

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516112

(P2005-516112A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 17/06	C 1 1 D 17/06	4H003
C 1 1 D 3/10	C 1 1 D 3/10	
C 1 1 D 3/20	C 1 1 D 3/20	
C 1 1 D 3/37	C 1 1 D 3/37	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-564175 (P2003-564175)	(71) 出願人	501105842 ジボダン エス エー
(86) (22) 出願日	平成15年1月22日 (2003.1.22)		スイス国 1214 ヴェルニエ、シュ マンドラ パルフュムリー 5番
(85) 翻訳文提出日	平成16年7月30日 (2004.7.30)	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(86) 国際出願番号	PCT/CH2003/000046	(72) 発明者	クレ, クリスチャン スイス連邦 シーエイチ-2502 ビー ル、リュウ ヌーヴ 20
(87) 国際公開番号	W02003/064579	(72) 発明者	マギー, トーマス アメリカ合衆国 ニューヨーク州 095 4、ナニユエット、スミス ロード、アヴ ァロン ガーデンズ 36
(87) 国際公開日	平成15年8月7日 (2003.8.7)		
(31) 優先権主張番号	60/353,891		
(32) 優先日	平成14年1月31日 (2002.1.31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡性のある顆粒の組成物

## (57) 【要約】

強いさわやかな匂いのみならず、洗剤の優れた分布を含む際だった使用性能を有する清浄生成物が、発泡性材料および酸性物質の混合物の粒子からなるコア材料からなる粒状組成物を含む生成物により提供され、前記粒子が、非水系結合材料のマトリックス内に分散される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

非水系結合材料のマトリックス内に発泡性材料および酸性物質の混合物を含有する粒子を含む粒状組成物であって、前記結合材料が摂氏 40 度を越える融点を有する、前記粒状組成物。

## 【請求項 2】

非水系結合剤が、ポリエチレングリコールを含む、請求項 1 に記載の粒状組成物。

## 【請求項 3】

ポリエチレングリコールが、PEG 1500 ~ PEG 12000 から選ばれる、請求項 2 に記載の粒状組成物。

10

## 【請求項 4】

結合剤が、組成物の 10% (重量) までのレベルで存在する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粒状組成物。

## 【請求項 5】

発泡成分が、重炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムおよび炭酸カリウムの群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の粒状組成物。

## 【請求項 6】

酸性物質が、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スルファミン酸、および前記酸の対応塩の群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の粒状組成物。

20

## 【請求項 7】

酸性物質が、クエン酸およびスルファミン酸の組み合わせである、請求項 6 に記載の粒状組成物。

## 【請求項 8】

クエン酸とスルファミン酸との比率が、5 : 1 と 1 : 5 との間、より好ましくは、3 : 1 と 1 : 3 との間、最も好ましくは、1 : 1 である、請求項 7 に記載の粒状組成物。

## 【請求項 9】

発泡成分の 10 ~ 90 重量% を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の粒状組成物。

## 【請求項 10】

酸性物質の 5 ~ 70 重量% を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の粒状組成物。

30

## 【請求項 11】

さらにその上、洗剤を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の粒状組成物。

## 【請求項 12】

洗剤の 0.1 ~ 30 重量% を含む、請求項 11 に記載の粒状組成物。

## 【請求項 13】

さらにその上、芳香剤および / または乾燥剤および / または研磨物質を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の粒状組成物。

## 【請求項 14】

0.1 ~ 5 mm、好ましくは 0.5 ~ 3 mm の粒子サイズを有する、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の粒状組成物。

40

## 【請求項 15】

粒状組成物を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の家庭用製品。

## 【請求項 16】

粒状組成物を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の工業用製品。

## 【請求項 17】

発泡成分、酸性物質、洗剤および他の任意の原料からなる組成物を混合し、その後結合物質とともに流動床で混合物を流動化するステップを含む、粒状組成物を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

50

本発明は、水での発泡作用を有する成分を含む粒状組成物で、特に、高い保管温度にて安定するような組成物、そして、前記組成物の形成方法に関する。

【0002】

発泡成分を含む粒状組成物は、家庭用具の表面、例えばトイレへの使用が知られている。このような組成物の活性は、発泡を水分の存在に頼ることを考えると、このような組成物と直面している問題は、保管中粒状組成物を水分からどのように隔離し、その結果、粒状組成物の保管安定性を向上させるかである。

