(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3666867号
(P3666867)
(45)発行日　平成17年6月29日(2005.6.29)　(24)登録日　平成17年4月15日(2005.4.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C11D 17/06	C11D 17/06
C11D 3/12	C11D 3/12
C11D 11/00	C11D 11/00

請求項の数 9　(全 15 頁)

(21)出願番号	特願2002-382398 (P2002-382398)
(22)出願日	平成14年12月27日 (2002.12.27)
(65)公開番号	特開2004-210955 (P2004-210955A)
(43)公開日	平成16年7月29日 (2004.7.29)
審査請求日	平成15年4月3日 (2003.4.3)

(73)特許権者　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　100095832
弁理士　細田　芳徳
(72)発明者　水澤　公宏
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　高名　周治
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　山口　修
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】洗剤粒子群

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
界面活性剤及びゼオライトを含んでなる洗剤粒子群において、該粒子の表面がメジアン径１～４μm且つ標準偏差１．６０μm以下の粒度分布を有するゼオライトで被覆されてなる洗剤粒子群であって、洗剤粒子群の少なくとも１部の洗剤粒子が、該粒子の内部にメジアン径１μm未満及び／又は４μmを越えるゼオライトを含む洗剤粒子群。
【請求項２】
ＪＩＳ　Ｚ　８８０１に規定の２０００μm、１４００μm、１０００μm、７１０μm、５００μm、３５５μm、２５０μm、１８０μm、１２５μmの９段の篩と受け皿を用いて求めた平均粒径が含まれる篩上の洗剤粒子群が式〔Ｉ〕で表される円形度（Ｘ）として０．７３以上を有し、１２５μm未満の粒子の含有量が５重量％以下である請求項１記載の洗剤粒子群。
$X=(4\pi A)^{1/2}/P$　〔Ｉ〕
〔式中の　Ａ：投影面積、Ｐ：投影像の周囲長〕
【請求項３】
界面活性剤１０～５０重量％及びゼオライト１０～６０重量％を含む請求項１又は２記載の洗剤粒子群。
【請求項４】
メジアン径１～４μm且つ標準偏差１．６０μm以下の粒度分布を有するゼオライトの含有率（ａ）とメジアン径１μm未満及び／又は４μmを越えるゼオライトの含有率（ｂ）

との比（重量比、ａ：ｂ）が、２：１～１：２０である請求項２又は３記載の洗剤粒子群。

【請求項５】

界面活性剤及びメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを含む、最終的な表面改質ゼオライトと混合する前の洗剤粒子群〔以下、洗剤粒子中間体群〕とメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトを混合する洗剤粒子群の製法。

【請求項６】

界面活性剤を含む粒子群とメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを含む表面改質剤を混合して最終的な表面改質ゼオライトと混合する前の洗剤粒子群〔以下、洗剤粒子中間体群〕を得、更にメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトと混合する洗剤粒子群の製法。

【請求項７】

洗剤粒子中間体群と混合するメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトの量が洗剤粒子中間体群１００重量部に対して１重量部以上である請求項５又は６記載の洗剤粒子群の製法。

【請求項８】

請求項５～７いずれか記載の製法によって得られる洗剤粒子群。

【請求項９】

請求項１～４又は８いずれか記載の洗剤粒子群を５０重量％以上含有する洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、洗剤粒子群、その製法及び該洗剤粒子群を含有する洗剤組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、高密度の粉末洗剤は、スプーンによる計量方法と併せて、使用者の使い勝手を大幅に改善し、また輸送効率の向上や流通・家庭における置き場体積の減少等に大きな利点をもたらしたことで、普及している。

【０００３】

粉末洗剤の高密度化技術は、多岐に渡って取り組まれているが、その技術課題の主眼は、『いかに高密度化するか』と、『高密度化によって生じる溶解性劣化等の問題をいかに解決するか』に置かれている。しかしながら、これらの課題からだけでは、得られる粉末洗剤のより細やかな実用性、即ち、消費者の使用感や使い勝手等をも十分に満足させるというにはまだ十分ではない。

【０００４】

例えば、従来の粉末洗剤においてはスプーンを用いて計量を行う場合、ある程度スプーンを傾けた後に突然洗剤粒子が流れ落ちるなど、スプーンからの洗剤粒子の流れ出し（流動性）が連続的でないために計量目盛りに洗剤を合わせ難いばかりか、計量目盛りに合わせる為に何度も掬い取り動作をすることによりスプーン掬い取り部への洗剤粒子の充填構造が変化し正確な計量を行うことが困難であった。

【０００５】

さらに、洗剤粒子の流れ出しが連続的でない洗剤は、洗剤を洗濯機に投入する際に塊として投入されることが多く、その結果、注水前に洗剤を投入し、更に低浴比及び弱攪拌の洗濯を行った場合には、機械力がかからない注水時に洗剤が凝集し、さらに攪拌力が弱いために洗剤凝集体が分散しきれず、水不溶性無機塩が衣料に残留する不都合や界面活性剤やビルダー成分などの洗浄成分が分散しきれずペースト残留するなど、設計通りの洗浄性能を発揮することができない問題を抱えていた。

