

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 1 月 6 日(06.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/001966 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 11/00 (2006.01) C11D 3/10 (2006.01)
C11D 1/14 (2006.01) C11D 17/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061038
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 29 日(29.06.2010)
- (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 2009-155157 2009 年 6 月 30 日(30.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 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): 川元 賢一郎 (KAWAMOTO, Kenichiro). 今泉 義信 (IMAIZUMI, Yoshinobu). 亀井 崇 (KAMEI, Takashi).
- (74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMMビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH BULK DENSITY DETERGENT GRANULES

(54) 発明の名称: 高嵩密度洗剤粒子群の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing detergent granules having a bulk density of not less than 650 g/L, which comprises the following steps 1-3. Step 1: a step wherein starting material powders having an oil absorption capacity of not less than 0.4 mL/g are mixed. Step 2: a step wherein water or an aqueous binder solution is added to the powder mixture obtained in step 1 and base granules are prepared using a low-shear granulator. Step 3: a step wherein the base granules obtained in step 2 are mixed with a surfactant composition that contains an anionic surfactant and water. By employing the method, high bulk density detergent granules which generally have extremely low skin irritation, good biodegradability and sharp particle size distribution can be produced with high yield. By having a sharp particle size distribution, a detergent is able to have not only improved appearance but also good fluidity and excellent manufacturability, and can be produced efficiently.

(57) 要約: 以下の工程 1～3 を含む、嵩密度 650 g/L 以上の洗剤粒子群の製造方法: 工程 1: 吸油能 0.4 mL/g 以上の粉末原料を混合する工程、工程 2: 工程 1 により得られた混合粉末に水又はバインダー水溶液を添加し、低剪断造粒機によってベース顆粒群を調製する工程、並びに工程 3: 工程 2 により得られたベース顆粒群と、陰イオン性界面活性剤及び水を含む界面活性剤組成物とを混合する工程。本発明の製造法を使用することにより、一般に皮膚刺激性の極めて少なく、生分解性の良好な、粒径分布がシャープな高嵩密度洗剤粒子群を収率よく製造することができるという効果が奏される。粒度分布をシャープにすることにより、外観の向上だけでなく、流動性が良好であり、生産性に優れた洗剤を効率的に得ることができるという効果も奏される。

WO 2011/001966 A1

明 細 書

発明の名称： 高嵩密度洗剤粒子群の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ベース顆粒群と、陰イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物とを用いる高嵩密度洗剤粒子群の製造方法に関する。更に本発明は、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、粉末洗剤組成及び製造法について経済性、環境対応等が求められている。

[0003] 粉末洗剤を得る製造法の一つとして、液状の界面活性剤を界面活性剤担持用顆粒群に担持させる工程を含む製法がある。該製法において界面活性剤担持用顆粒群には、液状界面活性剤に対する高い担持能が求められる。即ち、界面活性剤担持用顆粒群に求められる担持能は多量の液状界面活性剤を担持できること（担持容量）と、一旦吸収した液状界面活性剤をシミ出させることなく顆粒内部に強く保持できること（担持力）の2つの因子からなる。それぞれ、担持容量は洗浄性能の為に必要な量の界面活性剤を配合する上で、又、担持力は液状界面活性剤のシミ出しを抑制する上、並びに粉末洗剤の流動性の低下、ケーキング及び容器やその表面へ液状界面活性剤が移行することを防ぐ上で重要である。

[0004] 一方、界面活性剤として、式（1）で示される陰イオン性界面活性剤の化合物を配合した粉末洗剤はこれまで、高い洗浄活性、環境対応等の向上を目的に種々の開示がある。

[0005] このような界面活性剤担持用顆粒群及び活性剤を用いた洗剤粒子群については、これまでも種々検討が行われている。例えば、特許文献1には、水溶性無機塩類を含有する調製液を噴霧乾燥する界面活性剤担持用顆粒群と式（1）で示される陰イオン性界面活性剤の化合物を用いた洗剤粒子群の製造法が開示されている。しかしながら、この顆粒群の製造には噴霧乾燥が必須

であり、経済性の観点からは噴霧乾燥を用いない製造方法が求められている。

[0006] 一方、例えば、非噴霧乾燥法による陰イオン性界面活性剤を用いた高密度洗剤組成物の製造法が開示されている。特許文献2には、界面活性剤ペーストと乾燥した洗剤材料を高速ミキサー／中速ミキサー／乾燥機にて連続的に洗剤組成物を製造する方法が開示されている。特許文献3には、界面活性剤ペーストと乾燥した洗剤原料を高速ミキサー／中速ミキサー／コンディショニング装置にて微粒子を再循環しながら連続的に洗剤組成物を製造する方法が開示されている。しかしながら、特許文献2の製法では粒度の調整が困難であり、また、特許文献3の製法ではこの問題を解決する為、微粒子を再循環させる製法を用いており、生産性が低い製造法である。その為、より簡単に必要な粒度の高密度洗剤粒子を収率良く得られる製法が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-137925号公報

特許文献2：特表平10-500716号公報

特許文献3：特表平10-506141号公報

発明の概要

課題を解決するための手段

[0008] 即ち、本発明の要旨は、

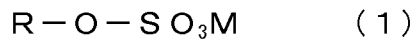
〔1〕以下の工程1～3を含む、嵩密度650 g/L以上の洗剤粒子群の製造方法：

工程1：吸油能0.4 mL/g以上の粉末原料を混合する工程、

工程2：工程1により得られた混合粉末に水又はバインダー水溶液を添加し、低剪断造粒機によってベース顆粒群を調製する工程、並びに

工程3：工程2により得られたベース顆粒群と、次のa)成分及びb)成分：

a)下記式(1)：



(式中、Rは炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基、Mはアルカリ金属原子又はアミンを示す。)で示される陰イオン性界面活性剤、及び

b) 上記a)成分100重量部に対して25～70重量部の水、
を含有する界面活性剤組成物とを混合する工程；

〔2〕前記〔1〕に記載の製造方法によって得られた洗剤粒子群；並びに

〔3〕前記〔1〕に記載の製造方法によって得られた洗剤粒子群を含有して
なる洗剤組成物；に関するものである。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、噴霧乾燥を含まない方法にて得られた、界面活性剤組成物を担持させるためのベース顆粒群と、陰イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物とを用いて、必要な粒度の高密度洗剤粒子の収率が良好な洗剤粒子群を製造することに関する。更に本発明は、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物を提供することに関する。

[0010] 本発明の噴霧乾燥工程を含まない方法で得られるベース顆粒群と、式(1)で示される陰イオン性界面活性剤の化合物を混合する製造法を使用することにより、一般に皮膚刺激性の極めて少なく、生分解性の良好な、粒径分布がシャープな高密度洗剤粒子群を収率よく製造することができるという効果が奏される。粒度分布をシャープにすることは、外観の向上だけでなく、流動性が良好であり、生産性に優れた洗剤を効率的に得ることができるという効果も奏される。

[0011] 本発明において、ベース顆粒とは、少なくとも、吸油能0.4 mL/g以上の粉末原料、及び水又はバインダー水溶液を含む顆粒である。好ましくは、少なくとも、吸油能0.4 mL/g以上の粉末原料を含む混合粉末に水又はバインダー水溶液を添加し、低剪断造粒機によって顆粒化することで得られる顆粒であって、液状界面活性剤組成物を担持させるために使用される顆粒である。その顆粒の集合体をベース顆粒群という。洗剤粒子とは、ベース顆粒に液状界面活性剤組成物を担持させてなる、界面活性剤及びビルダー等

を含有する粒子であり、洗剤粒子群とはその集合体を意味する。洗剤組成物とは、洗剤粒子群を含有し、所望により洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有する組成物を意味する。

[0012] 水溶性とは25℃の水に対する溶解度が0.5 g / 100 g 以上であることを意味し、水不溶性とは、25℃の水に対する溶解度が0.5 g / 100 g 未満であることを意味する。

[0013] 液状界面活性剤組成物とは、ベース顆粒群に担持させる際に液状又はペースト状である界面活性剤を含む組成物であり、式（1）で示される陰イオン性界面活性剤を含有する組成物も含まれる。

[0014] <ベース顆粒群の組成>

1. 吸油能0.4 mL / g 以上の粉末原料

本発明における必須の成分として、吸油能0.4 mL / g 以上の粉末原料が挙げられる。本明細書において、原料、ベース顆粒群等の吸油能とは、後述の品質評価方法に記載の方法で決定される値である。吸油能0.4 mL / g 以上の吸油能を持つ粉末原料とは、粉末内部に10 μm以下の微細な細孔を有する本質的に多孔質な物質であり、その細孔に界面活性剤を担持させることのできる物質である。吸油能の上限は、特に限定されるものでないが、例えば1.0 mL / g 以下であることが望ましい。かかる粉末原料は、一成分で構成されていてもよく、複数の成分で構成されていてもよい。かかる粉末原料を混合する工程1を実施することによって、混合粉末を調製する。

[0015] 顆粒化の観点から、該粉末原料の平均粒径としては50～250 μmが好ましく、50～200 μmがより好ましく、80～200 μmが更に好ましい。

[0016] また、溶解性の観点からは水溶性の物質であることが好ましい。かかる粉末原料の例としては、重曹を焼成して作成したソーダ灰（例えばライト灰又はデンス灰）、芒硝、トリポリリン酸Naの水和物を乾燥して作成した多孔質粉末等が挙げられる。ハンドリングの容易さ及び入手のし易さの観点から

、ライト灰が好ましい。

[0017] 粉末原料としてライト灰を用いる場合、重曹焼成時の温度を調整することにより、更に界面活性剤担持能を向上させることができる。担持能の観点から、焼成温度は120～250℃が好ましく、150～220℃が好ましく、150～200℃が更に好ましい。

[0018] 該粉末原料の含有量としては、担持能の観点から、ベース顆粒群中、40～95重量%が好ましく、45～90重量%がより好ましく、50～85重量%が更に好ましく、50～80重量%がより好ましい。尚、乾燥工程によって上記組成に調整する場合においては、乾燥工程を行う前の顆粒群中、25～80重量%が好ましく、30～77重量%がより好ましく、32～77重量%が更に好ましく、32～73重量%がより好ましい。

