

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5036113号  
(P5036113)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C 11 D 11/00	(2006.01)	C 11 D 11/00
C 11 D 3/20	(2006.01)	C 11 D 3/20
C 11 D 3/39	(2006.01)	C 11 D 3/39
C 11 D 17/06	(2006.01)	C 11 D 17/06

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-540232 (P2001-540232)  
 (86) (22) 出願日 平成12年11月17日 (2000.11.17)  
 (65) 公表番号 特表2003-514982 (P2003-514982A)  
 (43) 公表日 平成15年4月22日 (2003.4.22)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2000/011425  
 (87) 國際公開番号 WO2001/038477  
 (87) 國際公開日 平成13年5月31日 (2001.5.31)  
 審査請求日 平成19年11月15日 (2007.11.15)  
 (31) 優先権主張番号 199 57 036.1  
 (32) 優先日 平成11年11月26日 (1999.11.26)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 391008825  
 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン  
 Henkel AG & Co. KGaA  
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67  
 Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseldorf, Germany  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 葵  
 (74) 代理人 100083356  
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粒状洗剤またはそのプレミックスの製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粒状洗剤またはその製造に適したプレミックスを製造する方法であって、

$C_{10} \sim C_{22}$ モノカルボン酸またはジカルボン酸、 $C_{10} \sim C_{20}$ 硫酸モノアルキル（アルケニル）エステル、 $C_{10} \sim C_{20}$ スルホン酸アルキル（アルケニル）エステルまたはアルキルアリールエステル、エチレン系不飽和モノカルボン酸および／またはジカルボン酸の重合によって得られるポリカルボン酸ポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる流動性の酸性成分を、アルカリ性の洗剤成分を少なくとも部分的に含む粒子に適用すること、ここで、該流動性の酸性成分は、室温で固体であって、該流動性の酸性成分を適用する工程は、室温を超える処理温度で行なうこと、および

10

適用した上記酸性成分の割合は、式： $m_c / (m_c + m_p) = c \times 1/r$ 〔式中、 $m_c$ は、酸性成分の重量、 $m_p$ は、粒子の重量、 $r$ は、粒子の半径 ( $\mu m$ )、および $c$ は、 $5 \mu m \sim 10 \mu m$ の係数を意味する。〕

に依存することを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

アルカリ性の洗剤成分を少なくとも部分的に含む、上記粒子の半径 $r$ は、 $100 \sim 1,000 \mu m$ である請求項1記載の方法。

## 【請求項 3】

流動性の酸性成分は、5~20分間の期間にわたり、前記粒子に適用する請求項1または2記載の方法。

20

**【請求項 4】**

アルカリ性の洗剤成分は、アルカリ金属ケイ酸塩、アルカリ金属アルモケイ酸塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属過ホウ酸塩、アルカリ金属過炭酸塩およびそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項1～3のいずれかに記載の方法。

**【請求項 5】**

請求項1～4のいずれかに記載の方法によって得られるプレミックスについての、少なくとも1つの他の粒子成分と混合した後の洗剤としての使用。

**【請求項 6】**

少なくとも1つの他の粒子成分は、少なくとも1つの活性成分を含んでなり、

この活性成分は、請求項1～4のいずれかに記載の方法によって製造した粒子が溶解する間に達成されるpH値よりもむしろ、当該粒子中に存在するアルカリ金属塩成分が溶解した後に達成されるpH値よりも低いpH値において、洗濯／洗浄作用がより有効である請求項5記載の使用。 10

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

(発明の属する技術分野)

本発明は、粒状洗剤の製法に関する。

**【0002】**

(従来の技術)

一般に、粒状洗剤は、複数の洗剤成分を含んでいるが、これらの成分は、相互に相溶性がないため、通常、数種類の粒子成分として割り当てられ、洗剤全体に混和されている。このような相互に不相溶性の成分として、漂白剤と漂白活性剤とが例示される。これらの物質は、使用状態では、相互に反応して水溶液中で所要の高い漂白性能を発現することが意図されているものの、貯蔵の間には、相互に反応すべきではない。なぜなら、かかる物質は、相互に反応すれば、意図した目的にもはや利用できなくなるからである。 20