DE 198 47 283は、洗浄用途での使用のための発泡性材料の顆粒を含む発泡性組成物について記述している。顆粒は、非水系結合材料、例えば、あるポリエチレングリコールを使う凝集処理により作られる。安定性および保管の理由から、これらの組成物は、自由流動性のパウダーではなく、コンパクトな錠剤の形で提供される。顆粒を圧縮することにより、水が顆粒に浸透するのがより難しくなると考えられる。このように、これらのコンパクトな形は、パウダーより安定であると考えられる。

10

【0003】

このような製剤についての問題は、分散および溶解が遅れたり、しばしば不完全であるので、製剤は使用の際、満足のいく発泡性を確実に実現できないことである。

ある用途については、特に家庭用具の表面、例えばトイレの清浄は、使用者に清浄過程への強い視覚的および聴覚的合図を提示するために、素早くおよび活発に発泡性が生じることが大いに望まれる。さらに、活発な発泡性は、清浄過程が素早く徹底的であるという使用者の認識をさらに加えるはじける方法で、組成物から芳香剤を放つだろう。

20

【0004】

自由流動性の粒状組成物は、発泡性材料および酸性物質を含むコア材料からなり、コアの周囲が、コア材料のための保護コーティングを形成する水和コア材料の層である顆粒だということが知られている。このような顆粒は、水性造粒過程から形成される。顆粒は、望ましい素早く活発な発泡性を見せ、通常の保管温度で安定である。しかしながら、顆粒は、水を使って形成されることを考えると、粒状材料から残留水を除去するために加工条件を制御するのは、非常に難しく、時間もかかり、高価であろう。従って、過剰な残留水が組成物内に残った場合、時には経験するかもしれない高温、例えば摂氏40～50度またはそれ以上での保管条件下で、組成物は、残留水分と反応してガス放出を引き起こすかもしれない。

30

【0005】

望ましい素早く活発な発泡性を有し、同時に、摂氏40～50度またはそれ以上での温度での長期保管中安定している製剤を提供する必要性が依然ある。

【0006】

驚くべきことに、本出願者は、これらの要求事項を満たしている組成物を見出した。よって、本発明は、第一の面で、摂氏40～50度を越える融点を有する非水系結合材料のマトリックス中の発泡性材料および酸性物質の混合物の粒子を含む粒状組成物を提供する。

【0007】

非水系結合材料は、好ましくは、高保管温度、例えば摂氏約40度で粘性がないが、上記の粒子の素早い凝集を可能にする処理温度にて十分な粘性を持つ、ポリマー物質である。さらに、結合剤が使用時、水性環境に放たれるため、結合剤は、好ましくは発泡性材料および酸性物質の性質に考慮したpH範囲で、水溶性である。これらの組み合わせの理由から、好ましくはポリエチレングリコール(PEG)、特に、分子量1000～12000を有するものを使用する。他のポリマーは、PEG、例えばPVP、PVA、アクリル酸、および多糖類などのバイオポリマーとの混和剤に用いてもよい。

40

【0008】

非水系結合材料が、粒状組成物を形成するための粒子の凝集における結合剤としての役目をするのみならず、また、飛沫同伴された水を捕らえ、固定し、水分の粒子への進入を防ぐまたは遅らせることにより、粒状組成物の保管安定性を向上させると考えられる。記

50

載してある本材料の有用性は、DE 198 47 283の教示と対照的である。この参考文献では、凝集処理にてPEGを使うことができると示しているのに対し、組成物の発泡性を妨害するかもしれない欠点があると考えられているため、PEGの使用に対して偏見がある。

本非水系結合剤は、10重量%まで、なお特に7~8重量%の量で粒状組成物中に存在してよい。

#### 【0009】

発泡性材料として、様々な物質を使用することができる。材料の要求事項は、水性酸性溶液および酸性物質の存在下での発泡性である。数例を述べると、炭酸アルカリ金属（例、重炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなど）、炭酸水素アルカリ金属（例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなど）および炭酸アンモニウムを使うことができる。これらの発泡成分は、単独または組み合わせて使うことができる。最も好ましい発泡成分は、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムである。発泡成分の割合は、組成物の10~90重量%の範囲から選択できる。

