

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 6 日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035608 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 17/06 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 1/722 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016969
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 14 日 (14.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-282950 2004 年 9 月 29 日 (29.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (**LION CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 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): 牧野 誠 (**MAKINO, Makoto**) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (**SHIGA, Masatake et al.**); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POWDERY DETERGENT COMPOSITION FOR CLOTHING

(54) 発明の名称: 衣料用粉末洗剤組成物

(57) Abstract: A powdery detergent composition for clothing characterized by containing 5-30 mass% surfactants and 0.01-5 mass% silicone having a viscosity as measured at 60°C of 3,000 mPa·s or higher, the surfactants including 0.5-8 mass% nonionic surfactant represented by the formula (I): $RXO-(EO)_n-(PO)_mM$ (I) (wherein R represents C₇₋₂₂ alkyl or alkenyl; X represents -CH₂- or -CO-; EO represents a unit of ethylene oxide which has added; n, which indicates the average number of moles of the oxide which has added, is 3-30; PO represents a unit of propylene oxide or butylene oxide which has added; m, which indicates the average number of moles of the oxide which has added, is 1-10; and M represents hydrogen or C₁₋₄ alkyl).

(57) 要約: 本発明は、5 質量%以上 30 質量%以下の界面活性剤、および 0.01 質量%以上 5 質量%以下の、60°Cでの粘度が 3,000 mPa・s 以上であるシリコーン含有し、前記界面活性剤は、0.5 質量%以上 8 質量%以下の式 (I): $RXO-(EO)_n-(PO)_mM$ (I) (式中、R は炭素数 7~22 のアルキル基又はアルケニル基を表し、X は -CH₂-又は -CO-を表し、EO はエチレンオキシドの付加単位を表し、n は、その平均付加モル数として 3~30 の数を表し、PO はプロピレンオキシド又はブチレンオキシドの付加単位を表し、m はその平均付加モル数として 1~10 の数を表し、M は水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基を表す) で表わされる非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする衣料用粉末洗剤組成物に関する。

WO 2006/035608 A1

明 細 書

衣料用粉末洗剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、衣料用粉末洗剤組成物に関し、特にドラム式洗濯機で使用した際に泡立を抑制した洗剤組成物に関するものである。

本願は、2004年9月29日に出願された特願2004-282950号に基づいて優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 日本における、衣料用洗濯機はトップローディング型の全自動洗濯機が主流であるが、近年乾燥機能付きのドラム式洗濯機の出荷が増加している。一方、欧州ではドラム式洗濯機が主流であり、東南アジア諸国もドラム式洗濯機の保有率が日本と比較して高い。

ドラム式洗濯機はトップローディング型の全自動洗濯機と比べて洗濯水量が少なく洗淨液の洗剤濃度が高い。また機種によっては高温(60℃以上)で洗濯を行う機能を有しているために洗濯時に発泡し、泡がオーバーフローするという問題が発生する。

一方、洗剤組成も日本国内は無リンタイプの高嵩密度洗剤が主流となっているが、東南アジア諸国では、有リンタイプの従来型の洗剤が主に使用されている。また従来型の洗剤は一般に洗濯一回当たりの使用量も多いためより泡立ちやすくなっている。

[0003] 洗淨時の泡立ちを抑制するために、低泡性の非イオン界面活性剤、石鹼とシリコーンコンパウンドとを組み合わせた洗剤やシリコーン消泡剤造粒物を配合した洗剤等が提案されている(例えば特許文献1～2参照)。

石鹼の消泡メカニズムは、石鹼が洗濯液中のCaイオンと反応して生成する不溶性のカルシウム石鹼が泡を破泡するものである。そのため、リン系カルシウム捕捉剤や高分子カルシウム捕捉剤など洗淨液中のカルシウムを強力に捕捉してしまうものを配合すると、カルシウム石鹼が形成しにくくなるため抑泡効果が発揮できなくなる。

低泡タイプの非イオン界面活性剤は、上記の問題は起こらず、また洗浄効果も有する利点を持っているが、主に液体の基材であるため粉末洗剤に多量に添加すると洗剤がベタツいてしまうなど、商品価値上の問題が生じることがある。