【０００６】

また、洗剤粒子群の流動性を向上すると共に保存安定性を向上する技術としては、非特許

文献１には、ステアリン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミノ珪酸塩（ゼオライト）等の水不溶性無機粉体で被覆する技術が記載されている。特にゼオライトは、カルシウム捕捉能を有する洗剤ビルダーとして有用な基剤として、既存の洗剤において多用されている。一方、ゼオライトは、上記の如く水不溶性であるがために、洗濯液に濁りを生じさせる。また、濯ぎ時においてこのゼオライトに由来する濁りの度合いで濯ぎの程度を判断している。将来の地球環境問題を考慮すると、洗濯で消費されるエネルギーの省エネルギー化は必須であり洗濯洗浄液中の濯ぎ性（白濁）を低減することにより、一回の洗濯に使用する水量を少なくすることが好ましい。即ち、粉末洗剤の流動性に優れ、且つ濯ぎ性に優れたゼオライト配合粉末洗剤の粒子設計が望まれている。

【０００７】

【非特許文献１】

特許庁公報　周知慣用技術集（衣料用粉末洗剤）

平成１０年３月２６日発行

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、流動性が良好で、且つ濯ぎ性に優れた洗剤粒子群、その製法及び及び該洗剤粒子群を含有する洗剤組成物を提供することである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、

〔１〕　界面活性剤及びゼオライトを含んでなる洗剤粒子群において、該粒子の表面がメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトで被覆されてなる洗剤粒子群であって、洗剤粒子群の少なくとも１部の洗剤粒子が、該粒子の内部にメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを含む洗剤粒子群、

〔２〕　界面活性剤及びメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを含む、最終的な表面改質ゼオライトと混合する前の洗剤粒子群〔以下、洗剤粒子中間体群〕とメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトを混合する洗剤粒子群の製法、

〔３〕　界面活性剤を含む粒子群とメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを含む表面改質剤を混合して洗剤粒子中間体群を得、更にメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトと混合する洗剤粒子群の製法、

〔４〕　前記〔２〕又は〔３〕記載の製法によって得られる洗剤粒子群、並びに

〔５〕　前記〔１〕又は〔４〕記載の洗剤粒子群を５０重量％以上含有する洗剤組成物

に関する。

【００１０】

【発明の実施の形態】

本発明の洗剤粒子群は、界面活性剤及びゼオライトを含んでなる洗剤粒子群において、該粒子の表面がメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトで被覆されてなる粒子群であって、洗剤粒子群の少なくとも一部の洗剤粒子が該粒子の内部にメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを超えるゼオライトを含むことを特徴とする。

【００１１】

通常、水溶液中において、洗剤粒子に、メジアン径１μｍ未満又は４μｍを越えるゼオライトを使用すると、その濁度は、メジアン径１～４μｍのゼオライトより低いことが知られている。即ち、洗濯時のすすぎ性向上には、メジアン径１μｍ未満又は、４μｍを越えるゼオライトを使用することが有効であることが知られている。

【００１２】

これに対して本発明においては、前記のように、少なくとも１部の洗剤粒子群においてメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトで洗剤

粒子表面を被覆することによって、驚くべきことに、流動性と、濯ぎ性とが共に優れた洗剤粒子群を得ることができるという効果が発現される。このようにゼオライトの粒径を特定の範囲のもので使いこなすことによって、洗剤粒子群の粉末物性を格段に向上させることで、消費者の使用感（流動性）や使い勝手（濯ぎ性）を向上させ、同時にすすぎ性をも向上させる等の試みは、ゼオライトを単に洗濯浴中のカルシウムイオン捕捉剤あるいは保存安定性向上として考えていたため、従来ではほとんどなされていなかった。なお、「少なくとも１部」とは、全洗剤粒子群中、少なくとも３０重量％以上であることを意味する。また、「メジアン径」とは、正規分布関数から求められる体積基準の中央累積値（５０％粒径）をいう。

【００１３】

なお、前記の効果を発現させる機構については、明らかではないが、メジアン径１～４μm且つ標準偏差１．６０μm以下の粒度分布を有するゼオライトを洗剤粒子の表面に被覆させることで、洗剤粒子の表面と内部に使用するゼオライトの粒度分布が変わり、それによって該洗剤で洗った後の濯ぎ工程において、濯ぎ性に優れることとなり、該洗剤を使用する際には、洗剤粒子表面に存在するゼオライトの粒径に依存したサラサラ性を示すこととなり、洗剤粒子群の濯ぎ性と流動性とを両立させることが可能になると考えられる。

【００１４】

前記洗剤粒子表面に存在するゼオライトのメジアン径としては、サラサラとした粉感、即ち流動性を向上させることと、良好なすすぎ性能を発現する観点から、２．５～３．５μmが好ましく、また、上記と同様の観点から２．８～３．３μmが好ましい。

【００１５】

また、メジアン径の標準偏差は、より多くの好ましい粒径範囲のゼオライトを使用し、流動性及び保存安定性を高める観点から、１．６０μm以下が好ましく、１．５５μm以下がより好ましい。