10

#### 【0010】

酸性物質は、ガスを発生させるために水の存在下で発泡成分と反応する能力のある固体である。酸性物質は、好適な有機酸、鉱酸または無機酸、あるいはそれらの誘導体、あるいはそれらの混合物ならどれでもよい。酸源は、モノ-、ビ-、またはトリ-プロトン酸でよい。前記酸は、プロトン化された(protonized)形でまたはその塩として使用することができる。酸性度の源は、好ましくは、保管安定性を向上させる非吸湿性である。酸は、好ましくは水溶性である。好適な酸は、クエン酸、マロン酸、シュウ酸、グルタル酸、酒石酸、コハク酸またはアジピン酸、リン酸一ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、あるいはその塩またはエステル、およびスルファミン酸を含む。酸性物質は、製剤の約5~70重量%の量を使うのがよい。これらの酸性物質はまた、単独または組み合わせて使うことができる。酸性物質の好ましい混合物は、クエン酸およびスルファミン酸を混合することにより形成され、より好ましいクエン酸とスルファミン酸の比率は、5:1および1:5の間、さらに好ましくは3:1および1:3の間、最も好ましくは1:1である。この好ましい混合物は特に、最適なガスの放出およびパウダー特性を維持しながら、鉄、マンガンのシミおよび石灰のかすの堆積物などの、無機質のシミを除去するのに好適である。このような組成物は、特にトイレ清浄作業に有用である。

20

発泡成分および酸は同等の量で存在する必要はない。ガスの望ましい濃度を発生させるのに必要な各成分の量は、選択した原料の化学量論および反応すると予想される条件を基に、当業者により簡単に計算することができる。

30

#### 【0011】

本発明によると、組成物は加えて、洗剤材料を含む。洗剤の目的は、発泡性材料および酸性物質の反応の結果として、発生した気泡を安定させることであり、言い換えると、組成物を塗布する表面の清浄の向上に反映される。洗剤は、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性、および両性界面活性剤から選択してよい。

#### 【0012】

好適な陰イオン性界面活性剤は、特に、硫酸およびスルホン酸塩型のものである。陰イオン性界面活性剤は主に、ナトリウム塩の形で使用される。特に好適な硫酸型の界面活性剤は、天然および合成由来の第一級アルコールの硫酸モノエステル、例、脂肪アルコール、例えばココヤシ脂肪アルコール(cocofatty alcohols)、獣脂脂肪アルコール(tallow fatty alcohols)、オレイルアルコールまたはC<sub>10</sub>~C<sub>20</sub>オキソアルコール、および同じ鎖長の第二級アルコールなどの硫酸モノエステルである。酸化エチレン1~6モルでエトキシ化された脂肪族第一級アルコールまたはエトキシ化された第二級アルコールあるいはアルキルフェノールの硫酸モノエステルもまた、使用してよい。

40

#### 【0013】

スルホン酸塩型の界面活性剤は、中でも、C<sub>9</sub>~C<sub>15</sub>をアルキル群として含むアルキルベンゼンスルホン酸塩ならびにオレフィンスルホン酸塩、例、アルケンならびにヒドロキシアルカンスルホン酸塩およびジスルホン酸塩、例えば、気体三酸化硫黄とのスルホン

50

化およびそれに続くスルホン化生成物のアルカリまたは酸加水分解による末端あるいは内部の二重結合のあるモノオレフィンから得られた型の混合物である。スルホン酸塩型の他の有用な界面活性剤は、スルホ塩素化(sulfochlorination)またはスルホ酸化(sulfoxidation)およびそれに続く加水分解または中和により、あるいは亜硫酸水素塩のオレフィンへの付加により $C_{12} \sim C_{18}$  アルカンから得られる、アルカンスルホン酸塩、および - スルホ脂肪酸のエステル、例えば、硬化ココナッツ油、パーム核油または獣脂脂肪酸の - スルホン化メチル - またはエチル - エステルである。