また、シリコーン消泡剤は、消泡効果は非常に優れているが、低泡性の非イオン界面活性剤、石鹼に比べると高価であること、消泡以外に洗浄効果は期待できないなどの問題がある。特に、高温(60℃以上)で洗濯を行う場合には、さらなる抑泡効果が求められていた。

特許文献1:特開平03-269098号公報

特許文献2:特開平03-186307号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、世界各地の様々なドラム式洗濯機の使用環境に適合させるべく洗浄時の泡立ちが抑制された衣料用粉末洗剤組成物に関する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定の非イオン界面活性剤と、高粘度のシリコーンとを組み合わせると、高温(60℃以上)で洗濯を行う場合でも優れた抑泡効果が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0006] 本発明は、5質量%以上30質量%以下の界面活性剤、および、0.01質量%以上5質量%以下の、60℃での粘度が3,000mPa・s以上であるシリコーンを含有し、前記界面活性剤は、0.5質量%以上8質量%以下の式(I):



(式中、Rは炭素数7~22のアルキル基又はアルケニル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表し、EOはエチレンオキシドの付加単位を表し、nは、その平均付加モル数として3~30の数を表し、POはプロピレンオキシド又はブチレンオキシドの付加単位を表し、mはその平均付加モル数として1~10の数を表し、Mは水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す)

で表わされる非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする衣料用粉末洗剤組成

物に関する。

[0007] 前記洗剤組成物において、前記界面活性剤の含有量が5質量%以上15質量%未満であり、前記非イオン界面活性剤の含有量が0.5質量%以上4質量%未満であり、前記組成物のかさ密度が0.2g/ml以上0.6g/ml未満であることができる。

あるいは、前記洗剤組成物において、前記界面活性剤の含有量が15質量%以上30質量%以下であり、前記非イオン界面活性剤の含有量が2質量%以上8質量%以下であり、前記組成物のかさ密度が0.6g/ml以上1.5g/ml未満であることができる。

[0008] 前記洗剤組成物は、更に、1～30質量%の高分子系カルシウム捕捉剤及び／又はリン系カルシウム捕捉剤を含有することができる。

また、本発明は、シリコーンを洗剤スラリーに添加する、もしくは噴霧乾燥粉に噴霧することを特徴とする、前記洗剤組成物の製造方法に関する。

発明の効果

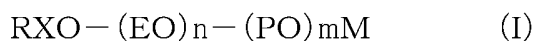
[0009] 本発明によれば、高温(60℃以上)で洗濯を行う場合でも優れた抑泡効果を発揮するドラム式洗濯機に好適な衣料用粉末洗剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の衣料用粉末洗剤組成物は下記(a)成分、(b)成分及び(c)成分を含有することを特徴とする。

(a)総量として5質量%以上30質量%以下の界面活性剤。

(b)0.5質量%以上8質量%以下の下記一般式(I)：



(式中、Rは炭素数7～22のアルキル基またはアルケニル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表し、EOはエチレンオキシドの付加単位を表し、nは、その平均付加モル数として3～30の数を表し、POはプロピレンオキシド又はブチレンオキシドの付加単位を表し、mはその平均付加モル数として1～10の数を表し、Mは水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す)

で表わされる非イオン界面活性剤。

(c)0.01質量%以上5質量%以下の、60℃での粘度が3,000mPa・s以上であるシ

リコーン。

さらに、上記衣料用粉末洗剤組成物は、(d) 高分子系カルシウム捕捉剤及び／又はリン系カルシウム捕捉剤を、1～30質量％含有することが好ましい。

[0011] 本発明の組成物は、(a) 成分として界面活性剤を組成物中に総量として5質量％以上30質量％以下含有する。より好ましい含有量は組成物のかさ密度により異なる。かさ密度が0.2g/ml以上0.6g/ml未満である場合は、界面活性剤の総量が5質量％以上15質量％未満であることが好ましい。また、かさ密度が0.6g/ml以上1.5g/ml未満である場合では、界面活性剤の総量が15質量％以上30質量％以下であることが好ましい。

