し、その後、ソーダ灰等の水溶性の粉体原料を添加し、最後にゼオライト等の水不溶性物質を添加する。その際に、混合効率を向上させる目的で、水不溶性の成分を２回以上に分割して添加してもよい。また、粉体原料を予め混合後に水性媒体中に添加してもよいし、全成分添加後に、粘度やスラリー水分調整のために水を添加してもよい。最終的に均質なスラリーを得るために、スラリー中に全成分を添加した後に、好ましくは１０分以上、より好ましくは３０分以上混合する。

【００３２】

＜工程〔１〕－工程〔Ｂ〕＞

工程〔Ｂ〕では、工程〔Ａ〕で得られたスラリーを噴霧乾燥して噴霧乾燥粒子を調製する。噴霧乾燥により、得られる粒子の形状が実質的に球状となる。

噴霧乾燥塔としては、熱効率や噴霧乾燥粒子の粒子強度向上の観点から、向流塔がより好ましい。スラリーの微粒化装置は、圧力噴霧ノズル、２流体噴霧ノズル、回転円盤式のいずれの形態でもよいが、所望の平均粒径を得るためには圧力噴霧ノズルが特に好ましい

。

乾燥塔に供給されるガスの温度は、吸油能の面からは高いほど好ましいが、生産性、操作性、安全性の面を考慮すると、好ましくは２００～３６０℃、より好ましくは２２０～３４０℃、特に好ましくは２４０～３２０℃である。また、乾燥塔より排出されるガスの温度は乾燥塔の熱効率の観点から、好ましくは８０～１３０℃、より好ましくは８０～１２５℃、特に好ましくは８０～１２０℃である。また、噴霧乾燥後の噴霧乾燥粒子を気流乾燥器、流動層乾燥器、回転乾燥器等によって更に乾燥して製造してもよい。

【００３３】

＜工程〔１〕－工程〔Ｃ〕＞

工程〔Ｃ〕で調整する界面活性剤組成物（ｅ）は、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、及び陽イオン界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤の組成物である。

実用上の温度範囲（常温～４０℃程度）において固体又はペースト状である界面活性剤については、これらを予め粘性の低い溶液、例えば非イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤水溶液又は水中に分散又は溶解させて、該界面活性剤の混合液又は水溶液を調製し、該混合液又は水溶液を噴霧乾燥粒子に添加することができる。粘性の低い界面活性剤又は水と固体又はペースト状の界面活性剤の混合比率は、得られる混合液又は水溶液が噴霧可能である粘度範囲であればよく、例えばポリオキシエチレンドデシルエーテルとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムであれば、両者の比を１：１．４～１．４：１の範囲で調整することで、容易に噴霧可能な界面活性剤組成物（ｅ）を得ることができる。

【００３４】

＜工程〔１〕－工程〔Ｄ〕＞

工程〔Ｄ〕では、工程〔Ｂ〕で得られた噴霧乾燥粒子に、工程〔Ｃ〕で得られた界面活性剤組成物（ｅ）を添加して担持させる。

噴霧乾燥粒子に担持させる界面活性剤組成物（ｅ）の量は、洗浄力を発揮させる観点から、噴霧乾燥粒子１００質量部に対して５～８０質量部が好ましく、５～６０質量部がより好ましく、１０～６０質量部が更に好ましく、２０～６０質量部が特に好ましい。ここで、陰イオン性界面活性剤の担持量は０～６０質量部が好ましく、０～５０質量部がより好ましく、３～４０質量部が特に好ましい。非イオン性界面活性剤の担持量は１～５０質量部が好ましく、１～４５質量部がより好ましく、３～４０質量部が更に好ましい。非イオン性界面活性剤は単独で用いることもできるが、好ましくは、陰イオン性界面活性剤と混合して用いるのがよい。また、両性界面活性剤や陽イオン性界面活性剤を目的に合わせ併用することもできる。ここでいう界面活性剤組成物（ｅ）の担持量とは、工程〔Ａ〕のスラリー調製時に界面活性剤が添加される場合、その界面活性剤の添加量を含まないものである。