【0014】

本発明で有用な陽イオン性界面活性剤は、例えば、 $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪アンモニウム化合物、 $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪モルホリンオキシド(fatty morpholine oxides)、グリセリンの $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪酸モノエステルの酸化プロピレン縮合物、 $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪酸のモノ - またはジ - エタノールアミド、および酸化エチレン単位および/または酸化プロピレン単位を含むアルコキシ化シロキサン(alkoxylated siloxane)化合物などの第四級アンモニウム化合物である。界面活性剤の技術分野では周知のように、陽イオン性界面活性剤への対イオンは、通常、ハロゲン化物、硫酸、またはメチル硫酸であり、塩化物が最も一般的に工業的に入手可能な化合物である。

10

【0015】

本発明の使用に好適な他の好適な陽イオン性界面活性剤は、直鎖アルキル脂肪アミン、アルキル置換第四級アンモニウム塩、アルキルアリアル置換第四級アンモニウム塩、第四級イミダゾリニウム塩、アミンオキシド、脂肪アミンオキシド、三脂肪(trifatty)アミンオキシド、トリ第四級(triquaternary)リン酸エステル、両性グリシネートリン酸塩、酢酸アミン、長鎖アミンおよびこれらの塩、ジアミンおよびこれらの塩、ポリアミンおよびこれらの塩、ポリオキシエチレン化(polyoxyethylenated)長鎖アミン、および第四級化(quaternized)ポリオキシエチレン化長鎖アミンを含む。

20

【0016】

使用可能な非イオン性界面活性剤の例は、アルコキシ化(alkoxylated)アルキルフェノール、アミド、アミン、エトキシ化またはプロポキシ化(propoxylated)高級脂肪族アルコール、アルキルポリグルコシド(alkyl polyglucosides)、アルキル多糖類およびスルホンアミドである。これらのよく知られた非イオン性界面活性剤は、 $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪酸のソルビタンエステル、 $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪酸のポリオキシエチレンソルビタンエステル、 $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪酸のポリオキシエチレンソルビタンエステル、 $C_6 \sim C_{20}$  脂肪フェノールのポリオキシエチレン誘導体、および $C_{10} \sim C_{22}$  脂肪酸または脂肪アルコールのポリオキシエチレン縮合物を含む。上記界面活性剤のポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレン類似物もまた、本発明で使用することができる。

30

【0017】

本発明において有用な両性界面活性剤は一般的に、ベタイン、スルタイン(sultaines)、およびイミダゾリン誘導体を含む。本発明において有用な特定の両性界面活性剤は、リシノールアミドプロピルベタイン(ricinoleamidopropyl betaine)、ココアミドプロピルベタイン(cocoamidopropyl betaine)、ステアリルベタイン、両性カルボキシルグリシン酸ステアリル(stearyl amphocarboxyl glycinate)、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム(sodium lauraminopropionate)、ココアミドプロピルヒドロキシスルタイン(cocoamidopropyl hydroxy sultaine)、ラウリルイミノジプロピオン酸二ナトリウム(disodium lauryliminodipropionate)、獣脂イミノジプロピオン酸塩(tallowiminodipropionate)、ココ両性カルボキシルグリシン酸塩(cocoamphocarboxyl glycinate)、カルボン酸ココイミダゾリン(cocoimidazoline bicarboxylate)、ラウリンイミダゾリンカルボキシレート(lauric imidazoline monocarboxylate)、ラウリンイミダゾリンジカルボキシレート(lauric imidazoline dicarboxylate)、ラウリンミリスチンベタイン(lauric myristic betaine)、ココアミドスルホベタイン(cocoamidodisulfobetaine)、およびアルキルアミドホスホベタイン(alkylamidophospho betaine)を含む。

40

【0018】

50

本発明によると、洗剤および粒状組成物中の洗剤のパーセント含有量の選択は、対象とする清浄性能および望ましい発泡特徴により決定される。界面活性剤の混合物を含むことは、本発明のある態様において好ましいだろう。全ての態様において、選択された洗剤は、発泡成分および酸成分の反応から発生したガス、典型的には二酸化炭素ガスと共に、多量の安定した発泡体の形成を増すために効果があるべきである。洗剤は、0.1～30重量%、好ましくは0.5～8重量%、より好ましくは1～6重量%、および最も好ましくは2～5重量%の量にて存在すべきである。