[0012] 界面活性剤として、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、半極性界面活性剤が挙げられ、洗剤に用いられる各種のものを用いることができるが、好ましくは、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が用いられる。

アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩、石鹼などが好ましい。

非イオン界面活性剤としては、後記の(b)成分の他に、アルキルエトキシレート、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等が好ましく用いられる。

[0013] 本発明の組成物は、(b)成分として、下記一般式(I)



で表わされる非イオン界面活性剤を含有する。

一般式(I)において、Rは炭素数7～22の(アルキル基またはアルケニル基)、好ましくは、炭素数10～18のアルキル基または炭素数17のアルケニル基を示す。

Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表す。EOはエチレンオキシドの付加単位を表す。nは、その平均付加モル数として3～30の数、好ましくは5～20の数を表す。POはプロピレンオキシド又はブチレンオキシドの付加単位を表し、好ましくはプロピレンオキシドの付加単位を表す。mはその平均付加モル数として1～10の数、好ましくは、1～5の数を表す。Mは水素原子または炭素数1～4のアルキル基、好ましくは、水素

原子またはメチル基を表す。

[0014] 本発明の組成物における前記(b)成分の含有量は、0.5質量%以上8質量%以下である。より好ましい含有量は組成物のかさ密度により異なる。かさ密度が0.2g/ml以上0.6g/ml未満である場合は、0.5質量%以上4質量%未満である。また、かさ密度0.6g/ml以上1.5g/ml未満ではある場合は、2質量%以上～8質量%以下である。

[0015] 本発明の組成物は、(c)成分として、60℃での粘度が3,000mPa・s以上、好ましくは、10,000mPa・s以上であるシリコーンを含む。

上記粘度の上限値は、好ましくは1,000,000mPa・s、更に好ましくは500,000mPa・sである。粘度の測定方法を以下に示す。

<粘度測定法>

シリコーン(純分100%)100gをPSNo. 11瓶に充填する。60℃恒温槽に1時間浸漬させてサンプルを一定温度にした後、B型粘度計(TOKIMEC製)を用い、測定温度60℃、ローターNo. 4、回転数12rpmで10回転後の粘度値を測定する。

[0016] 前記シリコーンが60℃で3,000mPa・s以上の粘度を有することが必要である理由は、洗剤製造時の原料スラリーにシリコーンを添加しても消泡効果が低下しないようにするためである。また同様の理由でドラム式洗濯機の加温洗濯コース(60℃)を選択した際に、上記より低粘度のシリコーンは洗濯液中で消泡効果が低下してしまうためである。これは、シリコーンが微分散してしまったからであると推定している。また、洗剤組成物中での保存安定性は高粘度(高分子量)の物の方が良好である。

上記シリコーンとしては、ジメチルシリコーンを使用するが、特に好ましくは、シリコーン分子の一部もしくは全部にジメチルシリコーンの分岐または／もしくはPOE変性基を有するものである。

前記シリコーンの含有量は、純分として0.01質量%以上5質量%以下、好ましくは0.03質量%以上1.0質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上0.5質量%以下である。

[0017] 本発明の組成物は、さらに、(d)成分として、高分子系カルシウム捕捉剤及び／又はリン系カルシウム捕捉剤を1～30質量%を含むことが好ましい。

高分子系カルシウム捕捉剤としては、アクリル酸／マレイン酸モル比＝9／1～5／5、質量平均分子量が10,000～100,000であるアクリル酸マレイン酸共重合体が好ましく用いられる。組成物中における高分子系カルシウム捕捉剤の含有量は、好ましくは1～10質量％である。

リン系カルシウム捕捉剤としては、トリポリリン酸塩、ピロリン酸塩、ヒドロキシエタンジホスホン酸が好ましく用いられる。組成物中におけるリン系カルシウム捕捉剤の含有量は、好ましくは5～30質量％である。