**【0003】**

また例えば、複数の洗剤成分は、それらのpH依存特性が妨げられた場合、それらの共同作用が最適ではなくなる。例えば、酵素や、ある種の漂白剤系は、それらの最適pH値範囲が中性～穏やかな酸性範囲である一方、アニオン性界面活性剤やビルダーは、それらの作用を完全に発揮させるには、アルカリ性のpH値が必要である。ごく一般的に言えば、汚れ粒子と、大半の衣料繊維は、共に、pH値の増加につれてマイナスの電荷数が増加して、相互の反発力が増加し、その結果、所望の洗濯効果に寄与することができる。この理由のため、衣料製品の洗濯は、長年、ほぼアルカリ性の洗濯液を用いて行なわれてきた。同様なことが、食器洗浄機などによる硬質表面を洗浄するための水溶液にも、当てはまる。 30

**【0004】**

成分が異なれば、最適なpH値も異なるという課題を解決するため、従来法では、洗濯／食器洗浄プロセスに対し、時間の次元を導入している。すなわち、かかる方法によれば、まず所定の成分がその作用を発揮しうるpH値を達成し、次いで、このpH値を、他の成分がその作用を発揮しうるpH値に調節している。このようにして、各活性成分を、それ自体に最適な条件、すなわち他の活性成分にとって最適な条件とは異なりうる条件に対し、適用することができる。DE-A-199 57 038開示の対応する洗濯／食器洗浄法によれば、当初用いた水性系を、比較的低いpH値とし、このpH値を、所定の時間経過後に高いpH値に変化させている。 40

**【0005】**

この方法を実施する際、前記したように、プロセス全体にとって好適な結果を達成するには、アルカリ性の成分は、洗剤中に使用することが必須であり、かつ、プロセスの初期段階ではなくプロセス後段の段階で水性系内に導入しうるような方法で、構成すべきである。

**【0006】**

(発明の開示)

50

かかる課題を解決すべく、鋭意研究した結果、当該課題は、反応性の成分を、アルカリ性粒子に対し適用し、アルカリ性粒子と反応性を示す成分であって当該アルカリ性粒子表面に適用されるべき成分の用量を、所定の方法に従い、アルカリ性粒子の直径によって決定することによって、達成できることが判明した。

#### 【0007】

したがって、本発明は、粒状洗剤またはその製造に適したプレミックスを製造する方法であって、

流動性の酸性成分を、アルカリ性の洗剤成分を少なくとも部分的に含む粒子に適用すること、および

適用した上記酸性成分の割合は、式： $m_c / (m_c + m_p) = c \times 1/r$   
 [式中、 $m_c$ は、酸性成分の重量、 $m_p$ は、粒子の重量、 $r$ は、粒子の半径( $\mu\text{m}$ )、および $c$ は、 $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ (好適には、 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ )の係数を意味する。]  
 に依存することを特徴とする方法を提供する。

#### 【0008】

酸性成分およびアルカリ性洗剤成分は、各々、pH値7の水に対し添加して酸性のpH値およびアルカリ性のpH値を形成しうるような物質を意味する。

#### 【0009】

前記式において、注目すべき重要なこととして、 $m_c$ および $m_p$ 並びに $r$ および $c$ に用いた単位長さは、各々、同じ寸法の単位であって、各々、例えば、kg並びに $\mu\text{m}$ である。

#### 【0010】

1個の粒子よりもむしろ数個の粒子を同時に処理する場合(これが、一般的である)、 $m_p$ は、処理される粒子(被処理粒子)の総重量を意味し、 $r$ は、被処理粒子の平均半径を意味する。