噴霧乾燥粒子への界面活性剤の担持方法としては、例えば、回分式や連続式の公知の混合機を用いる方法が挙げられる。回分式で行う場合は、混合機への仕込み方法は、混合機を運転しながら、（１）混合機に噴霧乾燥粒子を仕込んだ後、界面活性剤を添加する、（２）混合機に噴霧乾燥粒子と、界面活性剤を少量ずつ仕込む、（３）噴霧乾燥粒子の一部を混合機に仕込んだ後、残りの噴霧乾燥粒子と界面活性剤とを少量ずつ仕込む等の方法をとることができる。

これらの方法の中で、特に上記（１）が好ましい。また、界面活性剤は液体状態で添加することが好ましく、さらに液体状態の界面活性剤を噴霧して供給することが好ましい。

【００３５】

工程〔Ｄ〕で好ましく用いられる混合装置としては、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機株式会社製）、ハイスピードミキサー（深江工業株式会社製）、バーチカルグラニュレーター（株式会社パウレック製）、レディゲミキサー（松坂技研株式会社製）、プロシェアミキサー（太平洋機工株式会社製）、ナウターミキサー（ホソカワミクロン株式会社製）等が挙げられる。

好ましい混合装置としては、溶解性に優れた単核性洗剤粒子を多く含有するベース洗剤

粒子（ａ）を製造する観点から、噴霧乾燥粒子に強い剪断力がかかりにくい（噴霧乾燥粒子を崩壊させにくい）装置であり、界面活性剤の分散効率の観点から混合効率のよい装置が好ましい。中でも特に好ましくは、横型の混合槽で円筒の中心に攪拌軸を有し、この軸に攪拌羽根を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサー（横型混合機）であるレディゲミキサー、プロシェアミキサー等である。

また、その他の連続型混合装置としては、例えばフレキソミックス型（株式会社パウレック製）、タービュライザー（ホソカワミクロン株式会社製）等がある。

混合装置内の温度は、界面活性剤の融点より高いことが好ましく、該融点より５０℃高い温度までがより好ましく、該融点より１０℃～３０℃高い温度が更に好ましい。また、この工程で陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は、当該酸前駆体が反応できる温度に昇温して混合を行えばより好ましい。

また、好適なベース洗剤粒子を得るための回分式の混合時間、及び連続式混合における平均滞留時間は、１～２０分間が好ましく、２～１０分間がより好ましい。

【００３６】

また、非イオン性界面活性剤が使用される場合は、融点４５～１００℃、分子量１０００～３００００の水溶性非イオン性有機化合物（以下、「融点上昇剤」という）又はこの水溶液を、界面活性剤の添加前、添加と同時、添加途中、又は添加後、又は界面活性剤に予め混合して添加し、耐ケーキング性、洗剤粒子群中の界面活性剤のシミ出し性を抑制することができる。融点上昇剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、プルロニック型非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

融点上昇剤の使用量は、噴霧乾燥粒子１００質量部に対して５質量部以下が好ましく、３質量部以下がより好ましい。

工程〔Ｄ〕は、スラリーの調整工程〔Ａ〕において、界面活性剤の水溶液等を添加した場合には、混合機で混合しながら及び／又は混合した後に、余剰の水分を乾燥する工程を有してもよい。

また、界面活性剤の添加前、添加と同時、添加途中、又は添加後に、前記の洗浄ビルダーを添加することもできる。洗浄ビルダーを添加することで、ベース洗剤粒子の粒子径をコントロールすることができ、また洗浄力の向上を図ることができる。

この工程における洗浄ビルダーの使用量は、洗剤粒子の単核性の維持、高速溶解性、粒子径コントロールの観点から、噴霧乾燥粒子１００質量部に対して１～８０質量部が好ましく、５～７０質量部がより好ましく、１０～６０質量部が更に好ましい。