[0019] 2. バインダー

本発明においては、混合粉末に水又はバインダー水溶液を添加し、低剪断造粒機を使用することによって、混合粉末を顆粒化し、ベース顆粒群を調製する。粉末原料の一成分として粘土鉱物を用いる場合、粘土鉱物と粘土鉱物以外の粉末原料との混合物が顆粒化される。水を用いる場合は、粉末原料が一部水に溶解することで生じる粘結性或いは粘土鉱物の粘結性を顆粒化に利用する。バインダー水溶液を用いる場合は、更にバインダーによる粘結性が利用できるため、顆粒化がより容易になる。

[0020] また、乾燥工程を含む場合、水を用いる場合は乾燥に伴い、粒子強度の低下が懸念されるが、バインダー水溶液を用いる場合は乾燥後もバインダーによる効果が期待できる。その為、バインダー水溶液を用いることが好ましい。

[0021] バインダーとしては、粉末原料中の粒子を構成する成分同士を結合させる能力を持ち、水中で速やかに溶解及び／又は分散する性質を有するものであれば特に限定されない。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及びそれらの誘導体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、水溶性セルロース誘導体（これらの誘

導体としては、エーテル化合物等が挙げられる）、カルボン酸系ポリマー、澱粉、糖類等の有機系ポリマー、非晶質の珪酸塩等の無機ポリマー等が挙げられる。

[0022] 粘結性及び洗浄力の観点からは、水溶性セルロース誘導体、糖類及びカルボン酸系ポリマーが好ましく、アクリル酸－マレイン酸コポリマーの塩、ポリアクリル酸塩がより好ましい。塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。尚、カルボン酸系ポリマーの重量平均分子量としては、1000～100000が好ましく、2000～80000がより好ましい。

[0023] ベース顆粒群中のバインダーの含有量は、粘結性及び吸油能の観点から、ベース顆粒群中、0～35重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましく、8～20重量%が更に好ましく、10～20重量%がより好ましい。尚、乾燥工程によって上記組成に調整する場合においては、乾燥工程を行う前の顆粒群中、0～30重量%が好ましく、3～25重量%がより好ましく、5～17重量%が更に好ましく、7～17重量%がより好ましい。

[0024] バインダー水溶液の濃度については特に限定はされないが、顆粒化時の粒径はバインダー水溶液の体積によって大きく影響を受けるため、必要なバインダー量と所望の顆粒粒径から濃度を決定すれば良い。

[0025] 3. 粘土鉱物

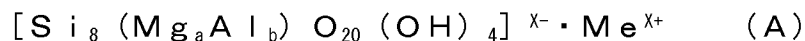
粘土鉱物は層状構造を有しており、その層間に液状界面活性剤を担持することが可能である。その為、粉末原料の一成分として粘土鉱物を配合することによって、液状界面活性剤の担持容量を増加させると同時に担持力を向上させることができる。

[0026] また、粘土鉱物は水を含有することにより粘結性を発現するため、その配合量の調整によって、ベース顆粒の粒径制御も可能である。

[0027] このような粘土鉱物としては、例えば、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種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0028] また、界面活性剤担持能の観点から、以下の一般式（A）：



で示される粘土鉱物を、粘土鉱物の主成分とすることが好ましい。ここで、 a 、 b 及び x は、 $0 < a \leq 6$ 、 $0 < b \leq 4$ 、 $x = 12 - 2a - 3b$ であり、 Me は Na 、 K 、 Li 、 $\text{Ca}^{1/2}$ 、 $\text{Mg}^{1/2}$ 及び NH_4 から選ばれる少なくとも1種のイオンである。

[0029] 前記一般式（A）で示される粘土鉱物としては、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」、「EXM0242」、「フラソフトー1パウダー」、ラヴィオッサ社製の「デタソフトA」、「デタソフトGIS」、「デタソフトGIB」、「デタソフトGISW」、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。上記の粘土鉱物の例として挙げた中には、バインダー成分を添加し、造粒された顆粒タイプのもも存在するが、該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。

[0030] 上記に挙げる粘土鉱物を本発明にて使用する場合、顆粒化の観点からその形態が粉末状のものが好ましく、造粒物であれば好適な粒度になるまで事前

に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剪断粗砕機等が挙げられる。これらは、１段操作でも良く同種又は異種粉砕機の多段操作でも良い。

[0031] 粘土鉱物粉末の平均粒径としては $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0032] また、担持力及び溶解性の観点から、一般式（Ａ）で示される粘土鉱物は、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）の合計のモル比 $[(\text{Na} + \text{K} + \text{Li}) / (\text{Ca} + \text{Mg})]$ 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。

[0033] 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際に、アルカリ金属塩を添加して調製することもできる。また、合成品であれば公知の方法にて任意に調製が可能である。

[0034] ４．水分

本発明におけるベース顆粒群は、製造工程で使用する適当量の水分を含有する。赤外線水分計で測定した水分量は、該顆粒群が界面活性剤組成物を担持する容量を多くする観点から、少ない方が好ましく、好ましくは 15 重量％以下、より好ましくは 10 重量％以下、更に好ましくは 5 重量％以下である。

[0035] ５．その他成分

尚、本発明におけるベース顆粒群には、上記 １～４に挙げた以外の物質であっても、必要に応じて適宜配合することができる。しかし、これらの物質の配合量は担持能の観点から 20 重量％以下が好ましく、 10 重量％以下が更に好ましく、 5 重量％以下がより好ましい。配合できる物質の例を以下に示す。

[0036] ・キレート剤

金属イオンによる洗浄作用阻害を抑制する為、配合することができる。水溶性キレート剤としては、金属イオン封鎖能を保持する物質であれば特に規定はされないが、結晶性珪酸塩、トリポリリン酸塩、オルトリン酸塩、ピロリン酸塩等が使用可能である。中でも、結晶性珪酸塩及びトリポリリン酸塩が好ましい。水不溶性キレート剤については、水中での分散性の観点から、粒子の平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu m$ のものが好ましい。好適な水不溶性キレート剤としては、結晶性アルミノ珪酸塩が挙げられ、例えばA型ゼオライト、P型ゼオライト、X型ゼオライト等があるが、金属イオン封鎖能及び経済性の点でA型ゼオライトが好ましい。

[0037] ・水溶性無機塩

洗濯液のイオン強度を高め、皮脂汚れ洗浄等の効果を向上させる為、水溶性無機塩を添加することが好ましい。

[0038] 溶解性良好で、洗浄力に悪影響を与えない物質であれば特に規定はされない。例えば、硫酸根、亜硫酸根を持つアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0039] 中でも、イオン乖離度の高い硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸カリウムを賦形剤として使用することが好ましい。又、溶解速度向上の観点からは硫酸マグネシウムとの併用も好ましい。

[0040] ・水不溶性賦形剤

水中での分散性良好で、洗浄力に悪影響を与えない物質であれば特に規定はされない。例えば結晶性もしくは非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪素、水和珪酸化合物等が挙げられる。水中での分散性の観点から、一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu m$ のものが好ましい。

[0041] ・その他補助成分

蛍光染料、顔料、染料等が挙げられる。

[0042] 尚、前記成分の平均粒径の測定は、後述の物性の測定方法に記載の方法で測定することができる。

[0043] 本発明の洗剤粒子群の製造方法は、次の工程1～3を含む。工程1及びエ

程 2 を経てベース顆粒群が調製され、工程 3 を経て洗剤粒子群が調製される。

[0044] <ベース顆粒群の製法>

本発明におけるベース顆粒群は、噴霧乾燥工程を含まず、少なくとも、吸油能 0.4 mL/g 以上の粉末原料を攪拌又は混合する工程、及び得られた混合粉末に水又はバインダー水溶液を添加し、低剪断造粒機によって顆粒化する工程を含む方法により調製することが出来る。

[0045] 1. 工程 1

吸油能 0.4 mL/g 以上の粉末原料を混合する工程においては、それらが実質的に均一に混合できればどのような方法を用いても良い。例えば、工程 2 で使用する低剪断造粒機を使用して混合しても良いし、予め別の混合機を用いて混合した後、低剪断造粒機へと移送しても良い。粉体混合に使用される該別の混合機としては、例えば、ドラム型ミキサー、パン型ミキサー、リボンミキサー、ナウターミキサー、シュギミキサー、レディゲミキサー、ハイスピードミキサー等が挙げられる。

[0046] ここで、粘土鉱物の含有量としては、担持能及び粒径制御の観点から、ベース顆粒群中、 $0 \sim 45$ 重量%が好ましく、 $0 \sim 40$ 重量%がより好ましく、 $0 \sim 35$ 重量%が更に好ましく、 $0 \sim 30$ 重量%がより好ましい。尚、顆粒化の後、所望により乾燥させてもよいが、このような乾燥工程によって上記組成に調整する場合においては、乾燥工程を行う前の顆粒群中、 $0 \sim 40$ 重量%が好ましく、 $0 \sim 35$ 重量%がより好ましく、 $0 \sim 30$ 重量%が更に好ましく、 $0 \sim 25$ 重量%がより好ましい。

[0047] また、粘土鉱物と粉末原料の重量比（粘土鉱物／粉末原料）は、好ましくは、 $0/1 \sim 0/30$ であり、より好ましくは、 $0/1 \sim 0/20$ であり、更に好ましくは、 $0/2 \sim 0/20$ である。

[0048] 2. 工程 2

工程 1 によって得られた混合粉末に水又はバインダー水溶液を添加し、低剪断造粒機によってベース顆粒群を調製する工程である。この工程において

、粉末原料が緩やかに凝集した構造の顆粒を生成する。又、工程 1 と工程 2 は同時に行うことも可能である。

[0049] この工程に用いられる低剪断造粒機とは、顆粒に強い剪断を与えて大きく圧密することのない装置であれば良い。例えば、本来、高剪断力を与え得る主翼と解砕翼を備えた縦型或いは横型造粒機においても、回転数や以下に記載するフルード数を低く設定し圧密を抑制することで、本発明の顆粒製造に利用することができる。即ち、本明細書における低剪断造粒機には、顆粒に高剪断力を与え得る造粒機であっても、操作条件の設定等により剪断力を低下させて操作することができる造粒機も包含される。

[0050] 低剪断造粒機としては、顆粒化の容易さ及び担持能向上の観点から、本体胴部の回転によって顆粒化が進行する容器回転型造粒機が好ましく、その中でもパン型造粒機或いはドラム型造粒機がより好ましい。これらの装置はバッチ式、連続式いずれの方法においても用いることができる。尚、粉末混合性及び固液混合性の観点からは、パン或いはドラムに混合を補助する邪魔板を設けることが好ましい。