前記高分子系カルシウム捕捉剤とリン系カルシウム捕捉剤は、併用して使用しても良い。

[0018] 本発明の組成物には、上述した成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、さまざまな添加剤を含有させることができる。この添加剤としては、

- (1) 無機ビルダーとして、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、結晶性ゼオライトなど、
- (2) 有機ビルダーとして、クエン酸塩、コハク酸塩、ポリアクリル酸塩、アクリル酸とマレイン酸の共重合体、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸塩、ポリアセタールカルボキシレート、アスパラギン酸二酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシン二酢酸塩などのアミノカルボン酸塩など、
- (3) 吸油性担体として、非晶質シリカ、非晶質珪酸カルシウム、非晶質アルミノ珪酸塩など、
- (4) 漂白剤及び漂白活性化剤として、過炭酸塩、過硼酸塩、4-デカノイルオキシ安息香酸、4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなど、
- (5) 表面改質剤として、微粉炭酸カルシウム、微粉ゼオライト、ポリエチレングリコール、顆粒ゼオライトなど、
- (6) 再汚染防止剤として、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ソイルリリースポリマー、ポリビニルピロリドンなど、
- (7) 増量剤として、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなど、
- (8) 風合い向上剤として、ベントナイトなどの粘土鉱物など、

- (9)還元剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウムなど、
- (10)油ゲル化剤として、12-ヒドロキシステアリン酸、金属石鹸など、
- (11)香料類、
- (12)色素類、蛍光剤、
- (13)凝集抑制剤として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、重炭酸カリウム、塩化バリウムの2水塩、リン酸2水素カリウム、リン酸水素カリウム、亜硫酸カリウム、塩化カルシウムの6水塩、塩化マグネシウムの6水塩、尿素、L-アスコルビン酸、などを用いることができる。

[0019] 本発明の組成物を製造する際に、シリコーンを洗剤スラリーに添加する、もしくは噴霧乾燥粉に添加する方法を用いて組成物を製造すると優れた効果が得られる。

シリコーンを洗剤スラリーに添加する場合には、水に、アニオン界面活性剤(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩など)、カルシウム捕捉剤(A型ゼオライト、トリポリリン酸塩、高分子系カルシウム捕捉剤など)、無機塩(炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩)、その他成分(亜硫酸塩、蛍光剤)及びシリコーンを混合して、水分約40%の噴霧乾燥用スラリーを調製する。これを噴霧乾燥塔にて、噴霧乾燥し、水分5%~7%の噴霧乾燥粒子とする。

噴霧乾燥粉に噴霧する場合には、上記の噴霧乾燥用スラリーの調製において、シリコーンを含まないスラリーを調製し、これを噴霧乾燥し、水分5%~7%の噴霧乾燥粒子とする。これにシリコーンを噴霧して添加する。

以下に実施例で、その製造法の詳細を示す。

実施例

[0020] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0021] 製法1(シリコーン、非イオン界面活性剤を噴霧乾燥粉に噴霧する方法)

攪拌装置を有するジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を60℃にした。これにアニオン界面活性剤(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩など)、カルシウム捕捉剤(必要に応じてA型ゼオライト、トリポリリン酸塩、高分子系カルシウム捕捉剤)、無機塩(炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩)およびその他成分(亜硫酸塩、

蛍光剤)を混合した。20分間攪拌し、水分38%の噴霧乾燥用スラリーを調製した。これを、向流式噴霧乾燥塔にて、熱風温度280℃の条件で噴霧乾燥し、水分5%~7%の噴霧乾燥粒子を得た。

得られた噴霧乾燥粉にA型ゼオライト(組成物中の3%分)を添加し表面処理を行った後、非イオン界面活性剤およびシリコーン、香料を噴霧した。なおシリコーンは予め香料と混合してから噴霧した。最後に、酵素およびその他の乾式混合成分(必要に応じて、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩の一部を混合可能)を混合し洗剤組成物を得た。

[0022] 製法2(シリコーン、非イオン界面活性剤をスラリーに混合し噴霧乾燥を行う方法)