【００３７】

＜工程〔２〕：表面改質工程＞

工程〔２〕では、工程〔１〕で得られたベース洗剤粒子（ａ）の表面を改質するために、層状粘土鉱物（ｂ）及びゼオライト（ｃ）を含有する表面改質剤を添加する表面改質工程を１工程又は２工程を繰り返して行うことができる。

前記のとおり、層状粘土鉱物（ｂ）のメジアン粒子径は１～４０μｍが好ましく、ゼオライト（ｃ）の一次粒子の平均粒径が１０μｍ以下であることが好ましいが、それらの平均粒径と添加量とが前記範囲内であれば、溶解性の低下を回避した上で、十分な耐ケーキング性向上効果が期待できる。

表面改質剤の添加方法は特に限定されないが、工程〔Ｄ〕で用いたような回分式や連続式の公知の混合機は、強い剪断力がかかりにくく（ベース洗剤粒子を崩壊させにくい）、かつ混合効率が高い（分散性が高い）ので、表面改質剤をベース洗剤粒子の表面上に適度に分散させることができるため好ましい。

また工程〔２〕で、バインダー成分を添加すると、表面改質剤の付着性が高まるので好ましい。好適なバインダー成分、及び添加量は前記と同じである。

バインダー成分の添加方法としては、例えば、回分式や連続式の公知の混合機を用いる方法が挙げられる。回分式で行う場合は、混合機を運転しながら、（１）表面改質剤とバインダー成分を別々に又は同時に添加する、（２）表面改質剤とバインダー成分を少量ず

つ交互に添加する等の方法をとることができる。また、２種類以上のバインダー成分を使用する場合は、同時に添加してもよいし、表面改質剤を添加する前後に分けて添加してもよい。

バインダー成分で、常温で固体のものは、溶融させた後で噴霧して供給することが好ましい。また常温で液体のバインダー成分は、混合機内部よりも温度を上げてから噴霧して供給することが好ましい。

工程〔２〕で好ましく用いられる装置としては、工程〔Ｄ〕で記載した混合装置が挙げられる。

溶解性と保存安定性に優れた洗剤粒子を得るための回分式の混合時間、及び連続式の混合における平均滞留時間は、１～２０分間が好ましく、２～２０分間が更に好ましい。

また表面改質剤の添加前、添加と同時、添加途中に前記洗浄ビルダーを添加することも可能である。洗浄ビルダーを添加することで、洗剤粒子群の粒子径をコントロールすることができ、また洗浄力の向上を図ることができる。

【００３８】

＜洗剤組成物＞

本発明の洗剤組成物は、上記で得られた本発明の洗浄粒子を含有する組成物であり、例えば、本発明の洗剤粒子及び別途添加される洗剤成分を混合して得られる。本発明の洗剤組成物は、粉末洗剤を用いる用途であれば特に限定はなく用いることができるが、例えば、衣料用粉末洗剤、自動食器洗浄機用洗剤等として特に好適に用いることができる。

別途添加される洗剤成分としては、例えば、ビルダー顆粒等の公知の洗浄剤基材、漂白剤（過炭酸塩、過ホウ酸塩、漂白活性化剤等）、漂白活性化剤、再汚染防止剤（カルボキシメチルセルロース等）、柔軟化剤、還元剤（亜硫酸塩等）、蛍光増白剤、消泡剤（シリコーン等）、セルラーゼやプロテアーゼ等の酵素、染料、香料等が挙げられる。

洗剤組成物中の洗剤粒子の含有量は、洗浄能力の観点から、５０質量％以上が好ましく、６０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上が更に好ましく、８０質量％以上が特に好ましい。また、別途添加される洗剤成分の洗剤組成物中における含有量は、５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下がさらに好ましく、２０質量％以下が特に好ましい。

【実施例】

【００３９】

以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「％」は特記しない限り「質量部」及び「質量％」である。また、噴霧乾燥粒子、界面活性剤組成物及び洗剤粒子の物性は以下の方法で測定し、評価した。