#### 【0019】

本発明によると、組成物は、抗菌剤および/または充填剤および/または芳香剤および/または乾燥剤などの任意の原料ならびに/あるいは染料、ビルダー、漂白剤、酵素、研磨物質、またはそれらの組み合わせなどの他の原料を含んでもよい。さらに、本発明によると、組成物は、任意で「錠剤溶解物質」を含んでもよい。錠剤溶解物質は、水と接触して粒状材料の溶解率を上げ、発泡体形成を促進する。典型的な錠剤溶解物質は、例えば、ポリ(ビニルピロリジン)、ポリアクリレートおよびポリビニルスルホン酸塩を含む合成ポリマー、ならびにアルギン酸塩、デンプン、およびセルロース、それらの誘導体およびそれらの組み合わせを含む天然または変性バイオポリマーを含む。

10

#### 【0020】

有用な任意の原料は、当業者には明白であり、Ray C Roweの「医薬賦形剤ハンドブック(Handbook of Pharmaceutical Excipients)」(Pharmaceutical Press)、およびSusan C. Smolinskeの「食品、薬品および化粧品の賦形剤のCRCハンドブック(CRC Handbook of Food, Drug and Cosmetic Excipients)」(CRC Press)にて見つけることができる。

20

芳香剤を使用するとき、ガスの活発で素早い単体分離は、芳香剤材料が、清浄過程について、使用者に独特の匂いの合図を与えるために、はじける方法で組成物から運び去られる原因となる。与えられる匂いの型により、様々な周知の芳香剤を使うことができる。家庭用清浄剤の使用に好適などの型の芳香剤でも、0.1～10%のどのレベルでも、最も好ましくは5%までおよび0.25～5重量%の最も好ましい含有レベルで含まれることができる。

#### 【0021】

ここで使われる用語「ビルダー」は、硬水中のカルシウムレベルを減少させるために組成物に加えられる剤を意味する。好適なビルダーは、カルシウム結合物質、沈殿剤、カルシウム特異性イオン交換体およびそれらの混合物を含む。カルシウム結合物質の例は、トリポリリン酸ナトリウム(sodium tripolyphosphate)、ニトリロ三酢酸およびそれらの水溶性塩などのアルカリ金属ポリリン酸塩、カルボキシメチルオキシコハク酸(carboxymethyl oxysuccinic acid)、エチレンジアミン四酢酸(ethylenediaminetetraacetic acid)、オキシジコハク酸(oxydisuccinic acid)、メリト酸、ベンゾポリカルボン酸(benzopolycarboxylic acids)のアルカリ金属塩を含む。沈殿剤の例は、オルトリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび長鎖脂肪酸からの石けんである。カルシウム特異性イオン交換体の例は、アルカリ金属アルミノケイ酸塩、例えば、アルミノケイ酸ナトリウムである。ビルダーは典型的に、組成物の20重量%まで、好ましくは1～10重量%のレベルで存在する。

30

#### 【0022】

抗菌剤として、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(cetyl trimethyl ammonium bromide)、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムブロミド(octadecyl dimethyl benzyl ammonium bromide)などのアルキルアールアンモニウムハライド(alkyl aryl ammonium halide)、N-セチルピリジニウムブロミド(N-cetyl pyridinium bromide)などのN-アルキルピリジニウムハライド(N-alkyl pyridinium halides)などの第四級アンモニウム殺菌剤群から選択した化合物でもよい。第四級アンモニウム殺菌剤の他の好適な型は、分子が、オクチルフェノキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(octyl phenoxy ethoxy ethyl dimethyl benzyl ammonium chloride)などのアミド、エーテルまたはエステル連鎖のいずれか、およびN-(ラウリルココアミノホルミルメチル)ピリジニウムクロライド[N-(laurylcocoaminoformylmethyl)-pyridinium chloride]を含むものを含む