[0051] 又、低剪断造粒機として使用するためには、担持能の観点から、以下の式で定義される造粒機のフルード数を 1.0 以下に設定するのが好ましく、0.8 以下がより好ましく、0.6 以下が更に好ましく、0.4 以下がより好ましい。

[0052] フルード数： $Fr = V^2 / (R \times g)$

V：周速[m/s]

R：回転中心から回転物の円周までの半径[m]

g：重力加速度[m/s²]

[0053] 混合粉末に水又はバインダー水溶液を均一に添加する観点から、造粒機のフルード数を 0.001 以上に設定するのが好ましく、0.005 以上がより好ましく、0.01 以上が更に好ましく、0.05 以上がより更に好ましい。

[0054] 尚、主翼や解砕翼を備えた縦型或いは横型造粒機においては、V 及び R は

主軸の値を用い、本体胴部の回転によって顆粒化が進行するパン型造粒機或いはドラム型造粒機においては、V及びRは本体胴部の値を用いることとする。また、解砕翼を備えたパン型造粒機においては、V及びRは解砕翼の値を用いることとする。

[0055] 本発明においては、水又はバインダー水溶液を均一分散させて添加することが好ましい。そのための方法としては、例えば、1流体ノズルや2流体ノズル等の多流体ノズルを用いて、このような液体成分を微細化する方法がある。

[0056] 多流体ノズルとは、液体成分と微粒化用気体（エア－、窒素等）を独立の流路を通してノズル先端部近傍まで流通させ、混合・微粒化するノズルであり、2流体ノズルや3流体ノズル、4流体ノズル等を用いることができる。また、液体成分と微粒化用気体の混合部は、ノズル先端部内で混合する内部混合型、或いはノズル先端部外で混合する外部混合型のいずれであっても良い。

[0057] 本発明においては、多流体ノズルを用いて液体成分を微細液滴化して添加することが好ましく、2流体ノズルを用いることがより好ましい。このような多流体ノズルとしては、例えば、広角ラウンドタイプの2流体ノズル（スプレーイングシステムスジャパン（株）製）やフルコーンタイプの2流体ノズル（（株）アトマックス製）、4流体ノズル（藤崎電機（株）製）等が使用可能である。

[0058] また、バインダーの添加速度を上げたい場合には、これらの1流体或いは多流体ノズルを複数個使用し、液滴の微細化を維持しつつ添加速度を上げることも効果的である。

[0059] このような方法を用いることで、高粘度のバインダー水溶液においても均一な分散が可能となり、収率が向上し粒度分布のシャープなベース顆粒群が得られる。

[0060] 本工程においては、得られたベース顆粒群を乾燥させる操作を更に行ってもよい。かかる操作を行うことにより、ベース顆粒群を構成する粒子内の空

隙が増加し、ベース顆粒群の担持容量を更に向上させることができる。

[0061] 顆粒の崩壊による担持容量の低下を抑制する観点から、強い剪断力をできるだけ与えない乾燥方式が好ましい。例えば、バッチ式では、容器に入れて電気乾燥機や熱風乾燥機で乾燥させる方法、バッチ式流動層で乾燥させる方法等が挙げられ、連続式では、流動層やロータリー乾燥機、スチームチューブドライヤー等が挙げられる。

[0062] 乾燥温度については、乾燥速度の観点から80℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましく、150℃以上が更に好ましく、180℃以上がより好ましい。又、バインダーとして有機バインダーを用いる場合は、バインダーの分解抑制の観点から、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、220℃以下がより好ましい。

[0063] <ベース顆粒群の物性>

本発明におけるベース顆粒群は、少なくとも、吸油能0.4mL/g以上の粉末原料が緩やかに凝集した構造の顆粒群である。その為、(1)粉末原料間の大きな空隙、(2)粉末原料内の小さな空隙(例えば10μm以下の空隙)の2つの担持サイトを持っている。このうち、担持容量及び担持力には(1)、(2)の双方が、担持速度には(1)が大きく影響し、この2つの担持サイトの調整により所望の担持能を持つベース顆粒群を得ることができる。

[0064] また、粘土鉱物を配合した場合は、その層間にも液状界面活性剤組成物を担持することができる為、担持力の向上が見込まれる。

[0065] 本発明におけるベース顆粒群の嵩密度は、液状界面活性剤組成物の担持容量を確保する観点及び液状界面活性剤組成物を担持した後の高い嵩密度を確保する観点から、400～550g/Lが好ましく、400～500g/Lがより好ましい。本発明におけるベース顆粒群の比較的低い嵩密度は、前記する低剪断造粒機によって顆粒化することで達成されと考えられる。

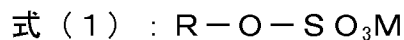
[0066] 又、ベース顆粒群に液状界面活性剤組成物を担持してなる洗剤粒子群を含む洗剤組成物を使用した際の粉立ち性及び溶解性の観点から、ベース顆粒群

の平均粒径としては、 $140 \sim 600 \mu\text{m}$ が好ましく、 $200 \sim 500 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $200 \sim 400 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0067] ベース顆粒群の液状界面活性剤組成物の吸油能は、液状界面活性剤組成物配合量の許容範囲を大きくする観点から、好ましくは 0.4 mL/g 以上、更に好ましくは 0.45 mL/g 以上、より好ましくは 0.5 mL/g 以上である。本発明におけるベース顆粒群の比較的高い吸油能は、前記する低剪断造粒機によって顆粒化することで達成されと考えられる。

[0068] 尚、前記嵩密度、平均粒径、液状界面活性剤組成物の吸油能、水分量は、後述の物性の測定方法に記載の方法で測定することができる。

[0069] [界面活性剤組成物中の成分]



で示される陰イオン性界面活性剤の式中、Rは炭素数 $10 \sim 18$ 、好ましくは炭素数 $12 \sim 16$ のアルキル基又はアルケニル基である。Mとしては、Na、K等のアルカリ金属原子、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミンが好ましく、洗剤組成物の洗浄力向上の観点から、Na、Kが好ましい。

[0070] [界面活性剤組成物の物性]

式(1)で示される陰イオン性界面活性剤と所定量の水を含有してなる界面活性剤組成物は、製造上のハンドリング性の観点から、該界面活性剤組成物の使用温度域において、該界面活性剤組成物の粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、好ましくは $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下となる温度域を有するものであることが望ましい。このような温度域としては、界面活性剤組成物の安定性の観点から、好ましくは 70°C まで、より好ましくは 60°C までに存在するのが好ましい。ここで、粘度は、共軸二重円筒型の回転粘度計（HAAKE製、センサー：SV-DIN）により剪断速度 $50 [1/\text{s}]$ で測定して求める。

[0071] 工程3で用いられる界面活性剤組成物は、その含水率により粘度が大きく変化する。例えば、a)成分の酸前駆体をアルカリ化合物で中和して界面活性剤組成物を調製する際に、用いるアルカリ化合物の水分量で調節し、所望の

含水率をもった、すなわち、所望の粘度を有する界面活性剤組成物を調製することが好ましい。該界面活性剤組成物は、a)成分100重量部に対して25～70重量部（該界面活性剤組成物の含水率が約20～40%）の水を含有する際に、粘度が低下し、ハンドリングしやすいことが一般的に知られており、本発明ではこの範囲に界面活性剤組成物の水分を調整したものをを用いることが好ましい。界面活性剤組成物における水の量の範囲としては、ハンドリングの観点から、a)成分100重量部に対して30～70重量部が好ましく、35～65重量部がより好ましい。

[0072] また、a)成分の酸前駆体は非常に不安定であり分解しやすいため、その分解を抑制できるように調製することが好ましい。調整法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。たとえば、ループ反応器を用いて、中和熱を熱交換器などにより除去し、成分の酸前駆体及び界面活性剤組成物の温度管理に注意しながら行なえばよい。製造時の温度域としては、30～60℃、製造後の保存温度域としては60℃以下が挙げられる。また、使用時、必要に応じて昇温し、該界面活性剤組成物を用いればよい。

[0073] また、得られる該陰イオン界面活性剤組成物は、分解を抑制する観点から、過剰のアルカリ度を有することが好ましい。

[0074] また、工程3で用いられる界面活性剤組成物には、a)成分の酸前駆体を製造した際の未反応アルコールや未反応ポリオキシエチレンアルキルエーテル、中和反応時の副生成物である芒硝、中和反応時に添加され得るpH緩衝剤、脱色剤等が含有されていてもよい。

[0075] なお、本発明で得られる洗剤粒子群中におけるa)成分の含有量は、洗浄力及び溶解性の観点から、10～45重量%の範囲が好ましく、15～40重量%がより好ましい。

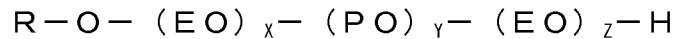
[0076] 界面活性剤組成物において、界面活性剤としてa)成分を単独で用いることもできるが、非イオン性界面活性剤を混合して用いることもできる。特に30℃以下に融点を有する非イオン性界面活性剤を用いる場合は、界面活性剤の融点を上昇させる作用を有する、融点45～100℃、分子量1千～3万

の水溶性非イオン性有機化合物（以下、融点上昇剤という）又はこの水溶液を併用する事が好ましい。なお、本発明で用いることの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。又、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。又、低温の水中における洗剤粒子群の分散性を向上する観点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩やアルキルベンゼンスルホン酸塩等の、式（１）で示される陰イオン性界面活性剤以外の陰イオン性界面活性剤を洗剤粒子群中に０～１０重量％の範囲で、より好ましくは０～５重量％、更に好ましくは０～３重量％で用いることができる。具体的には、非イオン性界面活性剤及び／又は式（１）で示される陰イオン性界面活性剤以外の陰イオン性界面活性剤が工程３における界面活性剤組成物に含まれることがより好ましい。このような場合、洗剤粒子群中のかかる成分の量は、０．１～１０重量％が好ましく、０．２～５重量％がより好ましく、０．５～３重量％がさらに好ましい。

[0077] 更に、消泡効果を得るために脂肪酸塩を併用することができる。

[0078] 非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル又はアルケニルエーテル、商標プルロニックに代表される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アミン、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミンオキサイド等があげられる。中でも親水性の高いもの及び水と混和した際に生じる液晶の形成能の低い若しくは液晶を生じないものが好ましく、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテルが更に好ましい。好ましくはアルコールのエチレンオキサイド（以下ＥＯ）付加物、その他にアルコールのＥＯ付加物及びプロピレンオキサイド（以下ＰＯ）付加物であることが好ましい。付加順序としてはＥＯを付加した後にＰＯを付加したもの、