（１）水分：ＪＩＳ　Ｋ００６８に規定された方法で測定した。

（２）平均粒径：ＪＩＳ　Ｚ８８０１の標準篩（目開き２０００～１２５μｍ）を用いて５分間振動させた後、篩目のサイズによる質量分率からメジアン径を算出した。

（３）嵩密度：ＪＩＳ　Ｋ３３６２に規定された方法で測定した。

（４）水不溶分

１５０ｍｍ×１５０ｍｍに切断したアルミホイルとメッシュ網（１１０ｍｍφ：４００メッシュ又は２００メッシュ）の合計質量〔ａ〕を精密天秤で測定した。

１リットルのビーカーに５℃の水道水を１Ｌ入れ、スターラーピース（３５ｍｍ×８ｍｍφ）を投入し、マグネティックスターラーで８００ｒｐｍで攪拌し、秤量した洗剤粒子１．０００ｇを加え１０分間攪拌を継続し、１０分後、ホルダーに固定したメッシュ網で濾過した。使用したビーカー、スターラーピース、ホルダーを５℃の水でリンスし、残留物をメッシュ上に回収した。

使用したメッシュ網は、濾紙上に置き余分な水分、泡を取り除いた後に１５０ｍｍ×１５０ｍｍに切断したアルミホイルで包み、残留物が損失しないようにし、１０５℃で３０分乾燥した後、デシケーター内で１０分冷却し、精密天秤で質量〔ｃ〕を測定した。

水不溶分（％）＝（操作後のメッシュ＋アルミホイル〔ｃ〕－操作前のメッシュ＋アルミホイル〔ａ〕）／（供試サンプル質量〔ｂ〕）

【００４０】
（５）篩通過率
濾紙（ＡＤＶＡＮＴＥＣ社製　Ｎｏ．２）で長さ１０．２ｃｍ×幅６．２ｃｍ×高さ４ｃｍの天部のない箱を作り、四隅をステープラーでとめた。試料５０ｇを入れ、温度３０℃、湿度７０％ＲＨ雰囲気下、２１日間及び２８日間放置した後のケーキング状態を評価するため、下記の篩通過率を求めた。
篩通過率：試験後の試料を篩（ＪＩＳ　Ｚ　８８０１規定の目開き４７６０μｍ）上に静かにあけ、通過した粉末質量を計り、試験後の試料に対する篩通過率（％）を求める。
洗剤粒子の耐ケーキング性は、２１日保存後の篩通過率が好ましくは９０％以上、より好ましくは９２％以上、２８日保存後の篩通過率が好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上である。
（６）シミ出し性
篩通過率試験を行った濾紙の容器の底部（粉体と非接触面）でのシミ出し状態を目視評価した。評価は、底部の濡れ面積で判定し、下記のＡ～Ｄランクとした。
ランクＡ：１／４程度の面が濡れている。
ランクＢ：１／２程度の面が濡れている。
ランクＣ：３／４程度の面が濡れている。
ランクＤ：全面が濡れている。
洗剤粒子のシミ出し性は、上記評価が好ましくはＣランク以上、より好ましくはＢランクであれば搬送系での機器への付着防止、容器へのシミ出し防止の工夫が不要となり好ましい。
【００４１】
製造例１（噴霧乾燥粒子の調製）
混合槽に水４１０部を入れ、水温が４５℃に達した後に、硫酸ナトリウム（四国化成株式会社製、無水中性芒硝）１１０部、亜硫酸ナトリウム（三井化学株式会社製、亜硫酸ソーダ）８部、蛍光染料（チバスペシャリティケミカルス社製、チノパールＣＢＳ－Ｘ）２部を添加して１０分間攪拌した。炭酸ナトリウム（セントラル硝子株式会社製、デンス灰、平均粒径：２９０μｍ）１２０部を添加し、４０％ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（花王株式会社製、質量平均分子量１万）１５０部を添加し１０分間攪拌し、塩化ナトリウム（南海塩業株式会社製、ナクルＮ）４０部と、更にゼオライト（ＺＥＯＢＵＩＬＤＥＲ社製、ゼオビルダー、４Ａ型、平均粒径：３．５μｍ）１６０部を添加し、１５分間攪拌して均質なスラリーを得た（スラリー水分５０％、温度５０℃）。
スラリーをポンプで噴霧乾燥塔（向流式）に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧２．５ＭＰａで噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度２８５℃で供給され、塔頂より９８℃で排出された。得られた噴霧乾燥粒子の水分は０．０％、嵩密度は５１０ｇ／Ｌ、平均粒径２９０μｍであった。
【００４２】
製造例２（界面活性剤組成物の調製）
ポリオキシエチレンアルキルエーテル（花王株式会社製、ノニオン界面活性剤、エマルゲン１０８ＫＭ、エチレンオキサイド平均付加モル数：８．５、アルキル鎖の炭素数：１２～１４）８４０部とポリエチレングリコール（三井化学株式会社製、ＰＥＧ１３０００、質量平均分子量：１００００、固形分６０％）６９部を８０℃に加熱し、そこにドデシルベンゼンスルホン酸（花王株式会社製、ネオペレックスＧＳ）９６０部と４８％水酸化ナトリウム水溶液２５８部を添加、撹拌して界面活性剤組成物を調製した。
【００４３】
実施例１（洗剤粒子の調製）
レディゲミキサー（松坂技研株式会社製、容量１３０Ｌ、ジャケット付；８０℃の温水流量１０Ｌ／分）に製造例１で得られた噴霧乾燥粒子を５０部、前記炭酸ナトリウム６．５部、結晶性ケイ酸ナトリウム（株式会社トクヤマシルテック製、プリフィード６Ｎを粉砕し、平均粒径１０μｍにして使用）２部を投入し、主軸（攪拌翼、回転数：６０ｒｐｍ