攪拌装置を有するジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を60℃に調整した。これにアニオン界面活性剤(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩など)、カルシウム捕捉剤(必要に応じてA型ゼオライト、トリポリリン酸塩、高分子系カルシウム捕捉剤)、無機塩(炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩)、非イオン界面活性剤、シリコーン、およびその他成分(亜硫酸塩、蛍光剤)を混合した。20分間攪拌し、水分38%の噴霧乾燥用スラリーを調製した。これを、向流式噴霧乾燥塔にて、熱風温度280℃の条件で噴霧乾燥し、水分5%~7%の噴霧乾燥粒子を得た。

得られた噴霧乾燥粉にA型ゼオライト(組成物中の3%分)を添加し表面処理を行った後、香料を噴霧した。最後に、酵素およびその他の乾式混合成分(必要に応じて、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩の一部を混合可能)を混合し洗剤組成物を得た。

[0023] 製法3(シリコーン造粒物を調整した後、洗剤粒子と乾式混合する方法)

本発明のシリコーン消泡剤溶液を用い、特開2000-063887号第19段落に記載のシリコーン消泡剤粒子の製造方法に準拠し、シリコーン造粒物を調整した。下記の製法で得られる噴霧乾燥粉に混合して洗剤組成物とした。

攪拌装置を有するジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を60℃に調整した。これにアニオン界面活性剤(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩など)、カルシウム捕捉剤(必要に応じてA型ゼオライト、トリポリリン酸塩、高分子系カルシウム捕捉剤)、無機塩(炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩)およびその他成分(亜硫酸塩、蛍光剤)を混合した。20分間攪拌し、水分38%の噴霧乾燥用スラリーを調製

した。これを、向流式噴霧乾燥塔にて、熱風温度280℃の条件で噴霧乾燥し、水分5%～7%の噴霧乾燥粒子を得た。

得られた噴霧乾燥粉にA型ゼオライト(組成物中の3%分)を添加し表面処理を行った後、非イオン界面活性剤と香料を噴霧し、シリコーン造粒物を混合した。最後に、酵素およびその他の乾式混合成分(必要に応じて、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩の一部を混合可能)を混合し洗剤組成物を得た。

[0024] 製法4(高嵩密度洗剤での配合方法)

(株)マツボー製のレディゲミキサーFKM-50Dに、粉体原料として、炭酸ナトリウム、A型ゼオライト、及び硫酸ナトリウムを投入し、主軸回転数150rpmで1分間攪拌した。その後造粒機を停止し、粉体が静止した状態で粉体層の上にアルキルベンゼンスルホン酸水性スラリー(アルキル基の炭素数8～18、アルキルベンゼンスルホン酸含有量96%、)を投入後、20秒静置して該水性スラリーの一部が粉体層にしみこんだ状態で、下記の条件にて攪拌して中和造粒を行った。

[0025] 中和造粒条件

充填率30%、軸回転数150rpm、チョッパー回転数3000rpm、Fr数2.2、ジャケット入口温度15℃、ジャケット流量600リットル/時間、中和造粒時間5分間で中和終了後、シリコンおよび高分子ポリマーの液体原料を添加し、同一条件で2分間造粒した。得られた高嵩密度洗剤ベースにA型ゼオライト(組成物中の3%分)を添加し表面処理を行った後、香料を噴霧した。最後に、酵素およびその他の乾式混合成分(必要に応じて、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩の一部を混合可能)を混合し洗剤組成物を得た。

[0026] 実施例1～7及び比較例1

下記表1及び2に示す製造方法に従って、下記表1及び2に示す組成の洗剤組成物を、各々、製造した。

[0027] シリコーンの粘度の測定方法

シリコーン基材(純分100%)100gを、PSNo. 11瓶に充填し、60℃恒温槽1時間浸漬させて一定温度にした後、B型粘度計(TOKIMEC製)を用いて、測定温度60℃、ローターNo. 4、回転数12rpmで、ローターが10回転した後に粘度値を測定し

た。

[0028] ドラム式洗濯機での泡立ちの評価方法

シャープ製ドラム式洗濯機(形式ES61型)に綿肌シャツ2kgを入れ、洗剤投入ケースに、表1に示す標準使用量(洗剤組成毎に、設定した洗濯物2kgあたりの標準使用量)の前記洗剤組成物を加えた。