40

50

。第四級アンモニウム殺菌剤の他の非常に効果的な型は、疎水性のラジカルが、ラウリルオキシフェニルトリメチルアンモニウムクロライド(lauryloxyphenyltrimethyl ammonium chloride)、セチルアミノフェニルトリメチルアンモニウムメトサルフェート(cetylaminophenyltrimethyl ammonium methosulfate)、ドデシルフェニルトリメチルアンモニウムメトサルフェート(dodecylphenyltrimethyl ammonium methosulfate)、ドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(dodecylbenzyltrimethyl ammonium chloride)、および塩化ドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(chlorinated dodecylbenzyltrimethyl ammonium chloride)の場合のように、置換芳香核により特徴付けられるものを含む。第四級アンモニウム殺菌剤はまた、クエン酸亜鉛、酸化亜鉛、ピレチオン亜鉛(zinc pyrethiones)、オクトピロックス(octopirox)などの金属塩、ソルビン酸、安息香酸、  
 およびそれらの塩などの有機酸、メチルパラベン、プロピルパラベン、ブチルパラベン、エチルパラベン、イソプロピルパラベン、イソブチルパラベン、ベンジルパラベン、およびそれらの塩などのパラベン、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどのアルコール、ホウ酸、2,4,4'-トリクロロ-2-ヒドロキシ-ジフェニルエーテル、フェノール、2-メチルフェノール、4-エチルフェノールなどのフェノール化合物、ローズマリー、タイム、ラベンダー、ユージノール、ゼラニウム、ティーツリー、クローブ、レモングラス、ペパーミントなどの精油、あるいはアネトール、チモール、ユーカリプトール、ファルネソール、メントール、リモネン、サルチル酸メチル、サルチル酸、テルピネオール、ネオリドール、ゲラニオール、およびこれらの混合物など精油の活性成分を含む。

10

## 【0023】

20

本発明によると、組成物は、研磨粒子を含んでもよい。選択に制限はなく、適切な粒子サイズと研磨力のどの好適な粒子を使用してもよい。好適な研磨粒子の例は、炭酸カルシウム、軽石、方解石、白雲石、長石、タルク、アルミナ、シリカ、石英、パーライト、ケイ酸ジルコニウムおよび珪藻土ならびにメラミンなどの有機材料、ユリアホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンビーズおよびポリアミド誘導体などの樹脂、または、通例研磨粒子として使われるが、水との接触で二酸化硫黄などの有毒ガスの発生という結果にならない他の物質を含む。研磨粒子は、組成物の30%まで、最も好ましくは2~15重量%の量にて存在してもよい。

## 【0024】

本発明によると、組成物は加えて、漂白剤および/または漂白活性剤を含む。このような漂白剤は、例えば、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過ケイ酸塩、過リン酸塩、およびそれらの混合物を含む。漂白活性剤は、例えば、2-(N,N,N-トリエチルアンモニオ)エチル炭酸4-スルホフェニル[2-(N,N,N-triethylammonio)ethyl 4-sulfophenyl carbonate]、N-オクチル-N,N-ジメチル-N-10-カルボフェノキシデシルアンモニウムクロライド[N-octyl-N,N-dimethyl-N-10-carbophenoxydecylammonium chloride]、3-(N,N,N-トリメチルアンモニオ)-プロピル 4-スルホ安息香酸ナトリウム[sodium 3-(N,N,N-trimethylammonio)-propyl 4-sulfobenzoate]およびN,N,N-トリメチルアンモニウムトリルオキシベンゼンスルホネート(N,N,N-trimethylammonium tolyl-oxybenzenesulfonate)などの第四級アンモニウム構造を有する化合物でもよい。漂白活性剤の別の種類は、例えば、アシルフェノールスルホン酸塩(acylphenolsulfonates)およびアシルアルキルフェノールスルホン酸(acylalkylphenol sulfonates)塩およびアシルアミドなどのエステルである。最も好ましいのは、4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム(sodium 4-benzoyloxybenzenesulfonate)、N,N,N',N'-テトラアセチルエチレンジアミン(N,N,N',N'-tetraacetylenediamine)(T A E D)、1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン4-スルホン酸ナトリウム(sodium 1-methyl-2-benzoyloxybenzene-4-sulfonate)、4-メチル-3-ベンゾイルオキシ安息香酸ナトリウム(sodium 4-methyl-3-benzoyloxybenzoate)、ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム(sodium nonanoyloxybenzenesulfonate)、3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム(sodium 3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzenesulfonate)、ベンゾイルカプロラクタム(benzoylcaprolactam)、2-フェニル-4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン(2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-one)、ペンタ酢酸グルコースおよびテトラア