、周速：１．６ｍ／ｓ）の攪拌を開始し、そこに、製造例２で得られた界面活性剤組成物（有効分１９．１部、水分２．２部、８０℃）２１．３部を２分間で投入した後、５分間攪拌を行い、噴霧乾燥粒子に界面活性剤組成物を担持させてベース洗剤粒子を得た。

レディゲミキサーの運転条件を主軸（攪拌翼、回転数：６０ｒｐｍ、周速：１．６ｍ／ｓ）で保持しながら、層状粘土鉱物（ラディオッサ社製、スメクタイト型層状粘土鉱物、「ベントナイト」、平均粒径：１２μｍ、主成分：$[Mg_aAl_b(Si_2O_5)_4(OH)_4]^{X-}\cdot Me^{X+}$）６部と前記ゼオライト５部を添加した後、主軸（回転数：１２０ｒｐｍ、周速：３．１ｍ／ｓ）とチョッパー（回転数：３６００ｒｐｍ、周速：２８ｍ／ｓ）の攪拌を３０秒間行った。レディゲミキサーの運転条件を、主軸（攪拌翼、回転数：６０ｒｐｍ、周速：１．６ｍ／ｓ）に戻し、更に前記ゼオライト１０部を添加した後、更にもう一度主軸（回転数：１２０ｒｐｍ、周速：３．１ｍ／ｓ）とチョッパー（回転数：３６００ｒｐｍ、周速：２８ｍ／ｓ）の攪拌を３０秒間行った後、排出し、洗剤粒子を得た。得られた洗剤粒子の水分は１．４％であり、界面活性剤組成物の水分の蒸発率は３５％であった。得られた洗剤粒子の組成及び物性を表１に示す。

【００４４】

実施例２～４及び比較例１～２（洗剤粒子の調製）

実施例１において、炭酸ナトリウム粒子及び層状粘土鉱物の投入量を表１に示す量に変更した以外は、実施例１と同様にして洗剤粒子を得た。得られた洗剤粒子の組成及び物性を表１に示す。