P Oを付加した後にE Oを付加したもの、あるいはE OとP Oをランダムに付加したものをを用いることが好ましいが、より好ましい付加順序を有するものとしては、E Oをブロック付加した後、P Oをブロック付加し、更にE Oをブロック付加した一般式：



〔式中、Rは炭化水素基、好ましくはアルキル基又はアルケニル基、E Oはオキシエチレン基、P Oはオキシプロピレン基、X、Y及びZはそれぞれ平均付加モル数を示す。〕

で示されるものであり、その中でも更に好ましい平均付加モル数の関係に関しては、 $X > 0$ 、 $Z > 0$ 、 $X + Y + Z = 6 \sim 14$ であり、 $X + Z = 5 \sim 12$ であり、 $Y = 1 \sim 4$ である。

[0079] 洗剤粒子群中の非イオン性界面活性剤の配合量は、洗浄力の向上、耐ケーキング性の向上、及び粉立ち時のムセの抑制の観点から、洗剤粒子群中において好ましくは0～10重量%の範囲で、より好ましくは0～5重量%、更に好ましくは0～3重量%である。

[0080] 界面活性剤組成物とベース顆粒群とを混合する際に、所望により前記粉末原料以外の粉体原料を添加してもよく、添加量としては該顆粒群100重量部に対して、0～150重量部が好ましい。該粉体原料としては、例えば、アルミノ珪酸塩、プリフィード（トクヤマシルテック社製）等の結晶性珪酸塩等が挙げられる。

[0081] <洗剤粒子群の物性>

本発明の製造方法により、所定の特性を有する洗剤粒子群を得ることができる。かかる本発明の製造方法により得られた洗剤粒子群も、本発明に包含される。本発明による洗剤粒子群の好ましい物性は、以下の通りである。

[0082] 嵩密度は650 g/L以上であり、好ましくは650～1000 g/L、より好ましくは650～950 g/L、更に好ましくは650～900 g/Lである。平均粒径は、好ましくは150～600 μm、より好ましくは180～550 μm、更に好ましくは250～500 μmである。

[0083] 尚、前記嵩密度、平均粒径は、後述の物性の測定方法に記載の方法で測定することができる。

[0084] また、本発明による洗剤粒子群の好ましい粒度分布の指標として、Rosin-Rammler数を用いることができる。Rosin-Rammler数の算出には以下の式を用いる。

[0085] $\log(\log(100/R(D_p))) = n \log(D_p/D_e)$

$R(D_p)$: 粒径 D_p μm 以上の粉体の累積率 [%]

D_p : 粒子径 [μm]

D_e : 粒度特性数 [μm]

n : Rosin-Rammler数 [—]

[0086] Rosin-Rammler数 n が高い程、粒度分布がシャープであることを示す。 n としては好ましくは1.0以上、より好ましくは1.3以上、より好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上、より更に好ましくは2.0以上である。

[0087] 本発明による洗剤粒子群の好ましい粒度の収率として、篩目開き250～500 μm の粒子の割合としては、好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上、より好ましくは45%以上、更に好ましくは50%以上、より更に好ましくは60%以上である。又、篩目開き125～500 μm の粒子の割合としては、好ましくは45%以上、より好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上、より更に好ましくは70%以上である。

[0088] 本発明における洗剤粒子群の水分量としては、a)成分の高配合の観点から、より少ない方が好ましい。具体的には、洗剤粒子群の水分量を赤外線水分計で測定した場合、その水分量は20重量%以下が好ましく、15重量%以下がより好ましく、10重量%以下が更に好ましく、5重量%以下がよりさらに好ましい。

[0089] <洗剤粒子群の製法>

洗剤粒子群を得る好適な製法は、以下の工程3を含んでなり、更に必要に

応じて工程 4 又は工程 5 を含んでもよい。

[0090] 3. 工程 3

本工程は、工程 2 により得られたベース顆粒群と、次の a) 成分及び b) 成分を含有する界面活性剤組成物とを混合する工程である。

[0091] 本発明の製造方法において、a) 成分は、式 (1) で示される陰イオン性界面活性剤であり、b) 成分は、上記 a) 成分 100 重量部に対して 25～70 重量部、好ましくは 25～65 重量部の水である。

[0092] 尚、本工程においては、工程 2 により得られたベース顆粒群が少なくとも用いられればよい。即ち、本工程においては、界面活性剤を担持する能力を有する他の顆粒群、例えば噴霧乾燥等の他の方法により得られた顆粒群を当該ベース顆粒群と併用してもよい。尚、併用する場合は、当該ベース顆粒群と他の方法により得られた顆粒群との混合物を、ベース顆粒群として取り扱うことができる。

[0093] ベース顆粒群中の当該ベース顆粒群の比率としては、吸油能の観点から 50 重量%以上が好ましく、70 重量%以上がより好ましく、90 重量%以上が更に好ましい。

[0094] 3-1. 工程 3

本工程において、ベース顆粒群と界面活性剤組成物とを混合することにより、ベース顆粒群へ界面活性剤組成物を担持させる。かかる方法としては、例えば、回分式や連続式の混合機を用いて、ベース顆粒群と界面活性剤組成物とを混合する方法が挙げられる。ここで、回分式で行う場合に、混合機への仕込み方法としては、(1) 混合機に先ずベース顆粒群を仕込んだ後、界面活性剤組成物を添加する、(2) 混合機にベース顆粒群と、界面活性剤組成物を少量ずつ添加することを繰り返す、(3) ベース顆粒群の一部を混合機に仕込んだ後、残りのベース顆粒群と界面活性剤組成物とを少量ずつ添加することを繰り返す、等の方法をとることができる。

[0095] ベース顆粒群への界面活性剤組成物の添加においては、界面活性剤組成物の配合量が多くなる程、添加速度が重要となる。具体的には、界面活性剤組

成物の添加速度をベース顆粒群の吸油速度以下にすることが好ましい。このような添加速度で添加を実施することにより、ベース顆粒群のより内部まで界面活性剤組成物の吸油が可能となり、その結果として、界面活性剤の粘性による洗剤粒子の凝集を抑制でき、得られる洗剤粒子群の粒度分布をシャープにすることができる。

[0096] 当該界面活性剤組成物の具体的な添加速度としては、当該ベース顆粒群 100 重量部に対して好ましくは 35 重量部/分以下、より好ましくは 20 重量部/分以下、更に好ましくは 10 重量部/分以下、より更に好ましくは 7.5 重量部/分以下である。

[0097] ベース顆粒群への界面活性剤組成物の添加量としては、例えば、ベース顆粒群 100 重量部に対して 30～100 重量部が好ましい。洗浄力の観点からはベース顆粒群 100 重量部に対して 30 重量部以上が好ましく、40 重量部以上がより好ましく、50 重量部以上が更に好ましい。また、溶解性の観点からは、ベース顆粒群 100 重量部に対して 100 重量部以下が好ましく、80 重量部以下がより好ましく、60 重量部以下が更に好ましい。

[0098] 好ましい混合装置として具体的には、以下のものが挙げられる。回分式で行う場合は、以下の（１）～（３）のものが好ましい。（１）ヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、バーチカルグラニュレーター（（株）パウレック製）、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）、特開平 10-296064 号公報記載の混合装置、特開平 10-296065 号公報記載の混合装置等、（２）リボンミキサー（日和機械工業（株）製）、バッチニーダー（佐竹化学機械工業（株）製）、リボコーン（（株）大川原製作所製）等、（３）ナウターミキサー（ホソカワミクロン（株）製）、SVミキサー（神鋼パンテック（株）製）等がある。上記の混合機の中でも好ましくは、レディゲミキサー、プロシェアミキサー、特開平 10-296064 号公報記載の混合装置、特開平 10-296065 号公報記載の混合装置等があり、後述の工程 4 を同一の装置で行うことができるので、設

備の簡略化の点から好ましい。中でも、特開平 10-296064 号公報記載の混合装置、特開平 10-296065 号公報記載の混合装置は通気によって混合物の湿分や温度を調節し、ベース顆粒群の崩壊を抑制できることから好ましい。また、強い剪断力を与えることなく、粉体と液体の混合が可能なナウターミキサー、SVミキサー、リボンミキサー等の混合装置も、ベース顆粒群の崩壊を抑制できる点から好ましい。

[0099] 又、連続型の装置を用いてベース顆粒群と界面活性剤組成物を混合させてもよい。又、連続型の装置としては、フレキシミックス型（（株）パウレック製）、タービュライザー（ホソカワミクロン（株）製）等が挙げられる。

[0100] 又、この工程において、非イオン性界面活性剤が使用される場合、融点上昇剤又はこの水溶液を、界面活性剤組成物の添加前、界面活性剤組成物の添加と同時に、界面活性剤組成物の添加途中、又は界面活性剤組成物添加後、あるいは界面活性剤組成物に予め混合して添加することが好ましい。融点上昇剤を添加することで、洗剤粒子群のケーキング性、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。尚、これらの融点上昇剤としては、前述の洗剤粒子群の組成の融点上昇剤において例示したのと同じものを使用することができる。融点上昇剤の使用量は、ベース顆粒群 100 重量部に対して 0.5～8 重量部が好ましく、0.5～5 重量部がより好ましく、1～3 重量部が更に好ましい。この範囲が、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の粒子間の凝集の抑制、高速溶解性、及びシミ出し性やケーキング性の抑制の点から好ましい。融点上昇剤の添加方法として、予め界面活性剤と任意の方法で混合して添加すること、又は界面活性剤の添加後に融点上昇剤を添加することが洗剤粒子群のシミ出し性やケーキング性の抑制に有利である。

[0101] 本工程における混合機内の温度は、該陰イオン界面活性剤の分解を抑制できるように調整することが好ましく、製造時の温度域としては、30～60℃が好ましく、製造後の保存温度域としては 60℃以下が好ましい。

[0102] 好適な洗剤粒子群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、1～30 分間が好ましく、2～25 分間がより好まし

く、3～20分間が更に好ましい。

[0103] 工程3において、ベース顆粒群と界面活性剤組成物との混合を通気下で行ってもよい。より具体的には、工程3において、各原料の添加中及び／又は混合中に、混合装置の混合槽内に空気等の気体を送風する操作が挙げられる。かかる操作を行うことによって、ベース顆粒群が界面活性剤組成物を更に担持することができ、得られた洗剤粒子群は界面活性剤組成物がより高配合されたものとなる。