30

40

50

セチルキシロース(tetraacetylxylose)およびまた、ケトンおよびニトリル活性剤(nitrilic activators)である。任意で、漂白活性剤は、例えば遷移金属塩および、例えばキレート化合物を伴う対応複合体を含むこともある。塩素漂白剤は、例えば、ジクロロシアン酸、トリクロロイソシアン酸、あるいは、顆粒またはパウダー形状あるいはそれらの組み合わせのジクロロイソシアン酸ナトリウムなどのそれらのアルカリ金属塩を含む塩化イソシアン酸およびそれらの塩を使用してよく、含んでもよい。ここでのこのような塩についての参照は、特定しているか一般的かいずれにせよ、それらの水和物のみならず無水の形と両方のことを指す。

【0025】

本発明によると、組成物は、さらに酵素を含む。酵素は、脂肪、グリースおよび油など油性材料の分解用のリパーゼ酵素、タンパク質を分解するプロテアーゼ酵素ならびにデンプンを分解するアミラーゼ酵素およびそれらの混合物でよい。

10

【0026】

乾燥剤は、固化および自由水素イオンの単体分離の防止を助けるために加えてもよい。乾燥剤の例は、これらの例に本発明の処理が制限されることがないが、活性酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、およびゼオライト型の天然または合成の親水性アルミノケイ酸塩である。乾燥剤は、組成物の20重量%の量まで存在してもよい。

【0027】

染料または着色料もまた、好ましくは3重量%、好ましくは0.3重量%までの濃度で含まれる。水に分散する着色剤または染料の量は、望ましい色の濃さおよび染料コストによるだろう。着色剤の選択は、パウダーを分散させる水に望ましい色によるところが大きいだろう。好ましい着色剤は、青色1号である。

20

充填剤については、当事者に周知のものでよい。充填剤は、非機能充填剤として、化学式の一部を含む材料として機能する。充填剤の例は、硫酸塩、例えば、硫酸ナトリウムおよび塩化物のアルカリ土類金属である。

土放出ポリマー、増白剤、抗再汚染剤、デンプンおよび他の結合剤ならびに当業者が考慮するような他の任意の原料も組み込むことができる。

【0028】

以上に述べたように、粒状組成物は、発泡性材料および酸性物質の両方、洗剤ならびに他の任意の原料を含む顆粒として、好都合に形成される。しかしながら、例えば、粒状組成物は、第一のおよび第二の顆粒からなってもよく、第一の顆粒は、発泡性材料を含むが、酸性物質を含まず、そして第二の顆粒は、酸性物質を含むが、発泡性材料を含まないような、代替の態様もまた、本発明の範囲内に入る。洗剤および任意の他のものなどの他の原料は、親和性などに考慮して都合よく、および原料の混和を容易にするよう、第一のまたは第二の顆粒あるいは両方に存在してよい。さらに、前記第一のおよび第二の顆粒は、混和して保管もでき、または前記顆粒は別々に保管し、使用する少し前にのみ混ぜてもよい。

30

【0029】

本発明の別の面では、以上に定義したように、発泡性材料、酸性物質および洗剤および以上に定義した任意の原料のいずれも混合および任意で製粉し、その後、そうしてできた混合物を流動床反応装置にて非水系結合剤と共に流動化するステップからなる、組成物を生成する方法を提供する。全使用原料は乾燥していて、つまり、化学的に結合していない水が基本的でない、例えば、0.5重量%より少ない化学的に結合していない水を有し、そして好ましくは、芳香剤を除いて全て個体である。結果として生じる混合物は、パウダーである。混合物を、温度が結合剤融液の凝固温度よりおおよそ10 低いよう、30~50 の温度に加熱する。結合剤は、周囲温度から140 の温度まで、好ましくは80~120 にて、結果として生じる混合物を流動化した後、注入される。流動床に加えられた結合剤の量は、好ましくは結果として生じる混合物のおおよそ5~10重量%である