標準洗濯コース、温度60℃を選択し、洗浄を開始後、前面窓(直径約250mm)に取り付けたスケールを用いて、洗浄中に生じた泡の最大の高さを測定した。泡高さの数値が低ければ、抑泡効果が高いことを意味する。

判定基準

A:泡立ちが60mm未満(前面窓の約1/4のレベル)

B:泡立ちが60mm以上120mm未満(前面窓の約1/2未満のレベル)

C:泡立ちが120mm以上250mm未満(前面窓の全面未満のレベル)

D:泡立ちが250mm以上(前面窓の全面を覆っているレベル)

なお、AおよびBと判定された組成物について、良好な抑泡効果を有する洗剤組成物と判定した。

[0029] 保存試験

実施例1及び実施例6の洗剤を、市販洗剤容器(ライオン(株)スーパートップ1.2 Kg)に充填し、50℃で二週間保管し、熱履歴をかけた後の泡立ちを評価した。その結果、実施例1の洗剤の泡立ちは変化していなかったが、実施例6の洗剤はやや泡高くなっていた(前記判定基準のAからBに変化した)。

[0030] 使用原料

・LAS-H:直鎖アルキル(炭素数10~14)ベンゼンスルホン酸ナトリウム(ライオン(株)製ライボンLH-200(純分96%))

・LAS-Na:直鎖アルキル(炭素数10~14)ベンゼンスルホン酸ナトリウム(ライオン(株)製ライボンLH-200(純分96%))を48%水酸化ナトリウム水溶液で中和したもの)

・AOS-Na:炭素数14~18のアルキル基をもつ α -オレフィンスルホン酸ナトリウム(ライオン(株)製)

- ・MES:炭素数12～18のアルキル基をもつ α -スルホ脂肪酸メチルエステルのナトリウム塩(ライオン(株)製、純分70%、固形分72～73%)
 - ・石鹼:炭素数12～18のアルキル基をもつ脂肪酸ナトリウム(ライオン(株)製、C12:0.9%、C18:80.2%、不飽和脂肪酸80.2%、分子量289、純分67～68%、タイター47.0°C)
- [0031] ・ノニオンA:ライオン化学(株)製商品名LMAEP-15030(炭素数12～14のアルコールにEO平均15モル、PO平均3モル、ブロック付加)
- ・ノニオンB:ライオン化学(株)製商品名EP5020(炭素数12～14のアルコールにEO平均5モル、PO平均2モル、ブロック付加)
- ・シリコンA:東レダウコーニング・シリコン(株)製商品名Q2-3302(粘度38500 mPa・s/60°C)
- ・シリコンB:信越化学(株)製商品名KS-538(粘度3500mPa・s/60°C)
- ・高分子A:日本触媒(株)製商品名アクアリックTL500
- ・高分子B:BASF(株)製商品名ソカラCP7
- ・トリポリリン酸Na:トリポリリン酸ナトリウム(三井化学製)
- ・ピロリン酸Na:ピロリン酸ナトリウム(太平化学産業製)
- [0032] ・珪酸Na:JIS 1号珪酸ナトリウム(大阪珪酸曹達社製)
- ・炭酸Na:重質炭酸ナトリウム、ソーダ灰(旭硝子(株)製)
- ・炭酸Ca:軽質炭酸カルシウム(白石工業製)
- ・亜硫酸Na:無水亜硫酸ナトリウム(神州化学(株)製)
- ・硫酸Na:中性無水芒硝K(日本化学(株)製)
- ・A型ゼオライト:4A型ゼオライト、シルトンB(水沢化学(株)製、純分80%)
- ・蛍光剤CBS:チノパールCBS-X(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・蛍光剤AMS:チノパールAMS-GX(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・酵素:サビナーゼ12TK(粉末状、ノボザイムズ社製)
- ・香料:特開2002-146399号公報の表11～18に記載の香料組成物A

[0033] [表1]