[0104] このような効果が奏される理由としては、かかる操作を行うことにより、ベース顆粒群の表面上に存在する界面活性剤組成物の水分が除去されることによると推定される。その結果、洗剤粒子群の粘着性が低減して洗剤粒子群の凝集が抑制され、得られる洗剤粒子群の粒度分布もシャープになる。

[0105] 送風の条件としては、例えば送風される気体の温度が好ましくは10～65℃、より好ましくは30～60℃、さらに好ましくは50～60℃である。

[0106] 送風量としては、好ましくは該洗剤粒子群100重量部に対して1～15重量部／分、より好ましくは2～10重量部／分、さらに好ましくは3～8重量部／分である。

[0107] 界面活性剤組成物の添加前、その添加と同時に、その添加途中又はその添加後に粉末の界面活性剤及び／又は粉末ビルダーを添加することも可能である。粉末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、又洗浄力の向上を図ることができる。陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は、該酸前駆体を添加する前にアルカリ性を呈する粉末ビルダーを添加することが中和反応を促進する観点からより有効である。尚、ここで言う粉末ビルダーとは、界面活性剤以外の、粉末の洗浄力強化剤を意味し、具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性珪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を指す。

[0108] ここで結晶性珪酸塩として、特開平５－２７９０１３号公報第３欄第１７行（５００～１０００℃で焼成して結晶化させたものが好ましい。）、特開平７－８９７１２号公報第２欄第４５行、特開昭６０－２２７８９５号公報第２頁右下欄第１８行（第２表の珪酸塩が好ましい。）に記載の結晶性珪酸塩を好ましい粉末ビルダーとして用いることができる。ここで、アルカリ金属珪酸塩の $S : O_2 / M_2O$ （但しMはアルカリ金属を示す。）が０．５～３．２のもの、好ましくは１．５～２．６のものがより好適に用いられる。

[0109] 当該粉末ビルダーの使用量としては、ベース顆粒群１００重量部に対して０～１２重量部が好ましく、０～６重量部が更に好ましい。当該洗剤用粉末ビルダーはこの範囲において、溶解性が良好である。

[0110] 更に、工程３の後に、洗剤粒子群を表面改質する工程４を加えることが好ましい。

工程４：工程３で得られた洗剤粒子群を表面被覆剤で表面改質する工程。
但し、工程３においては解砕が同時に進行してもよい。

工程５：工程３又は工程４で得られた洗剤粒子群を乾燥させる工程。

[0111] ３－２．工程４

本工程においては、工程３で得られた洗剤粒子群の粒子表面を改質する。そのために、添加時の形態として以下の（１）微粉体、（２）液状物のような種々の表面被覆剤を添加する工程４を行う。工程４の回数は１回以上であってもよい。

[0112] 洗剤粒子群の粒子表面を表面被覆剤により改質すると、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性が向上する傾向がある。そのため、本発明の製造方法において、表面改質工程を設けることは好ましい。工程４で使用される装置としては、例えば、工程３で例示された混合機のうち、攪拌翼と解砕翼を両方具備したものが好ましい装置として挙げられる。以下に表面被覆剤についてそれぞれ説明する。

[0113] （１）微粉体

微粉体としては、その一次粒子の平均粒径が１０μm以下であるものが好

ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるものがより好ましい。平均粒径がこの範囲において、洗剤粒子群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、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（（株）堀場製作所製）、又は顕微鏡観察による測定等で測定される。更に、該微粉体が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洗浄力の観点から好ましい。かかる微粉体は、一成分で構成されていてもよく、複数の成分で構成されていてもよい。

[0114] 該微粉体としては、アルミノ珪酸塩が望ましく、結晶性、非晶質の何れでも構わない。アルミノ珪酸塩以外では、硫酸ナトリウム、珪酸カルシウム、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性珪酸塩のような微粉体も好ましい。又、一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の金属石鹼、粉末の界面活性剤（例えばアルキル硫酸塩等）や水溶性有機塩も同様に用いることができる。結晶性珪酸塩を用いる場合、吸湿や吸炭酸ガスによる結晶性珪酸塩の凝集等による劣化を防ぐ目的から、結晶性珪酸塩以外の微粉体と混合して用いることが好ましい。

[0115] 微粉体の使用量としては、洗剤粒子群 100 重量部に対して $0.5 \sim 40$ 重量部が好ましく、 $1 \sim 30$ 重量部がより好ましく、 $2 \sim 20$ 重量部が更に好ましい。当該微粉体の使用量はこの範囲において、流動性が向上し、消費者に良好な使用感を与える。

[0116] (2) 液状物

液状物としては、水溶性ポリマーや脂肪酸等が挙げられ、水溶液や熔融状態で添加することができる。かかる液状物は、一成分で構成されていてもよく、複数の成分で構成されていてもよい。

[0117] (2-1) 水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸とマレイン酸の共重合体又はその塩等のポリカルボン酸塩等が挙げられる。当該水溶性ポリマーの使

用量としては、洗剤粒子群 100 重量部に対して 0～10 重量部が好ましく、0～8 重量部がより好ましく、0～6 重量部が更に好ましい。当該水溶性ポリマーの使用量はこの範囲において、良好な溶解性、良好な流動性、耐ケーキング性を示す洗剤粒子群を得ることができる。

[0118] (2-2) 脂肪酸

脂肪酸としては、例えば、炭素数 10～22 の脂肪酸等が挙げられる。当該脂肪酸の使用量としては、洗剤粒子群 100 重量部に対して 0～5 重量部が好ましく、0～3 重量部がより好ましい。常温で固体のもの場合は、流動性を示す温度まで加温した後に、噴霧して供給することが好ましい。

[0119] 3-3. 工程 5

本工程においては、得られた洗剤粒子群を乾燥させる操作を更に行ってもよい。かかる操作を行うことにより、界面活性剤組成物等に由来する水分を、洗剤粒子群から除去することができる。

本工程は、工程 3 又は工程 4 で得られた洗剤粒子群を乾燥する、任意の工程である。水分を除去することにより、洗剤粒子群中の活性剤成分を向上させることができる。

[0120] 洗剤粒子群の崩壊を抑制する観点から、強い剪断力をできるだけ与えない乾燥方式が好ましい。例えば、バッチ式では、容器に入れて電気乾燥機や熱風乾燥機で乾燥させる方法、バッチ式流動層で乾燥させる方法等が挙げられ、連続式では、流動層やロータリー乾燥機、スチームチューブドライヤー等が挙げられる。

[0121] 乾燥温度については、該陰イオン界面活性剤の分解の抑制と乾燥速度の観点から、好ましくは 40～110℃、より好ましくは 50～100℃、更に好ましくは 60～90℃である。

[0122] <洗剤組成物>

本発明の洗剤組成物は、上述の洗剤粒子群を含有してなる組成物であり、更に該洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有してなる

組成物である。

[0123] 洗剤組成物中の洗剤粒子群の含有量は、洗浄力の点から50重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上が更に好ましく、80重量%以上、100重量%以下がより更に好ましい。

[0124] 洗剤粒子群以外の洗剤成分の洗剤組成物中における含有量は、50重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下が更に好ましく、20重量%以下がより更に好ましい。

[0125] <洗剤組成物の製法>

洗剤組成物の製法は、特に限定はなく、例えば、前記洗剤粒子群及び別途添加された洗剤成分を混合する方法が挙げられる。このようにして得られた洗剤組成物は、界面活性剤の担持容量の多い洗剤粒子を含有しているため、少量でも十分な洗浄効果を発現し得るものである。かかる洗剤組成物の用途としては粉末洗剤を用いる用途であれば特に限定はないが、例えば、衣料用粉末洗剤、自動食器用洗剤等が挙げられる。

[0126] <物性の測定方法>

1. 嵩密度

嵩密度は、J I S K 3362により規定された方法で測定する。

尚、本願においてはベース顆粒群の嵩密度は2000 μ m以上の顆粒を除去した後の嵩密度とし、洗剤粒子群の嵩密度は1180 μ m以上の粒子を除去した後の嵩密度とする。

[0127] 2. 嵩密度上昇度

ベース顆粒群を用いた洗剤粒子群の製造法において、洗剤粒子群の吸油性を示す指標として、下式で定義される嵩密度上昇度を用いることができる。嵩密度上昇度の値が大きいほど、洗剤粒子群の吸油性が高い。本発明において、洗剤粒子群の嵩密度上昇度としては、1.2～1.7が好ましく、1.3～1.6がより好ましい。

嵩密度上昇度＝（洗剤粒子群の嵩密度）／（ベース顆粒群の嵩密度）

[0128] 3. 平均粒径

平均粒径については、以下の2つの方法により測定する。

(1) 平均粒径が $80\mu\text{m}$ 以上のものについては、JIS K 8801の標準篩（目開き $2000\sim 125\mu\text{m}$ ）を用いて5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率からメジアン径を算出する。より詳細には、目開き $125\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ 、 $2000\mu\text{m}$ の9段の篩と受け皿を用いて、受け皿上に目開きの小さな篩から順に積み重ね、最上部の $2000\mu\text{m}$ の篩の上から 100g の粒子を添加し、蓋をしてロータップ型ふるい振とう機（HEIKO製作所製、タッピング $156\text{回}/\text{分}$ 、ローリング： $290\text{回}/\text{分}$ ）に取り付け、5分間振動させたあと、それぞれの篩及び受け皿上に残留した該粒子の重量を測定し、各篩上の該粒子の重量割合（%）を算出する。受け皿から順に目開きの小さな篩上の該粒子の重量割合を積算していき合計が 50% となる粒径を平均粒径とする。

[0129] 尚、平均粒径が $125\mu\text{m}$ 以下の物については、目開き $45\mu\text{m}$ 、 $63\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ 、 $2000\mu\text{m}$ の12段の篩と受け皿を用いて同様の測定を行い、平均粒径の算出を行う。

尚、本願においてはベース顆粒群の平均粒径は $2000\mu\text{m}$ 以上の顆粒を除去した後の平均粒径とし、洗剤粒子群の平均粒径は全粒の平均粒径とする。

[0130] (2) 平均粒径が $80\mu\text{m}$ 未満のものについては、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（（株）堀場製作所製）を用い、該粒子を溶解させない溶媒に分散させて測定したメジアン径を平均粒径とした。尚、(2)に関しては、 $150\mu\text{m}$ 以下のものについても測定することができる。