【００１６】

なお、ゼオライトのメジアン径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定される。また、その標準偏差は、測定されたゼオライトの粒度分布から求められる。本発明では、堀場製作所（株）製のＬＡ－９２０の湿式法にて、測定温度：常温、分散媒：イオン交換水、循環速度：８、攪拌時間：５分、超音波強度：７、相対屈折率（水）：１．２０の条件で測定する。

【００１７】

ゼオライトのメジアン径及び標準偏差を前記範囲内に調節する方法としては、各メーカーから購入されるゼオライト、即ちゼオライトの合成における原料や製造法の違いによって得られるゼオライトの粒度分布を測定し、使用するゼオライトを選択することが挙げられる。

【００１８】

本発明において、ゼオライトは洗剤粒子内部及び表面に存在しており、そのメジアン径、標準偏差等の粒度分布がそれぞれ異なることが好ましく、中でも洗剤粒子群の流動性を向上できると共に、濯ぎ性を向上させる観点から、洗剤粒子群の少なくとも１部の洗剤粒子の内部にメジアン径１μm未満及び／又は４μmを越えるゼオライトを含み、該粒子の表面がメジアン径１～４μm且つ標準偏差１．６０μm以下の粒度分布を有するゼオライトで被覆されていることがより好ましい。

【００１９】

前記ゼオライトの種類は、洗剤粒子の内部と表面とで同一でも異なっていてもよく、特に限定はない。ゼオライトの例としては、Ａ型ゼオライト（例えば、「トヨビルダー」；東ソー（株）製、「合成ゼオライト」；日本ビルダー（株）製、「ＶＡＬＦＯＲ１００」；ＰＱ　ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ（Ｔｈａｉｌａｎｄ）Ｌｔｄ、「ＶＥＧＯＢＯＮＤ」；ＳＡＳＯＬ社製、「ＺＥＯＢＵＩＬＤＥＲ」；ＺＥＯＢＵＩＬＤＥＲ　Ｌｔｄ、商品名：「ＶＥＧＯＢＯＮＤ　Ａ」；ＯＭＡＮ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＩＮＤＵＳＴＲＩＥＳ　Ｌｔｄ、「Ｚｅｏｌｉｔｅ」；ＴＨＡＩ　ＳＩＬＩＣＡＴＥ　ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ　Ｌｔｄ）であり

、金属イオン封鎖能及び経済性の点でも好ましい。ここで、Ａ型ゼオライトの、ＪＩＳＫ　５１０１法による吸油能の値は４０～５０ｍＬ／１００ｇであることが好ましい。その他、Ｐ型（例えば「Ｄｏｕｃｉｌ　Ａ２４」、「ＺＳＥ０６４」等；Ｃｒｏｓｆｉｌｄ社製；吸油能６０～１５０ｍＬ／１００ｇ）、Ｘ型（例えば「ＷｅｓｓａｌｉｔｈＸＤ」；Ｄｅｇｕｓｓａ社製；吸油能８０～１００ｍＬ／１００ｇ）、国際公開第９８／４２６２２号明細書のハイブリッドゼオライトも好適な例として挙げられる。中でも、洗剤粒子の流動性を向上させると共に、優れたすすぎ性を発現させる観点から、洗剤粒子の原料となるゼオライトの粒度分布を測定し、本発明の規定に則した使用をすることが好ましい。

【００２０】

前記ゼオライトの洗剤粒子群中の量（洗剤粒子表面及び内部に存在するゼオライトの総量）としては、優れた流動性、濯ぎ性及びカルシウムイオン捕捉剤として洗浄力を高める観点から、１０～６０重量％が好ましく、２０～５０重量％がより好ましい。

【００２１】

特に、メジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトが洗剤粒子の表面に存在し、メジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトが洗剤粒子内部に存在する場合、メジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトの含有率（ａ）とメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトの含有率（ｂ）の比（重量比、ａ：ｂ）は、優れた流動性と濯ぎ性の両方を発現させる観点から、２：１～１：２０であることが好ましく、１：１～１：１０であることがより好ましい。

【００２２】

本発明の洗剤粒子群は、前記ゼオライトに加えて、界面活性剤を含有する。本発明に用いられる界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤の１種又は２種以上の組み合わせを挙げることができるが、好ましくは、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤である。界面活性剤の中で、実用上の温度範囲内において昇温しても固体あるいはペースト状で存在するものについては、これらを予め、粘性の低い例えば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の形態とすることで好適に使用することができる。これらの液状の界面活性剤を含有する組成物の製法は、例えば、粘性の低い界面活性剤又は水に固体あるいはペースト状の界面活性剤を投入して混合する方法や、粘性の低い界面活性剤中又は水中で界面活性剤の酸前駆体をアルカリ剤（例えば苛性ソーダ水溶液や苛性カリ水溶液）で中和することにより界面活性剤混合液を調製する方法が挙げられる。

【００２３】

陰イオン性界面活性剤としては、炭素数１０～１８のアルコールの硫酸エステル塩、炭素数８～２０のアルコールのアルコ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、α－スルホ脂肪酸アルキルエステル塩又は脂肪酸塩が好ましい。本発明では特に、アルキル鎖の炭素数が１０～１４、更に１２～１４の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類やアミン類が好ましく、特にナトリウム及び／又はカリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが好ましい。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキル（炭素数８～２０）エーテル、アルキルポリグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキル（炭素数８～２０）フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸（炭素数８～２２）エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸（炭素数８～２２）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシアルキレンアルキロール（炭素数８～２２）アミドが好ましい。