組成 (質量%)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
洗剤組成物の製造方法		1	2	3	1
(a)成分 (界面活性剤総量)		12	12	12	12
(a)成分	LAS・Na	8	8	8	8
	AOS・Na	2	2	2	2
	MES	0	0	0	0
	石鹼	0	0	0	0
(b)成分	ノニオン A	2	2	2	0
	ノニオン B	0	0	0	2
(c)成分	シリコーン A	0.3	0.3	0.8*	0
	シリコーン B	0	0	0	0.3
(d)成分	高分子 A	1	1	1	1
	高分子 B	0	0	0	0
	トリポリリン酸 Na	10	10	10	0
	ピロリン酸 Na	0	0	0	10
任意成分	珪酸 Na	8	8	8	8
	炭酸 Na	15	15	15	15
	炭酸 Ca	5	5	5	5
	炭酸 K	0	0	0	0
	亜硫酸 Na	1	1	1	1
	硫酸 Na	38.4	38.4	38.7	38.4
	A 型ゼオライト	3	3	3	3
	蛍光剤 CBS	0.2	0.2	0.2	0.2
	蛍光剤 AMS	0.2	0.2	0.2	0.2
	酵素	0.5	0.5	0.5	0.5
	香料	0.4	0.4	0.4	0.4
	水分	5	5	5	5
かさ密度 (g/ml)		0.51	0.52	0.49	0.50
標準使用量 (g/Wash)		80	80	80	80
泡高さ (mm) 製造直後		A	B	A	B

* : シリコーン造粒物としての添加量

[0034] [表2]

組成 (質量%)		実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
洗剤組成物の製造方法		4	1	1	-
(a)成分 (界面活性剤総量)		27	12	14	14
(a)成分	LAS-Na	25	8	8	8
	AOS-Na	0	2	0	2
	MES	0	0	2	0
	石鹼	0	0	2	4
(b)成分	ノニオン A	2	2	2	0
	ノニオン B	0	0	0	0
(c)成分	シリコーン A	0	0	0	0
	シリコーン B	0.3	0.3	0.3	0
(d)成分	高分子 A	0	1	0	1
	高分子 B	1	0	1	0
	トリポリリン酸 Na	0	10	10	10
	ピロリン酸 Na	0	0	0	0
任意成分	珪酸 Na	0	8	8	8
	炭酸 Na	26.6	15	15	15
	炭酸 Ca	0	5	5	5
	炭酸 K	10	0	0	0
	亜硫酸 Na	1	1	1	1
	硫酸 Na	6	38.4	36.4	36.7
	A 型ゼオライト	20	3	3	3
	蛍光剤 CBS	0.2	0.2	0.2	0.2
	蛍光剤 AMS	0.2	0.2	0.2	0.2
	酵素	0.5	0.5	0.5	0.5
	香料	0.2	0.4	0.4	0.4
	水分	7	5	5	5
かさ密度 (g/ml)		0.81	0.52	0.53	0.52
標準使用量 (g/Wash)		50	80	80	80
泡高さ (mm) 製造直後		A	A	A	D

[0035] 表1及び2に示す結果より、実施例1～7の洗剤組成物は、60℃での洗浄時においても良好な抑泡効果を発揮することができる洗剤組成物であることが示された。一方、比較例1の洗剤組成物は、泡立ちが激しく、ドラム式洗濯機に適するものではなかった。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明の衣料用粉末洗剤組成物は、高温(60℃以上)で洗濯を行う場合でも優れ

た抑泡効果を発揮することができ、ドラム式洗濯機に好適な洗剤組成物である。また、本発明の洗剤組成物の製造方法によれば、高温(60℃以上)で洗濯を行う場合でも優れた抑泡効果を発揮するドラム式洗濯機に好適な洗剤組成物を、組成物のベタツキなどを生じることなく、安価に製造することができる。

請求の範囲

- [1] 5質量%以上30質量%以下の界面活性剤;および
0.01質量%以上5質量%以下の、60℃での粘度が3,000mPa・s以上であるシリコーン;
を含有し、
前記界面活性剤は、0.5質量%以上8質量%以下の一般式(I):
$$\text{RXO}-(\text{EO})_n-(\text{PO})_m\text{M} \quad (\text{I})$$