[0131] 4. Rosin-Rammler数

上記平均粒径の測定と同様の方法により、それぞれの篩及び受け皿上に残留した該粒子の重量を測定し、各篩（目開き $D_p[\mu\text{m}]$ ）上の該粒子の重量割合（累積率 $R(D_p)[\mu\text{m}]$ ）を算出する。そして、各 $\log D_p$ に対する $\log(\log(100$

/R(Dp)))をプロットした時の最小2乗近似直線の傾き n を、Rosin-Rammler数とする。

[0132] 5. 水分

水分測定は赤外線水分計法により行う。即ち、試料 3 g を重量既知の試料皿にはかり採り、赤外線水分計（ケット科学研究所（株）製FD-240）を用いてベース顆粒群については200℃で加熱、又、洗剤粒子群については105℃で加熱し、30秒間重量変化がなくなった時点を乾燥終了とする。そして、乾燥後の重量と乾燥前重量から水分量を算出する。

[0133] 6. 流動性

流動時間は、JIS K 3362により規定された嵩密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間とする。流動時間として10秒以下が好ましく、8秒以下がより好ましく、7秒以下が更に好ましい。

[0134] 尚、本願においてはベース顆粒群の流動性は2000 μm 以上の顆粒を除去した後の流動性とし、洗剤粒子群の流動性は1180 μm 以上の粒子を除去した後の流動性とする。

[0135] <品質評価方法>

1. 吸油能

吸収量測定器（（株）あさひ総研製S410）に粉末を30～35 g投入し、駆動羽根200 r. p. m. で回転させる。ここに液状の非イオン性界面活性剤（花王（株）製エマルゲン108）を液供給速度4 mL/minで滴下し、最大トルクとなる点を見極める。この最大トルクとなる点の70%のトルクとなる点での液添加量を粉末投入量で除算し、吸油能とする。

[0136] 2. ベース顆粒群の収率

本発明における顆粒収率とは、得られるベース顆粒群における特定粒径範囲のベース顆粒の重量割合を示す。

[0137] 3. 洗剤収率

本発明における洗剤収率とは、得られる洗剤粒子群における250～50

0 μm の間の洗剤粒子群の重量割合、又は125～500 μm の間の洗剤粒子群の重量割合を示す。

以下、本発明の態様を実施例によりさらに記載し、開示する。この実施例は単なる本発明の例示であり、何ら限定を意味するものではない。

実施例

[0138] 本実施例においては、特に記載のない限り下記の原料を用いた。

ライト灰：平均粒径100 μm （セントラル硝子（株）製；吸油能0.45 mL/g）

粘土鉱物：デタソフトA（ラヴィオッサ社製）

ポリアクリル酸ナトリウム：重量平均分子量1万（花王（株）製）

[0139] 以下の実施例に基づいて本発明を更に説明する。

[0140] <ベース顆粒群1の製造>

実施例1～7で使用したベース顆粒群1を、以下の手順により製造した。

[0141] ライト灰4.2 kgと粘土鉱物0.3 kgを邪魔板を有した75 Lドラム型造粒機（ $\phi 40\text{ cm} \times L 60\text{ cm}$ ／回転数30 r. p. m.／フルード数0.2）中で混合した。10秒間混合した後、35%ポリアクリル酸ナトリウム水溶液2.5 kgを内部混合型2流体ノズル1個（スプレーイングシステムスジャパン（株）製：バインダー噴霧圧0.15 MPa／微粒化用Air噴霧圧0.3 MPa）を用いて、7分間で添加した。添加後、3分間顆粒化を行った後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて200℃で2時間乾燥を行った。乾燥後の水分は0.5重量%であった。

[0142] 得られた顆粒群1の物性は、平均粒径336 μm 、嵩密度486 g/Lの顆粒群であり、吸油能0.48 mL/gであった。また、2000 μm 未満の顆粒収率は96%であった。

[0143] <ベース顆粒群2の製造>

実施例8～13で使用したベース顆粒群2を、以下の手順により製造した。

[0144] ライト灰11.6 kgを邪魔板を有した122 Lドラム型造粒機（ $\phi 50$

cm×L62cm／回転数18.5r.p.m.／フルード数0.1)中で混合した。10秒間混合した後、35%ポリアクリル酸ナトリウム水溶液6.4kgを外部混合型2流体ノズル2個((株)アトマックス製:微粒化用Air噴霧圧0.3MPa)を用いて、7分間で添加した。添加後、1分間顆粒化を行った後、ドラム型造粒機から排出し、電気乾燥機を用いて200℃で3時間乾燥を行った。乾燥後の水分は1.9重量%であった。

[0145] 得られた顆粒群2の物性は、平均粒径305μm、嵩密度487g/Lの顆粒群であり、吸油能0.56mL/gであった。また、2000μm未満の顆粒収率は94%であった。

[0146] 製造例1

なお、比較例1～4で使用した噴霧乾燥顆粒群を、以下の手順により製造した。

[0147] 混合槽に水375重量部を入れ、水温が35℃に達した後に、硫酸ナトリウム127重量部、亜硫酸ナトリウム5重量部、蛍光染料1重量部を添加して10分間攪拌した。炭酸ナトリウム127重量部を添加し、40重量%ポリアクリル酸ナトリウム水溶液75重量部を添加し10分間攪拌して第1調製液とした。微細結晶析出剤である塩化ナトリウム24重量部を第1調製液に添加し、10分間攪拌した。更にゼオライト266重量部を添加し、30分間攪拌して均質な第2調製液を得た(スラリー水分42重量%)。

[0148] 第2調製液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が200℃で供給され、塔頂より90℃で排出された。得られた噴霧乾燥顆粒群の水分は4重量%、平均粒径304μm、嵩密度494g/Lの顆粒群であった。

[0149] 実施例1

陰イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物(R-OSO₃Na; C12/C14/C16=64/24/12(重量比);水分量33重量%;以下、「組成物A」という)を60℃にした。次に、レディゲミキサー(松

坂技研（株）製、容量20L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群1を100重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60rpm、周速：0.9m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに60℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記組成物A60重量部を8分間で投入し、その後3分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて100℃で2時間乾燥を行い洗剤粒子群1を排出した。

[0150] 得られた洗剤粒子群1は、水分0.6%、平均粒径353 μ m、Rosin-Rammler数1.65、250–500 μ m洗剤収率52%、125–500 μ m洗剤収率73%、嵩密度755g/L、流動性6.0sであった。

[0151] 実施例2

組成物Aを60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量20L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群1を100重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60rpm、周速：0.9m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに60℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記組成物A60重量部を8分間で投入した。更に上記組成物Aを投入開始1分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度60℃、送風量は該洗剤粒子群100重量部に対して7.3重量部/分で行った。上記組成物A添加終了後3分間攪拌を行い、洗剤粒子群2を排出した。

[0152] 得られた洗剤粒子群2は、水分9.2%、平均粒径376 μ m、Rosin-Rammler数2.04、250–500 μ m洗剤収率61%、125–500 μ m洗剤収率76%、嵩密度696g/L、流動性5.5sであった。

[0153] 実施例3

組成物Aを60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量20L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群1を100重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60rpm、周速：0.9m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに60℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記組成物A60重量部を8分間で投入した。更に上記組成物Aを投入開始1分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度60℃、送風

量は該洗剤粒子群 100 重量部に対して 7.3 重量部／分で行った。上記組成物 A 添加終了後 3 分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて 100℃で 2 時間乾燥を行い洗剤粒子群 3 を排出した。

[0154] 得られた洗剤粒子群 3 は、水分 0.5%、平均粒径 374 μm 、Rosin-Rammler 数 2.10、250–500 μm 洗剤収率 61%、125–500 μm 洗剤収率 76%、嵩密度 688 g/L、流動性 5.9 s であった。

[0155] 実施例 4

組成物 A を 60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 1 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60 rpm、周速：0.9 m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60℃の温水を 10 L／分で流した。そこに、上記組成物 A 96.7 重量部を 13 分間で投入した。更に上記組成物 A を投入開始 1 分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度 60℃、送風量は該洗剤粒子群 100 重量部に対して 5.9 重量部／分で行った。上記組成物 A 添加終了後 3 分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて 100℃で 2 時間乾燥を行い洗剤粒子群 4 を排出した。

[0156] 得られた洗剤粒子群 4 は、水分 0.3%、平均粒径 447 μm 、Rosin-Rammler 数 1.81、250–500 μm 洗剤収率 47%、125–500 μm 洗剤収率 57%、嵩密度 716 g/L、流動性 6.2 s であった。

[0157] 比較例 1

製造例 1 において得られた噴霧乾燥顆粒群を用いて、実施例 1 と同様の方法で洗剤粒子群 5 を得た。

[0158] 得られた洗剤粒子群 5 は、水分 0.5%、平均粒径 411 μm 、Rosin-Rammler 数 2.40、250–500 μm 洗剤収率 58%、125–500 μm 洗剤収率 69%、嵩密度 562 g/L、流動性 6.0 s であった。

[0159] 比較例 2

製造例 1 において得られた噴霧乾燥顆粒群を用いて、実施例 2 と同様の方法で洗剤粒子群 6 を得た。

[0160] 得られた洗剤粒子群 6 は、水分 10.6%、平均粒径 $423\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammler 数 2.51、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 58%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 67%、嵩密度 $559\ \text{g/L}$ 、流動性 5.5 s であった。

[0161] 比較例 3

製造例 1 において得られた噴霧乾燥顆粒群を用いて、実施例 3 と同様の方法で洗剤粒子群 7 を得た。

[0162] 得られた洗剤粒子群 7 は、水分 0.4%、平均粒径 $410\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammler 数 2.38、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 59%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 70%、嵩密度 $544\ \text{g/L}$ 、流動性 5.9 s であった。

[0163] 比較例 4

製造例 1 において得られた噴霧乾燥顆粒群を用いて、実施例 4 と同様の方法で洗剤粒子群 8 を得た。

[0164] 得られた洗剤粒子群 8 は、水分 0.4%、平均粒径 $454\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammler 数 2.57、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 53%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 60%、嵩密度 $565\ \text{g/L}$ 、流動性 6.2 s であった。

[0165] 比較例 5

ベース顆粒群 1 の代わりとしてライト灰を用いて、実施例 1 と同様の方法で洗剤粒子群 9 を得た。

[0166] 得られた洗剤粒子群 9 は、水分 0.5%、平均粒径 $321\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammler 数 1.40、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 42%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 71%、嵩密度 $627\ \text{g/L}$ 、流動性 6.1 s であった。