【００２４】

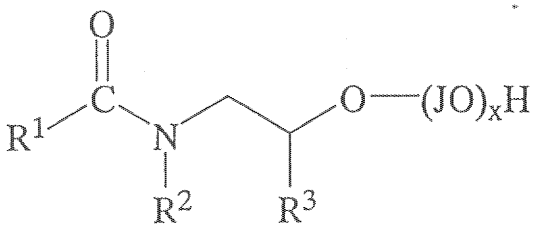
非イオン性界面活性剤としては、ＨＬＢ値が１０．５～１５．０、更に１１．０～１４．５のものが好ましい。

【００２５】

特に、非イオン性界面活性剤としては、炭素数１０～１８のアルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキシドを４～２０モル付加したポリオキシアルキレンアルキロールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキロールアミドの中で、下記式：

【００２６】

【化１】



【００２７】

〔式中、R^1 が平均炭素数１１～１３の飽和の炭化水素基、R^2 、R^3 が共に水素原子、ＪＯがオキシエチレン基又はオキシプロピレン基又はこれらの混合物であるオキシアルキレン基を表し、ｘが１≦ｘ≦５であるもの〕

で表される化合物が好ましく、これらのうち、上記ＨＬＢ値（グリフィン法で算出した値）が１０．５～１５．０、更に１１．０～１４．５を有するものが好ましい。

【００２８】

洗浄性能の点で、非イオン性界面活性剤と陰イオン性界面活性剤を併用することが好ましく、その場合の質量比は、非イオン性界面活性剤／陰イオン性界面活性剤＝１０／１～１／１０が好ましく、５／１～１／５がより好ましく、２／１～１／２が更に好ましい。

【００２９】

前記界面活性剤の洗剤粒子群中の量としては、洗剤としての洗浄力を保証し、粘着性を抑えて流動性を上げる観点から、１０～５０重量％が好ましく、２０～４０重量％がより好ましい。

【００３０】

また、前記液状の界面活性剤を含有する組成物には水溶性ポリマーや脂肪酸、又はその塩等を含有できる。

水溶性ポリマーとしては、カルボキシルメチルセルロース、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コポリマー又はその塩等のポリカルボン酸塩等が挙げられる。

【００３１】

脂肪酸としては、例えば、炭素数１０～２２の脂肪酸、及びその塩等が挙げられる。当該脂肪酸及びその塩の量としては、２．５～２５重量％が好ましく、２．５～１５重量％が特に好ましい。常温で固体の脂肪酸の場合は、流動性を示す温度まで加温した後に供給することが好ましい。

【００３２】

水溶性ポリマー、脂肪酸及びその塩の総量は、界面活性剤中において０．５～５０重量％が好ましく、１～２５重量％が更に好ましく、２．５～１０重量％が最も好ましい。

【００３３】

また、本発明の洗剤粒子群は、蛍光染料、顔料、染料、酵素、漂白剤、粘土鉱物等の他の成分を含有してよい。

【００３４】

かかる組成を有する本発明の洗剤粒子群は、流動性を表面のゼオライトの粒度を規定することによって高めることができるが、更にこの流動性を高める観点から、ＪＩＳ　Ｚ　８

８０１に規定の２０００μｍ、１４００μｍ、１０００μｍ、７１０μｍ、５００μｍ、３５５μｍ、２５０μｍ、１８０μｍ、１２５μｍの９段の篩と受け皿を用いて求めた平均粒径が含まれる篩上の洗剤粒子群が式〔Ｉ〕：

$$X=(4\pi A)^{1/2}/P \qquad 〔I〕$$

〔式中の　Ａ：投影面積、Ｐ：投影像の周囲長〕

で表される円形度（Ｘ）が０．７３以上を有し、１２５μｍ未満の粒子の含有量が５重量％以下であることが好ましい。

【００３５】

前記円形度は、０．７５以上であることがより好ましく、０．７７以上であることがさらに好ましい。また、１２５μｍ未満の粒子の含有量は、４重量％以下であることがより好ましく、３重量％以下であることがさらに好ましい。

【００３６】

なお、前記洗剤粒子群の平均粒径は、例えば、ＪＩＳ　Ｚ　８８０１に規定の目開きが２０００μｍ、１４００μｍ、１０００μｍ、７１０μｍ、５００μｍ、３５５μｍ、２５０μｍ、１８０μｍ、１２５μｍである９段の篩と受け皿を用い、ロータップマシーン（HEIKO SEISAKUSHO製、タッピング：１５６回／分、ローリング：２９０回／分）に取り付け、１００ｇの試料を１０分間振動して篩い分けを行った後、受け皿、１２５μｍ、１８０μｍ、２５０μｍ、３５５μｍ、５００μｍ、７１０μｍ、１０００μｍ、１４００μｍ、２０００μｍの順番に受け皿及び各篩上に重量頻度を積算していくと、積算の重量頻度が５０％以上となる最初の篩の目開きをαμｍとし、またαμｍよりも一段大きい篩の目開きをβμｍとした時、受け皿からαμｍの篩までの重量頻度の積算をγ％、またαμｍの篩上の重量頻度をθ％とした場合、