比較例３（洗剤粒子の調製）

実施例１において、層状粘土鉱物の投入タイミングを噴霧乾燥粒子、炭酸ナトリウム、結晶性ケイ酸ナトリウムと同時に投入するように変更した以外は、実施例１と同様にして洗剤粒子を得た。得られた洗剤粒子は、層状粘土鉱物（ｂ）とゼオライト（ｃ）からなる表面改質剤で被覆されていなかった。得られた洗剤粒子の組成及び物性を表１に示す。

【００４５】

【表１】

表１

			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
ベース洗剤粒子(a)		噴霧乾燥粒子(d)	50	50	50	50	50	50	50
		界面活性剤組成物(e)	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
		炭酸ナトリウム粒子	6.5	8	9.5	5	12	2.5	6.5
		結晶性ケイ酸ナトリウム	2	2	2	2	2	2	2
		層状粘土鉱物(b)	—	—	—	—	—	—	6
表面改質剤		層状粘土鉱物(b)	6	4.5	3	7.5	0.5	10	—
		ゼオライト(c)	15	15	15	15	15	15	15
水分			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
合計			100	100	100	100	100	100	100
層状粘土鉱物(b)／ゼオライト(c)			0.4	0.3	0.2	0.5	0.03	0.67	0
評価	初期	平均粒径	310	313	318	305	325	302	316
		嵩密度	802	796	793	805	792	810	805
		水不溶分（400mesh）	0.62	0.54	0.45	0.74	0.41	1.22	1.31
		水不溶分（200mesh）	0.22	0.20	0.21	0.29	0.2	0.41	0.44
	21日保存	篩通過率	100	100	100	100	86	100	100
		シミ出し性	A-B	A-B	A-B	A	C	B	C
		水不溶分（400mesh）	0.65	0.58	0.49	0.77	0.49	1.35	1.44
		水不溶分（200mesh）	0.28	0.24	0.23	0.33	0.22	0.48	0.52
	28日保存	篩通過率	100	96	94	100	69	99	98
		シミ出し性	B	B	B	A-B	D	B-C	C-D
		水不溶分（400mesh）	0.71	0.65	0.58	0.88	0.58	1.52	1.61
		水不溶分（200mesh）	0.3	0.26	0.25	0.36	0.26	0.52	0.55

【００４６】

表１から、実施例１～４の洗剤粒子は、溶解性及び保存安定性に優れていることが分かる。これに対して、比較例１は、ゼオライトに対する層状粘土鉱物の比率が少ないため、保存後の耐ケーキング性及びシミ出し性が、実施例に比べて著しく劣る。比較例２は、ゼオライトに対する層状粘土鉱物の比率が多いため、初期、保存後のいずれも溶解性が実施例に比べて著しく劣る。比較例３は、実施例１と同じ量の層状粘土鉱物を配合しており、耐ケーキング性とシミ出し性に関しては実施例と遜色ないが、層状粘土鉱物を、表面改質剤の成分ではなくベース洗剤粒子の成分として使用しているため、界面活性剤組成物との接触が起こりやすく、溶解性が実施例に比べて著しく劣っている。

以上の結果から、〔層状粘土鉱物（ｂ）／ゼオライト（ｃ）〕の質量比を本発明の範囲内として表面改質剤として用いた場合に、極めて優れた溶解性と保存安定性を同時に実現できることが明らかである。また、実施例１～４の洗剤粒子は、コンパクト洗剤に適する嵩密度と平均粒径を有している。

フロントページの続き

(72)発明者　野口　俊治
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　岡原　雅臣
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　小塚　淳
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

Ｆターム(参考) 4H003 AB19 AC08 BA10 CA18 CA20 CA21 EA12 EA15 EA16 EA19
EA21 EA27 EA28 EB30 EB36 ED02 FA09 FA32 FA41