#### 【0011】

本発明に従い処理される粒子(被処理粒子)は、所望により、洗剤成分の全てを含むことができる。すなわち、本発明の方法によって、予備成形した洗剤を被覆することができる。しかしながら、アルカリ性成分が存在しうる場合には、好適には、かかるアルカリ性成分の各粒子物質または数個の粒子物質が、処理される単一の粒子として存在しうるよう、かかる洗剤のアルカリ性成分のうち、もっぱら、少なくとも少量または全ての量を、本発明に従い処理する。このアルカリ性成分は、好適には、アルカリ金属ケイ酸塩、アルカリ金属アルモケイ酸塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属過ホウ酸塩、アルカリ金属過炭酸塩およびそれらの混合物からなる群から選ばれる。ナトリウムが好適なアルカリ金属である。

#### 【0012】

本発明の方法は、好適には、液体形態またはペースト形態、所望により溶融形態の酸性成分を、アルカリ性洗剤成分を少なくとも部分的に含む粒子(所望により加熱した当該粒子)に対し、ミキサーまたはグラニュレーターによって適用することで、実施することができる。特に良好な被覆は、酸性成分を5~20分間の期間にわたり、前記粒子に適用することで達成することができる。

#### 【0013】

本発明は、以下の理論にも何ら制限されるものではないが、恐らく本発明の方法によれば、特異的に高密度な被膜であって比較的ゆるやかにまたはゆっくりと水に溶解する被膜を形成し、このため、水性系内への導入後、不浸透性が信頼性のある状態で残り、その結果、酸性被膜材料と、その表面に接するアルカリ性粒子との中和反応を介し、段階的なpH値プロフィールを有する洗剤の製造が可能になったものと、考えられる。本発明の方法に従い得られる粒子は、ほぼ確実に、当初から用いた粒子成分を当該粒子のコアに含むことができる。このコアは、層によって包囲されており、この層において、酸性被膜材料または当該材料とアルカリ性成分と形成した塩についての濃度が、内部から外側へ、徐々に高くなり、所望により、外側表面は、その全体が酸性被膜材料によって形成される。この層状構造は、被覆した粒子が段階的に溶解する挙動を示す。水と接触しても、所定の期間、

10

20

30

40

50

被覆した粒子から、いずれのアルカリ性材料も、溶解しない。もっとも、被膜の少なくとも一部が溶解して、もはや粒子を完全に包囲しなくなれば直ちに、水性系のpH値は、アルカリ性材料のコアからの放出を介し、急激に上昇する。

#### 【0014】

アルカリ金属塩成分の他に、アルカリ性材料からなる粒子成分は、アルカリ金属塩成分と適合性を示すような代表的な洗剤成分であれば、固体の成分であるかまたは固体形態を形成しうる成分である限り、いずれの物質であってもよい。かかる成分には、特に他のビルダー、界面活性剤、他の過酸化物化合物、過酸化物活性化剤、錯生成剤、電解質および他の助剤、例えば染料移動抑制剤、銀腐食抑制剤、制泡剤、染料、香料が包含される。粒子がまた過酸化物化合物を含む場合には、アルカリ性物質の粒子において、かかる過酸化物活性化剤の存在は、やや好適ではない。10

#### 【0015】

本発明の方法によって製造した粒子は、好適には、少なくとも1つの他の粒子成分と混合した後、手による食器洗剤、洗濯機用洗剤または食器洗浄機用洗剤として使用することができる。好適な一具体例によれば、少なくとも1つの他の粒子成分は、少なくとも1つの活性成分を含んでなり、この活性成分は、本発明の方法によって製造した粒子が溶解する間に達成されるpH値よりもむしろ、当該粒子中に存在するアルカリ金属塩成分が溶解した後に達成されるpH値よりも低いpH値において、洗濯／洗浄作用がより有効である。この活性成分は、好適には、酵素または酵素混合物から選択される。混合物の場合、各活性成分は、また、組成が異なる数個の粒子成分において存在することができる。少なくとも1つの他の使用成分は、当初の低いpH値条件下に、存在する活性成分を可能な限り多量に放出しうるような溶解度を有する一方、これは、当該使用成分周囲の水性系の高いアルカリ性によってpH値が増加した後にはじめて、当該使用成分の完全な作用を發揮し、さもなくば、アルカリ金属塩成分と反応して放出しうる。この変形例としての一具体例は、漂白活性化剤であって、これは、比較的低いpH値で可溶性であるかまたは可溶性になるように構成されると共に、本発明に従い被覆した粒子から放出される漂白剤と反応する。この漂白剤は、既に溶解しているため、強力な漂白作用を、著しく急速に発揮することができる。20