【００３７】

【数１】

$$平均粒径=10^{A}$$

$$A=\frac{50-\left(\gamma-\dfrac{\theta}{\log\beta-\log\alpha}\right)\times\log\beta}{\dfrac{\theta}{\log\beta-\log\alpha}}$$

【００３８】

にしたがって求めることができる。ここで、「平均粒径が含まれる篩上の洗剤粒子」とは、上記９段の篩と受け皿を用いて平均粒径を測定した際に平均粒径と同粒径の粒子が存在する篩上の洗剤粒子をいう。

【００３９】

前記平均粒径は、２００～５００μｍが好ましく、２５０～４５０μｍがより好ましい。

【００４０】

洗剤粒子群の円形度は、以下のように測定することができる。該洗剤粒子群を適当な頻度で自由落下させ、落下中の洗剤粒子群の水平方向への投影像をＣＣＤカメラ等で取りこむ。粒子像を２値化処理、連結成分処理するなど適当な画像処理を施した後、その粒子図形に関し、円相当演算処理、楕円短径／長径演算処理を行う。円相当周囲長は、図形と同面積の円の周囲長として求められる。楕円近似の条件は、該図形と近似楕円の間に以下の▲１▼～▲３▼の関係が成立することである：▲１▼重心の一致、▲２▼長軸Ｌ周りの慣性

モーメントが等しく、短軸Ｓ周りの慣性モーメントと慣性主軸と重心で直行する軸周りの慣性モーメントが等しい、及び▲３▼面積が等しい。

【００４１】

円形度は円相当径処理時の円相当周囲長／計測周囲長である。これらの指数は、例えば、日機装（株）ミリトラックＪＰＡ（商品名）を用いて測定することができる。なお、前記計測周囲長とは実測させる周囲長をいう。

【００４２】

円形度を求める際に測定する粒子数は、洗剤粒子群の球形性を表現するために、十分な標本の大きさであれば良い。例えば、日機装（株）ミリトラックＪＰＡ（商品名）を用いて測定する場合、通常４０００個～７０００個の粒子について測定を行う。

【００４３】

また、洗剤粒子群の嵩密度としては、ＪＩＳ　Ｋ　３３６２により測定された方法により測定する場合、４００～１０００ｇ／Ｌが好ましく、５００～９００ｇ／Ｌがより好ましい。

【００４４】

本発明の洗剤粒子群の製法としては、例えば、

（態様１）界面活性剤及びメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを含む、最終的な表面改質ゼオライトと混合する前の洗剤粒子群〔以下、洗剤粒子中間体群〕とメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトを混合する方法、

（態様２）界面活性剤を含む粒子群とメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを含む表面改質剤を混合して洗剤粒子中間体群を得、更にメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトと混合する方法

等が挙げられる。

【００４５】

前記態様１及び２において、優れた流動性かつ優れたすすぎ性能を発現させる観点から、洗剤粒子中間体群と混合するメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトの量は洗剤粒子中間体群中の１００重量部に対して１重量部以上が好ましく、２重量部以上がより好ましい。

【００４６】

また、態様１及び２において、各成分を混合するのに好ましい混合機としては、攪拌翼を有する攪拌型混合機が挙げられる。

【００４７】

攪拌型混合機としては、回分式で混合を行う場合、特に限定されないが、例えば、（１）混合槽で内部に攪拌軸を有し、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：例えば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）等、（２）円筒型又は半円筒型の固定された容器内でスパイラルを形成したリボン状の羽根が回転することにより混合を行う形式のミキサー：例えばリボンミキサー（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）等、（３）コニカル状の容器に沿ってスクリューが容器の壁と平行の軸を中心として自転しながら公転することにより混合を行う形式のミキサー、例えばナウターミキサー（ホソカワミクロン（株）製）等がある。

【００４８】

上記の攪拌型混合機の中で特に好ましくは、混合槽で内部に攪拌軸を有し、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でレディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）等である。また、円筒型の固定された容器内でスパイラルを形成したリボン状の羽根が回転することにより混合を行う形式のミキサー：例えばリボンミキサー（日和機械工業（株）製）である。

【００４９】

また、連続式で混合を行う場合、本発明を満足できる連続式攪拌型混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば上記の攪拌型混合機のうちで連続型の装置を用いて界面活性剤担持用顆粒と液状界面活性剤を混合させてもよい。