[0167] 比較例 6

ベース顆粒群 1 の代わりとしてライト灰を用いて、実施例 2 と同様の方法で洗剤粒子群 10 を得た。

[0168] 得られた洗剤粒子群 10 は、水分 9.7%、平均粒径 $291\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammler 数 0.92、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 17%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 49%、嵩密度 $761\ \text{g/L}$ 、流動性 5.6 s であった。

[0169] 比較例 7

ベース顆粒群 1 の代わりとしてライト灰を用いて、実施例 3 と同様の方法で洗剤粒子群 1 1 を得た。

[0170] 得られた洗剤粒子群 1 1 は、水分 0.7%、平均粒径 $278\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammer 数 0.90、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 17%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 49%、嵩密度 $712\ \text{g/L}$ 、流動性 6.4 s であった。

[0171] 比較例 8

ベース顆粒群 1 の代わりとしてライト灰を用いて、実施例 4 と同様の方法で洗剤粒子群 1 2 を得た。

[0172] 得られた洗剤粒子群 1 2 は、水分 0.3%、平均粒径 $728\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammer 数 1.29、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 20%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 32%、嵩密度 $655\ \text{g/L}$ 、流動性 6.7 s であった。

[0173] 実施例 5

組成物 A を 60°C にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 1 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数： $60\ \text{rpm}$ 、周速： $0.9\ \text{m/s}$ ）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60°C の温水を $10\ \text{L/分}$ で流した。そこに、上記組成物 A 60 重量部を 2 分間で投入し、その後 3 分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて 105°C で 2 時間乾燥を行い洗剤粒子群 1 3 を排出した。

[0174] 得られた洗剤粒子群 1 3 は、水分 0.5%、平均粒径 $508\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammer 数 1.89、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 38%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 48%、嵩密度 $663\ \text{g/L}$ 、流動性 6.3 s であった。

[0175] 実施例 6

組成物 A を 60°C にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 1 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数： $60\ \text{rpm}$ 、周速： $0.9\ \text{m/s}$ ）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60°C の温水を $10\ \text{L/分}$ で流した。そこに、上記組成物 A 60 重量部を 4 分間で投入し、その後 3 分間攪拌を行い、洗剤

粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて 105℃で2時間乾燥を行い洗剤粒子群 14 を排出した。

[0176] 得られた洗剤粒子群 14 は、水分 0.7%、平均粒径 475 μm 、Rosin-Rammer 数 1.63、250–500 μm 洗剤収率 38%、125–500 μm 洗剤収率 51%、嵩密度 679 g/L、流動性 5.9 s であった。

[0177] 実施例 7

組成物 A を 60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 1 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60 rpm、周速：0.9 m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60℃の温水を 10 L/分で流した。そこに、上記組成物 A 60 重量部を 4 分間で投入した。更に上記組成物 A を投入開始 1 分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度 60℃、送風量は該洗剤粒子群 100 重量部に対して 7.2 重量部/分で行った。上記組成物 A 添加終了後 3 分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて 105℃で2時間乾燥を行い洗剤粒子群 15 を排出した。

[0178] 得られた洗剤粒子群 15 は、水分 0.4%、平均粒径 353 μm 、Rosin-Rammer 数 1.88、250–500 μm 洗剤収率 57%、125–500 μm 洗剤収率 75%、嵩密度 687 g/L、流動性 5.9 s であった。

[0179] 実施例 8

陰イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物（R-OSO₃Na；C12/C14/C16=64/24/12（重量比）；水分量 35 重量%；以下、「組成物 B」という）を 60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 2 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60 rpm、周速：0.9 m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60℃の温水を 10 L/分で流した。そこに、上記組成物 B 60 重量部を 8 分間で投入した。更に上記組成物 B を投入開始 1 分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度 60℃、送風量は該洗剤粒子群 100 重量部に対して 7.5 重量部/分

で行った。上記組成物B添加終了後3分間攪拌を行い、洗剤粒子群16を排出した。

[0180] 得られた洗剤粒子群16は、水分9.7%、平均粒径358 μ m、Rosin-Rammer数1.74、250-500 μ m洗剤収率48%、125-500 μ m洗剤収率71%、嵩密度665g/L、流動性5.6sであった。

[0181] 実施例9

組成物B60重量部とポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（花王（株）製エマルゲン270J）5重量部を混合し（以下、「組成物C」という）60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量20L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群2を100重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60rpm、周速：0.9m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに60℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記組成物C65重量部を8.7分間で投入した。更に上記組成物Cを投入開始1分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度60℃、送風量は該洗剤粒子群100重量部に対して7.3重量部/分で行った。上記組成物C添加終了後3分間攪拌を行い洗剤粒子群17を排出した。

[0182] 得られた洗剤粒子群17は、水分9.7%、平均粒径429 μ m、Rosin-Rammer数1.93、250-500 μ m洗剤収率44%、125-500 μ m洗剤収率59%、嵩密度706g/L、流動性6.3sであった。

[0183] 実施例10

組成物Cを60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量20L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群2を100重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60rpm、周速：0.9m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに60℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記組成物C65重量部を8.7分間で投入した。更に上記組成物Cを投入開始1分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度60℃、送風量は該洗剤粒子群100重量部に対して7.3重量部/分で行った。上記組成物C添加終了後3分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機

を用いて 105℃で2時間乾燥を行い洗剤粒子群 18 を排出した。

[0184] 得られた洗剤粒子群 18 は、水分 0.5%、平均粒径 380 μm 、Rosin-Rammer 数 1.54、250–500 μm 洗剤収率 42%、125–500 μm 洗剤収率 64%、嵩密度 706 g/L、流動性 5.9 s であった。

[0185] 実施例 11

組成物 B 60 重量部とポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（花王（株）製エマルゲン 270 J）10 重量部を混合し（以下、「組成物 D」という）60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 2 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60 rpm、周速：0.9 m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60℃の温水を 10 L/分で流した。そこに、上記組成物 D 70 重量部を 9.3 分間で投入した。更に上記組成物 D を投入開始 1 分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度 60℃、送風量は該洗剤粒子群 100 重量部に対して 7.1 重量部/分で行った。上記組成物 D 添加終了後 3 分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて 105℃で2時間乾燥を行い洗剤粒子群 19 を排出した。

[0186] 得られた洗剤粒子群 19 は、水分 0.6%、平均粒径 421 μm 、Rosin-Rammer 数 1.56、250–500 μm 洗剤収率 40%、125–500 μm 洗剤収率 58%、嵩密度 728 g/L、流動性 5.7 s であった。

[0187] 実施例 12

組成物 B 60 重量部とポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王（株）製エマルゲン 106）5 重量部を混合し（以下、「組成物 E」という）60℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 2 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：60 rpm、周速：0.9 m/s）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60℃の温水を 10 L/分で流した。そこに、上記組成物 E 65 重量部を 8.7 分間で投入した。更に上記組成物 E を投入開始 1 分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度 60℃、送風量は該洗剤粒

子群 100 重量部に対して 7.3 重量部/分で行った。上記組成物 E 添加終了後 3 分間攪拌を行い洗剤粒子群 20 を排出した。

[0188] 得られた洗剤粒子群 20 は、水分 9.0%、平均粒径 $435\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammer 数 1.86、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 40%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 58%、嵩密度 $700\ \text{g/L}$ 、流動性 7.1 s であった。

[0189] 実施例 13

組成物 E を 60°C にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に、得られたベース顆粒群 2 を 100 重量部投入し、主軸（攪拌翼、回転数： $60\ \text{rpm}$ 、周速： $0.9\ \text{m/s}$ ）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 60°C の温水を $10\ \text{L/分}$ で流した。そこに、上記組成物 E 65 重量部を 8.7 分間で投入した。更に上記組成物 E を投入開始 1 分間後、混合機中に送風を開始した。なお、送風条件は温度 60°C 、送風量は該洗剤粒子群 100 重量部に対して 7.3 重量部/分で行った。上記組成物 E 添加終了後 3 分間攪拌を行い、洗剤粒子群を排出し、電気乾燥機を用いて 105°C で 2 時間乾燥を行い洗剤粒子群 21 を排出した。

[0190] 得られた洗剤粒子群 21 は、水分 0.6%、平均粒径 $412\ \mu\text{m}$ 、Rosin-Rammer 数 1.65、 $250-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 41%、 $125-500\ \mu\text{m}$ 洗剤収率 60%、嵩密度 $697\ \text{g/L}$ 、流動性 6.8 s であった。

[0191] 上記の実施例等の条件、結果を以下の表に示す。

[0192]

[表1]

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
洗剤粒子群No.	1	2	3	4	5	6	7	8
ベース顆粒群/粉体原料	ベース 顆粒群1	ベース 顆粒群1	ベース 顆粒群1	ベース 顆粒群1	製造例 顆粒	製造例 顆粒	製造例 顆粒	製造例 顆粒
a)成分100重量部に対する [重量部]	49	49	49	49	49	49	49	49
b)水分量								
界面活性剤組成物添加速度 [重量部/分]	7.5	7.5	7.5	7.4	7.5	7.5	7.5	7.4
添加/混合工程中の送風操作	無し	有り	有り	有り	無し	有り	有り	有り
洗剤粒子群の乾燥操作	有り	無し	有り	有り	有り	無し	有り	有り
ベース顆粒群/粉体原料量 [重量部]	100	100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤組成物(組成物A)量[重量部]	60	60	60	97	60	60	60	97
界面活性剤組成物(組成物B)量[重量部]	-	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物C)量[重量部]	-	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物D)量[重量部]	-	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物E)量[重量部]	-	-	-	-	-	-	-	-
洗剤粒子群物性								
平均粒径 [μm]	353	376	374	447	411	423	410	454
Rosin-Rammler数 [-]	1.65	2.04	2.10	1.81	2.40	2.51	2.38	2.57
洗剤収率(250-500 μm) [%]	52	61	61	47	58	58	59	53
洗剤収率(125-500 μm) [%]	73	76	76	57	69	67	70	60
水分 [%]	0.6	9.2	0.5	0.3	0.5	10.6	0.4	0.4
洗剤粒子群(1180 μm 未満品)								
嵩密度 [g/L]	755	696	688	716	562	559	544	565
嵩密度上昇度 [-]	1.55	1.43	1.42	1.47	1.14	1.13	1.10	1.14
流動性 [s]	6.0	5.5	5.9	6.2	6.0	5.5	5.9	6.2

[0193]

[表2]