#### 【0016】

##### (実施例)

実施例130

球体形の過炭酸ナトリウム1 kg(平均粒径(平均直径)400 μm)を、フレーク形態のステアリン酸25 gと、常温プレミックス(コールドプレミックス)した。得られたプレミックスを、馬蹄形ブレードを備えた市販のすき刃ミキサー(ケーシング温度90 ℃に予熱)に移し、ここで、プレミックスを、20分間、二段階の速度および生成物測定温度80 ℃で、反応下にコンパウンド化した。高温の生成物を、取出して常法で冷却し、これを、例えば、洗剤の製造に用いた。

#### 【0017】

実施例240

ステアリン酸2.5 gおよび1.5 gを、ガラスピーカー中、球体形の過炭酸ナトリウム(平均粒径1,400 μm)100 gに添加し、次いで、攪拌しながら約80 ℃に加熱した。溶融ステアリン酸を、アルカリ性粒子中に吸収させた後、全体を、さらに20分間、約80 ℃で、反応下にコンパウンド化した。

#### 【0018】

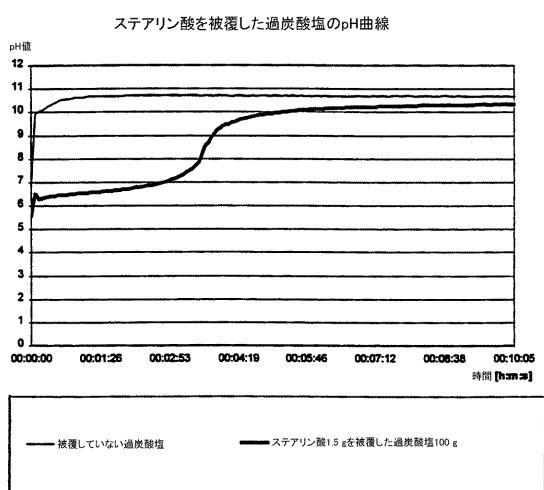
ステアリン酸1.5 gを適用して製造した生成物を、水中に混和したのち、そのpH曲線を、図1に示す。比較のため、被覆していない過炭酸塩のpH曲線を示す。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】ステアリン酸1.5 gを適用して製造した生成物を、水中に混和したのちのpH曲線(本発明)並びに被覆していない過炭酸塩のpH曲線(比較例)を示すグラフ

【図1】

Fig. 1



---

フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン・ミルホーフ

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 2 1 1 デュッセルドルフ、シュツツエンシュトラーセ 6 2 番

(72)発明者 ペーター・シュミーテル

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 9 デュッセルドルフ、グラウデンツァー・シュトラーセ 2 7 番

(72)発明者 ヴォルフガング・フォン・リュビンスキー

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 3 デュッセルドルフ、ライネンヴェーバーヴェーク 1 2 番

(72)発明者 ウテ・クルップ

ドイツ連邦共和国デー - 4 5 1 3 1 エッセン、エドゥアルト・ルーカス・シュトラーセ 2 6 アー番

(72)発明者 トマス・オットー・ガッセンマイヤー

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 2 2 9 デュッセルドルフ、マンハイマー・ヴェーク 1 6 番

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特開平 11 - 279593 (JP, A)

国際公開第 92 / 017404 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/00-19/00

B01J 2/00-2/30

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)