【００５０】

好適な混合時間（回分式の場合）及び平均滞留時間（連続式の場合）は、例えば１～２０分間が好ましく、特に２～１０分間が好ましい。

【００５１】

洗剤粒子群の製造方法の好ましい具体例としては、以下のものが挙げられる。

（１）界面活性剤、メジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライト及び必要に応じて他の成分を水と混合して、温度４０～８０℃で固形分４０～６０重量％のスラリーを調製し、これを噴霧乾燥して嵩密度２００～８００ｇ／Ｌの粒子を得る。次に、上記粒子及び必要であれば他の成分を連続ニーダーに連続的に添加し、ニーダー排出口に押出し機を設置して、ペレットを得、このペレットに解砕助剤としてメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを加えつつ、１０～３０℃の冷風を通気しながら解砕造粒を行い洗剤中間体粒子群を得る。その後、洗剤中間体粒子群とメジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトの攪拌混合を行い、洗剤粒子群を得る方法。

【００５２】

（２）混合槽に水を入れ、水温が４０～８０℃に達した後に、炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウム等の水溶性塩類、ポリマーを添加した後に、微細結晶析出剤である塩化ナトリウムを添加し、攪拌し、更にメジアン径１μｍ未満及び／又は４μｍを越えるゼオライトを添加し、攪拌して均質な調製液を得る。この調製液をポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧を行い、噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度が２５０～３００℃で供給され、塔頂より８０～１３０℃で排出され、界面活性剤担持用顆粒群を得、この界面活性剤担持用顆粒群に界面活性剤組成物を６０～９０℃で添加し、攪拌を行った後、更に、メジアン径１～４μｍ且つ標準偏差１．６０μｍ以下の粒度分布を有するゼオライトを投入し、攪拌を行い、洗剤粒子群を得る方法。

【００５３】

かかる方法により得られる本発明の洗剤粒子群は、必要があればさらに洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤、粘土鉱物等）と混合して、洗剤組成物を調製することができる。

【００５４】

前記洗剤組成物中における洗剤粒子群の含有量は、洗剤粒子群の優れた流動性及び濯ぎ性を発現させる観点から、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％がさらに好ましい。

【００５５】

洗剤組成物の製法としては、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うるものである。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。

【００５６】

【実施例】

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。尚、かぎ括弧内の用語は商品名を示す。

硫酸ナトリウム：無水中性芒硝（四国化成（株）製）

亜硫酸ナトリウム：亜硫酸ソーダ（三井化学（株）製）

蛍光染料：「チノパールＣＢＳ－Ｘ」（チバスペシャリティケミカルス社製）

炭酸ナトリウム：「デンス灰」（平均粒径：２９０μｍ、セントラル硝子（株）製）

４０重量％ポリアクリル酸ナトリウム水溶液：重量平均分子量１万（花王（株）製）

塩化ナトリウム：「焼き塩Ｓ」（日本製塩（株）製）
ポリオキシエチレンアルキルエーテル：「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、花王（株）製）
ポリエチレングリコール：「Ｋ－ＰＥＧ６０００」（重量平均分子量：８５００、花王（株）製）
【００５７】
また、本発明で使用するゼオライト種を以下に示す。なお、ゼオライトのメジアン径は、堀場製作所（株）製のＬＡ－９２０の湿式法にて、前記と同様の条件で測定した。
基剤Ａ）：ゼオビルダー社製（メジアン径：３．０μｍ／標準偏差：１．３４μｍ）
基剤Ｂ）：ＰＱ（ＴＨＡＩ）社製（メジアン径：３．１μｍ／標準偏差：１．５３μｍ）
基剤Ｃ）：タイシリケート社製（メジアン径：３．２μｍ／標準偏差：１．６０μｍ）
基剤Ｄ）：ＯＭＡＮ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＩＮＤＵＳＴＯＲＩＥＳ社製（メジアン径：４．２μｍ／標準偏差：１．７４μｍ）
基剤Ｅ）：ボールミルで粉砕処理をしたゼオビルダー社製ゼオライト（メジアン径：０．７μｍ／標準偏差：１．７０μｍ）
【００５８】
実施例１
以下、「部」は重量部を示す。
直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸カリウム１４部、アルキル（炭素数14～16）硫酸ナトリウム８部、ポリオキシエチレン（ＥＯ平均付加モル数８．５）アルキル（炭素数12～14）エーテル１部、石鹸（炭素数14～20）７部、基剤（Ｄ）１０部、１号珪酸ナトリウム１部、炭酸ナトリウム５部、炭酸カリウム１６部、芒硝１．１部、亜硫酸ナトリウム１．５部、ポリアクリル酸ナトリウム（平均分子量１万）２部、ポリエチレングリコール（平均分子量８５００）２部、蛍光染料（「チノパールＣＢＳ－Ｘ」０．２部、「ホワイテックスＳＡ」０．１部）を水と混合して固形分４８重量％のスラリーを調製した（温度６５℃）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約３２０ｇ／Ｌの粒子を得た。揮発分（１０５℃、２時間の減量）は３％であった。次に、上記粒子５０ｋｇ／Ｈ、炭酸ナトリウム（重灰）４ｋｇ／Ｈ、結晶性珪酸塩粉末（「プリフィードＰ（粉末）」の解砕品、平均粒径２７μｍ）１ｋｇ／Ｈ、ポリオキシエチレン（ＥＯ平均付加モル数８）アルキル（炭素数12～14）エーテルを３ｋｇ／Ｈの能力で連続ニーダー（栗本鉄工所（株）製）に連続的に添加した。ニーダー排出口に２軸式押出し機（「ペレッターダブル」：不二パウダル製）を設置して、直径約３ｍｍの円柱状ペレットを得た。このペレット１００部に対して、解砕助剤として基剤（Ｄ）3 部を加えつつ、１４℃の冷風を通気しながら目開き１．５ｍｍのスクリーンを取り付けたフィッツミル（ホソカワミクロン製）により解砕造粒を行い洗剤中間体粒子群を得た。その後、洗剤中間体粒子群１００部に対して、３部の基剤（Ａ）をコンクリートミキサー（回転数：６０ｒｐｍ、周速：１．５ｍ／ｓ）に投入し、攪拌混合を２分間行い、実施例１の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７５であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００５９】
実施例２
実施例１の基剤（Ｄ）を基剤（Ｅ）に変更して実施例２の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７６であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６０】
実施例３
実施例１の基剤（Ａ）を基剤（Ｂ）に変更して実施例３の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７５であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６１】