表-2

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例5	実施例6	実施例7
洗剤粒子群No.	9	10	11	12	13	14	15
ベース顆粒群／粉体原料	ライト灰	ライト灰	ライト灰	ライト灰	ベース 顆粒群1	ベース 顆粒群1	ベース 顆粒群1
a)成分100重量部に対するb)水分量 [重量部]	49	49	49	49	49	49	49
界面活性剤組成物添加速度 [重量部/分]	7.5	7.5	7.5	7.4	30	15	15
工程2／工程3における送風操作	無し	有り	有り	有り	無し	無し	有り
洗剤粒子群の乾燥操作	有り	無し	有り	有り	有り	有り	有り
ベース顆粒群／粉体原料量 [重量部]	100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤組成物(組成物A)量 [重量部]	60	60	60	97	60	60	60
界面活性剤組成物(組成物B)量 [重量部]	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物C)量 [重量部]	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物D)量 [重量部]	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物E)量 [重量部]	-	-	-	-	-	-	-
洗剤粒子群物性							
平均粒径 [μm]	321	291	278	728	508	475	353
Rosin-Rammler数 [-]	1.40	0.92	0.90	1.29	1.89	1.63	1.88
洗剤収率(250-500 μm) [%]	42	17	17	20	38	38	57
洗剤収率(125-500 μm) [%]	71	49	49	32	48	51	75
水分 [%]	0.5	9.7	0.7	0.3	0.5	0.7	0.4
洗剤粒子群(1180 μm 未満品)							
嵩密度 [g/L]	627	761	712	655	663	679	687
嵩密度上昇度 [-]	-	-	-	-	1.36	1.40	1.41
流動性 [s]	6.1	5.6	6.4	6.7	6.3	5.9	5.9

[0194]

[表3]

表-3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
洗剤粒子群No.	16	17	18	19	20	21
ベース顆粒群／粉体原料	ベース 顆粒群2	ベース 顆粒群2	ベース 顆粒群2	ベース 顆粒群2	ベース 顆粒群2	ベース 顆粒群2
a) 成分100重量部に対する [重量部]	54	54	54	54	54	54
b) 水分量						
界面活性剤組成物添加速度 [重量部/分]	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
添加／混合工程中の送風操作	有り	有り	有り	有り	有り	有り
洗剤粒子群の乾燥操作	無し	無し	有り	有り	無し	有り
ベース顆粒群／粉体原料量 [重量部]	100	100	100	100	100	100
界面活性剤組成物(組成物A)量 [重量部]	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物B)量 [重量部]	80	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物C)量 [重量部]	-	65	65	-	-	-
界面活性剤組成物(組成物D)量 [重量部]	-	-	-	70	-	-
界面活性剤組成物(組成物E)量 [重量部]	-	-	-	-	65	65
洗剤粒子群物性						
平均粒径 [μm]	358	429	380	421	435	412
Rosin-Rammler数 [-]	1.74	1.93	1.54	1.56	1.86	1.65
洗剤収率(250-500 μm) [%]	48	44	42	40	40	41
洗剤収率(125-500 μm) [%]	71	59	64	58	58	60
水分 [%]	9.7	9.7	0.5	0.6	9.0	0.6
洗剤粒子群(1180 μm 未満品)						
嵩密度 [g/L]	665	706	706	728	700	697
嵩密度上昇度 [-]	1.37	1.45	1.45	1.49	1.44	1.43
流動性 [s]	5.6	6.3	5.9	5.7	7.1	6.8

[0195] 実施例1～7より、本発明により得られた、噴霧乾燥法を用いないベース顆粒群1と、式(1)で示される陰イオン性界面活性剤を含有する組成物とを混合することで、650 g/L以上の高密度洗剤粒子を収率良く得られることが明らかになった。また、実施例8～13より、本発明より得られた、噴霧乾燥法を用いないベース顆粒群2と式(1)で示される陰イオン性界面活性剤を含有する組成物にポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムやポリオキシエチレンラウリルエーテルをさらに含有する組成物とを混合することで、650 g/L以上の高密度洗剤粒子を収率良く得られることが明らかになった。

[0196] また、実施例1～4と比較例1～4との比較より、噴霧乾燥法を用いて得た顆粒群と、式(1)で示される陰イオン性界面活性剤を含有する組成物とを混合することで、粒度分布がシャープな洗剤粒子は得られるが、650 g

／L以上の高密度洗剤粒子を安定的に得られないことが示された。

- [0197] また、実施例 1～4 と比較例 5～8 との比較より、ベース顆粒群 1 の代わりとしてライト灰を用いた場合、式（１）で示される陰イオン性界面活性剤の化合物を用いて混合することで、650 g／L 以上の高密度洗剤粒子が得られる場合があるものの、粒度分布がブロードで収率が低くなることが明らかになった。

産業上の利用可能性

- [0198] 本発明によれば、噴霧乾燥を含まない方法にて得られたベース顆粒群と、式（１）で示される陰イオン性界面活性剤の化合物を用いて、必要な粒度の高密度洗剤粒子を収率良く製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の工程 1 ～ 3 を含む、嵩密度 650 g / L 以上の洗剤粒子群の製造方法：
- 工程 1：吸油能 0.4 mL / g 以上の粉末原料を混合する工程、
- 工程 2：工程 1 により得られた混合粉末に水又はバインダー水溶液を添加し、低剪断造粒機によってベース顆粒群を調製する工程、並びに
- 工程 3：工程 2 により得られたベース顆粒群と、次の a) 成分及び b) 成分：
- a) 下記式 (1)：
- $$\text{R-O-SO}_3\text{M} \quad (1)$$
- (式中、R は炭素数 10 ～ 18 のアルキル基又はアルケニル基、M はアルカリ金属原子又はアミンを示す。) で示される陰イオン性界面活性剤、及び
- b) 上記 a) 成分 100 重量部に対して 25 ～ 70 重量部の水、を含有する界面活性剤組成物とを混合する工程。
- [請求項2] 工程 2 における低剪断造粒機がパン型造粒機又はドラム型造粒機である、請求項 1 記載の製造方法。
- [請求項3] 工程 3 における界面活性剤組成物が、非イオン性界面活性剤及び／又は式 (1) で示される陰イオン性界面活性剤以外の陰イオン性界面活性剤をさらに含有する、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。
- [請求項4] ベース顆粒群 100 重量部に対して 30 ～ 100 重量部の界面活性剤組成物を混合する、請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項に記載の製造方法。
- [請求項5] 以下の工程 4 を更に含む、請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項に記載の製造方法：
- 工程 4：工程 3 で得られた洗剤粒子群を表面被覆剤で表面改質する工程。
- [請求項6] 以下の工程 5 を更に含む、請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項に記載の製造

方法：

工程 5：工程 3 又は工程 4 で得られた洗剤粒子群を乾燥させる工程。

- [請求項 7] 工程 2 において、該工程で得られたベース顆粒群を乾燥させる操作を更に行う、請求項 1 ～ 6 いずれか 1 項に記載の製造方法。
- [請求項 8] 工程 3 において、ベース顆粒群と界面活性剤組成物との混合を通気下で行う、請求項 1 ～ 7 いずれか 1 項に記載の製造方法。
- [請求項 9] 工程 2 において、水又はバインダー水溶液を多流体ノズルを用いて添加する、請求項 1 ～ 8 いずれか 1 項に記載の製造方法。
- [請求項 10] 多流体ノズルが 2 流体ノズルである、請求項 9 記載の製造方法。
- [請求項 11] 工程 1 における粉末原料がライト灰を含む粉末原料である、請求項 1 ～ 10 いずれか 1 項に記載の製造方法。
- [請求項 12] 請求項 1 ～ 11 いずれか 1 項に記載の製造方法によって得られた洗剤粒子群。
- [請求項 13] 請求項 1 ～ 11 いずれか 1 項に記載の製造方法によって得られた洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D11/00(2006.01)i, C11D1/14(2006.01)i, C11D3/10(2006.01)i, C11D17/06(2006.01)i

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)

C11D11/00, C11D1/14, C11D3/10, C11D17/06

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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 A	JP 8-73888 A (Lion Corp.), 19 March 1996 (19.03.1996), claims; paragraph [0039]; examples (Family: none)	12, 13 1-11
A	JP 2006-137925 A (Kao Corp.), 01 June 2006 (01.06.2006), claims; examples & EP 1788071 A1 & WO 2006/013982 A1 & CN 101001943 A	1-13



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
03 September, 2010 (03.09.10)Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061038

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1998/010052 A1 (Kao Corp.), 12 March 1998 (12.03.1998), claims; page 6, line 25 to page 7, line 7; page 12, line 17 to page 18, line 20; examples & JP 3313372 B & US 6992055 B1 & EP 936269 A1 & DE 69722429 D & DE 69722429 T & TW 397862 B & ID 19393 A & CN 1235633 A	1-13
A	JP 2001-3095 A (Kao Corp.), 09 January 2001 (09.01.2001), claims; paragraph [0006]; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2004-176055 A (Lion Corp.), 24 June 2004 (24.06.2004), claims; examples (Family: none)	1-13
P, A	WO 2009/142135 A1 (Kao Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; paragraphs [0072], [0073]; examples & JP 2010-1460 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C11D11/00(2006.01)i, C11D1/14(2006.01)i, C11D3/10(2006.01)i, C11D17/06(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C11D11/00, C11D1/14, C11D3/10, C11D17/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
X A	JP 8-73888 A（ライオン株式会社）1996.03.19, 特許請求の範囲、段落【0039】、実施例 （ファミリーなし）	1 2、1 3 1 - 1 1
A	JP 2006-137925 A（花王株式会社）2006.06.01, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1788071 A1 & WO 2006/013982 A1 & CN 101001943 A	1 - 1 3

☒ 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

0 3 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

中根 知大

4 V

4 0 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 請求項の番号
A	WO 1998/010052 A1 (花王株式会社) 1998.03.12, 請求の範囲、第6頁第25行―第7頁第7行、 第12頁第17行―第18頁第20行、実施例 & JP 3313372 B & US 6992055 B1 & EP 936269 A1 & DE 69722429 D & DE 69722429 T & TW 397862 B & ID 19393 A & CN 1235633 A	1-13
A	JP 2001-3095 A (花王株式会社) 2001.01.09, 特許請求の範囲、段落【0006】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2004-176055 A (ライオン株式会社) 2004.06.24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13
P, A	WO 2009/142135 A1 (花王株式会社) 2009.11.26, 請求の範囲、段落 [0072]、[0073]、実施例 & JP 2010-1460 A	1-13