(式中、Rは炭素数7~22のアルキル基又はアルケニル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表し、EOはエチレンオキシドの付加単位を表し、nは、その平均付加モル数として3~30の数を表し、POはプロピレンオキシド又はブチレンオキシドの付加単位を表し、mはその平均付加モル数として1~10の数を表し、Mは水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す)
で表わされる非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする衣料用粉末洗剤組成物。
- [2] 請求項1記載の衣料用粉末洗剤組成物であって、前記界面活性剤の含有量が5質量%以上15質量%未満であり、前記非イオン界面活性剤の含有量が0.5質量%以上4質量%未満であり、前記組成物のかさ密度が0.2g/ml以上0.6g/ml未満であることを特徴とする衣料用粉末洗剤組成物。
- [3] 請求項1記載の衣料用粉末洗剤組成物であって、前記界面活性剤の含有量が15質量%以上30質量%以下であり、前記非イオン界面活性剤の含有量が2質量%以上8質量%以下であり、前記組成物のかさ密度が0.6g/ml以上1.5g/ml未満であることを特徴とする衣料用粉末洗剤組成物。
- [4] さらに、1~30質量%の高分子系カルシウム捕捉剤及び/又はリン系カルシウム捕捉剤を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の衣料用粉末洗剤組成物。
- [5] シリコーンを洗剤スラリーに添加する、もしくは噴霧乾燥粉に噴霧することを特徴とする、請求項1~4のいずれかに一項に記載の衣料用粉末洗剤組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D17/06 (2006.01), **C11D1/722** (2006.01), **C11D3/37** (2006.01)

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)

C11D17/06 (2006.01), **C11D1/722** (2006.01), **C11D3/37** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-106508 A (The Procter & Gamble Co.), 12 June, 1985 (12.06.85), Claims; page 8, lower left column, line 1 to page 9, upper right column, line 5 & US 4732694 A & GB 8323131 A & EP 142910 A1 & MX 162069 A & CA 1231024 A & AT 32524 T & IE 57607 B	1-5 4
X Y	JP 8-239690 A (Dow Corning S.A.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; Par. No. [0056]; examples & US 5767053 A & GB 9426236 A & EP 718018 A2 & DE 69528342 T1 & CA 2166044 A & ES 2179090 T1	1-3, 5 4

☒ 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 application or patent 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
13 December, 2005 (13.12.05)Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-269098 A (Lion Corp.), 29 November, 1991 (29.11.91), Claims; page 3, lower right column, line 14 to page 4, upper left column, line 6; examples (Family: none)	1-5 4
A	JP 57-156008 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 27 September, 1982 (27.09.82), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D17/06 (2006.01), C11D1/722 (2006.01), C11D3/37 (2006.01)

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. C11D17/06 (2006.01), C11D1/722 (2006.01), C11D3/37 (2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

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 Y	JP 60-106508 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 1985.06.12, 特許請求の範囲, 第8頁左下欄第1行目-第9頁右上欄第5行目 & US 4732694 A & GB 8323131 A & EP 142910 A1 & MX 162069 A & CA 1231024 A & AT 32524 T & IE 57607 B	1-5 4
X Y	JP 8-239690 A (ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム) 1996.09.17, 特許請求の範囲, 【0056】, 実施例 & US 5767053 A & GB 9426236 A & EP 718018 A2 & DE 69528342 T1 & CA 2166044 A & ES 2179090 T1	1-3, 5 4

☒ 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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

13.12.2005

国際調査報告の発送日

20.12.2005

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)

山本 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

2935

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 3-269098 A (ライオン株式会社) 1991. 11. 29, 特許請求の範囲, 第 3 頁右下欄第 14 行目-第 4 頁左上欄第 6 行目, 実 施例 (ファミリーなし)	1-5 4
A	JP 57-156008 A (トーレ・シリコン株式会社) 1982. 09. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5