実施例４
実施例１の基剤（Ａ）を基剤（Ｃ）に変更して実施例４の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７４であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６２】
実施例５
実施例１のコンクリートミキサーによる攪拌混合時間を５分間に延長して、実施例５の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．８０であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６３】
比較例１
直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸カリウム１４部、アルキル（炭素数14～16）硫酸ナトリウム８部、ポリオキシエチレン（ＥＯ平均付加モル数８）アルキル（炭素数12～14）エーテル１部、石鹸（炭素数14～20）７部、基剤（Ｄ）１０部、１号珪酸ナトリウム１部、炭酸ナトリウム５部、炭酸カリウム１６部、芒硝１．１部、亜硫酸ナトリウム１．５部、ポリアクリル酸ナトリウム（平均分子量１万）２部、ポリエチレングリコール（平均分子量８５００）２部、蛍光染料（「チノパールＣＢＳ－Ｘ」０．２部、「ホワイテックスＳＡ」０．１部）を水と混合して固形分４８重量％のスラリーを調製した（温度６５℃）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約３２０ｇ／Ｌの粒子を得た。揮発分（１０５℃、２時間の減量）は３％であった。次に、上記粒子５０ｋｇ／Ｈ、炭酸ナトリウム（重灰）４ｋｇ／Ｈ、結晶性珪酸塩粉末（「プリフィードＰ（粉末）」の解砕品、平均粒径２７μｍ）１ｋｇ／Ｈ、ポリオキシエチレン（ＥＯ平均付加モル数８）アルキル（炭素数12～14）エーテルを３ｋｇ／Ｈの能力で連続ニーダー（栗本鉄工所（株）製）に連続的に添加した。ニーダー排出口に２軸式押出し機（「ペレッターダブル」：不二パウダル製）を設置して、直径約３ｍｍの円柱状ペレットを得た。このペレット１００部に対して、解砕助剤として基剤（Ｄ）3 部を加えつつ、１４℃の冷風を通気しながら目開き１．５ｍｍのスクリーンを取り付けたフィッツミル（ホソカワミクロン製）により解砕造粒を行い洗剤中間体粒子群を得た。その後、洗剤中間体粒子群１００部に対して、３部の基剤（Ｄ）をコンクリートミキサー（回転数：６０ｒｐｍ、周速：１．５ｍ／ｓ）に投入し、攪拌混合を２分間行い、比較例１の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７４であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６４】
比較例２
比較例１の基剤（Ｄ）を基剤（Ｅ）に変更して比較例２の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７６であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６５】
比較例３
比較例１の基剤（Ｄ）を基剤（Ａ）に変更して比較例３の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７７であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６６】
比較例４
比較例１の基剤（Ｄ）を基剤（Ｂ）に変更して比較例４の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．７６であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。
【００６７】
比較例５
比較例１の基剤（Ｄ）を基剤（Ｃ）に変更して比較例５の洗剤粒子群を得た。得られた洗

剤粒子群の円形度は、０．７６であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。

【００６８】

比較例６

比較例１のコンクリートミキサーによる攪拌混合時間を５分間に延長して、比較例６の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．８１であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。

【００６９】

実施例６

混合槽に水３７５部を入れ、水温が３５℃に達した後に、硫酸ナトリウム１２７部、亜硫酸ナトリウム５部、蛍光染料１部を添加して１０分間攪拌した。炭酸ナトリウム１２７部を添加し、４０重量％ポリアクリル酸ナトリウム水溶液７５部を添加し１０分間攪拌して第１調製液とした。この第１調製液に微細結晶析出剤である塩化ナトリウム２４部を添加し、１０分間攪拌した。更に基剤（Ｄ）２６６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％）。この調製液の最終温度は４０℃であった。塩化ナトリウムの添加により析出した水溶性無機塩の量は、第１調製液に溶解していたそれの１６．３重量％であった。

【００７０】

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。得られた界面活性剤担持用顆粒群の水分は４重量％であった。界面活性剤担持用顆粒群を用いて次に示す方法で洗剤粒子群を製造した。

【００７１】

界面活性剤組成物（ポリオキシエチレンアルキルエーテル／ポリエチレングリコール／アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム／水（重量比）＝４２／８／４２／８）を８０℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量１３０Ｌ、ジャケット付）に得られた界面活性剤担持用顆粒群を１００部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：６０ｒｐｍ、周速：１．６ｍ／ｓ）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに８０℃の温水を１０Ｌ／分で流した。そこに、上記界面活性剤組成物５０部を２分間で投入し、その後５分間攪拌を行った。更に、８部の基剤（Ｂ）を投入し、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２分間行い、洗剤粒子群を製造した。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．８２であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。

【００７２】

実施例７

混合槽に水３７５部を入れ、水温が３５℃に達した後に、硫酸ナトリウム１２７部、亜硫酸ナトリウム５部、蛍光染料１部を添加して１０分間攪拌した。炭酸ナトリウム１２７部を添加し、４０重量％ポリアクリル酸ナトリウム水溶液７５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部を添加し、１０分間攪拌した。更に基剤（Ｄ）２６６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％）。この調製液の最終温度は４０℃であった。塩化ナトリウムの添加により析出した水溶性無機塩の量は、第１調製液に溶解していたそれの１６．３重量％であった。

【００７３】

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。得られた界面活性剤担持用顆粒群の水分は４％であった。界面活性剤担持用顆粒群を用いて次に示す方法で洗剤粒子群を製造した。

【００７４】
界面活性剤組成物（ポリエオキシエチレンアルキルエーテル／ポリエチレングリコール／アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム／水（重量比）＝４２／８／４２／８）を８０℃にした。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量１３０Ｌ、ジャケット付）に得られた界面活性剤担持用顆粒群を１００部投入し、主軸（攪拌翼、回転数：６０ｒｐｍ、周速：１．６ｍ／ｓ）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに８０℃の温水を１０Ｌ／分で流した。そこに、上記界面活性剤組成物４８部を２分間で投入し、その後５分間攪拌を行った。更に、６部の基剤（Ｄ）を投入し、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２分間行った。その後、３部の基剤（Ａ）をコンクリートミキサー（回転数：６０ｒｐｍ、周速：１．５ｍ／ｓ）に投入し、攪拌混合２分間行い、洗剤粒子群を製造した。得られた洗剤粒子群の円形度は、０．８３であった。粒径が１２５μｍ未満の粒子の含有量は５重量％以下であった。

【００７５】
実施例１～７及び比較例１～６で得られた洗剤粒子群の品質及び性能として、流動性（サラサラ性）及び濯ぎ性を以下の評価方法に基づいて測定した。それらの結果を表１に示す。

【００７６】
〔サラサラ性〕
市販のコンパクト洗剤：アタック（花王（株）製）付属の計量スプーンで供試洗剤粒子群を掬い取り、少しずつ傾けた際に洗剤粒子群が流動する様子を観察した。
評価基準：
「◎」：サラサラと非常に滑らかに流動した。
「○」：サラサラと滑らかに流動した。
「×」：ボソッボソッと落ちて流動性が悪かった。

【００７７】
〔濯ぎ性〕
（株）東芝製「銀河３．６（ＶＨ－３６０Ｓ１）」を用いて、１．７５ｋｇの衣料（肌着：Ｙシャツ＝６：４）に対して３５Ｌの水道水２０℃を注水し、洗剤２３．３ｇを投入し、１０分間強攪拌にて洗浄後、２分間脱水し、ためすすぎ３分間を２回行い、２回目終了後の濯ぎ水の濁り度合いを目視判定した。
評価基準：
「◎」：濯ぎ水が透明である。
「○」：濯ぎ水がほぼ透明である。
「×」：濯ぎ水が濁っている。

【００７８】
【表１】

	内部ゼオライト	表面ゼオライト	品質／性能	
			サラサラ性	濯ぎ性
実施例１	基剤D	基剤A	○	○
実施例２	基剤E	基剤A	○	○
実施例３	基剤D	基剤B	○	○
実施例４	基剤D	基剤C	○	○
実施例５	基剤D	基剤A	○～◎	○
実施例６	基剤D	基剤B	◎	○
実施例７	基剤D	基剤A	◎	○
比較例１	基剤D	基剤D	×	◎
比較例２	基剤E	基剤E	×	◎
比較例３	基剤A	基剤A	○	×
比較例４	基剤B	基剤B	○	×
比較例５	基剤C	基剤C	○	×
比較例６	基剤D	基剤D	×	◎

【００７９】
表１の結果より、実施例１～７で得られた洗剤粒子群は、比較例１～６で得られた洗剤粒子群に比べ、流動性と濯ぎ性とが両立したものであることがわかる。

【００８０】
【発明の効果】
本発明の洗剤粒子群は、流動性が良好で且つ濯ぎ性に優れたものであるので、該洗剤粒子群を用いることで流動性が良好で且つ濯ぎ性に優れた衣料用粉末洗剤、自動食器用粉末洗剤等を得ることができるという効果が奏される。

フロントページの続き

審査官　星野　紹英

(56)参考文献　特開２００４－１４３３９４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１５２７００（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５９９９８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／０２６３９４（WO，Ａ１）
特開２０００－３５１９９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C11D 17/06
C11D 3/12
C11D 11/00