40

50

。粒子凝集が、0.1～5 mm、好ましくは0.5～3 mmの望ましい平均サイズに達したら、結合剤の注入を終了し、生成物を冷ますために乾燥冷風を入れる。凝集顆粒の水分含有量は、好ましくは2重量%未満である。

【0030】

流動床を提供するどの装置でも、例えば、Glattが供給するGPCでも、および噴霧結合剤を注入する方法は、この処理を行うのに使用することができる。流動床凝集装置の他の供給元は、例えば、Eurovent Ltd.およびAllgaier GmbHである。代わりに、いわゆる「ハーリング・アンド・ホワーリング(hurling and whirling)」原理で動作するバッチまたは連続で機械的に発生した流動床ミキサー、例えば、Loedige Ploughshareミキサー型FKMまたはKMを使うことができる。

10

【0031】

上記の処理の別の態様では、凝集組成物は、例えば、凝集処理が終わった後に流動床に芳香剤を注入することによりまたは別のミキサーにスプレーすることにより、芳香剤と共に事後投与してもよい。保護層に障害が起きないことを確実にするために、好ましくは、たった5%(重量)まで、より好ましくは3%までの芳香剤を事後投与してもよい。

【0032】

粒状組成物が、上記のように第一のおよび第二の顆粒からなる2部形成で提供される場合、凝集処理を、上記に類似する方法で第一の顆粒および第二の顆粒を形成するために行ってもよい。

【0033】

本発明の組成物は、硬質な表面の清浄などの様々な清浄目的のために家庭用および工業用製品として使用してよい。前記組成物は特に、便器、洗面器、洗面台、および台所の表面を含む傾斜面の清浄に好適である。

20

【0034】

本発明によると、組成物は、組成物を清浄する表面に注げるようにデザインされたディスペンサー、または清浄する表面に注ぐ前に一用量分を測るシステムを有する容器に入れてもよい。

別の態様では、組成物は、一測定分の用量として水に入れることのできるポリビニルアルコール小袋などの、水溶性の小袋に入れてもよい。代わりに、小袋を裂き、清浄する区域に注げる非水溶性プラスチックまたはラミネート加工した小袋に入れてもよい。さらに、組成物は、表面を清浄するために活性剤の放出を発生させるために濡らすことができる、組成物を2つの層の間に封じるまたはポケットに封じるかのどちらかで、パッドに入れてもよい。さらなる態様では、本発明によると、粒状組成物は、適切な方法で圧縮することにより、錠剤に形成してもよい。

30

【0035】

以下の例は、本発明による組成物を説明する。例示組成物は、単に説明のみであり、本発明の範囲に限定を加えるものではない。

【0036】

例1：製造方法

流動床乾燥機(容量87リットル)は、摂氏55度に前もって温められた。例2にそれぞれ示す原料は、均質なパウダーを形成するために混合および製粉された。製粉され、混合されたパウダーは、流動床乾燥機へ真空輸送された。この輸送は、スプレー式吸入口を通して行われた。この方法で、パウダー20kgが床に置かれた。スプレーノズルは、結合剤の注入が130ml/分で、噴霧が2バール(外部)に確実にできるよう調節された。吸気温度は、摂氏55度に設定され、パウダーの温度は、摂氏30度に上げられた。パウダーがこの温度に達したら、結合剤が、パウダーにスプレーされた。結合剤2.5リットルがこの方法で20分間スプレーされた。その後スプレー器を止め、そうしてできたコーティングされたパウダーは、生成物の温度が摂氏25度に達するまで、空気を流して冷却した(周囲温度で)。そうしてできた生成物は、床から取り除かれた。

40

【0037】

50

## 例 2

## コア材料

クエン酸（無水）	34.2
重炭酸ナトリウム	34.5
スルファミン酸	12.1
ラウリル硫酸ナトリウム	4.5
セチルトリメチルアンモニウムブロミド	1.8
硫酸マグネシウム	4.5
結合剤材料	
PEG 1500	4.2
PEG 4000	4.2

10

## 【0038】

例 1 の手順に従い、形成された顆粒は、冷却され、ラミネート加工された袋に入れられ、摂氏 40 度のオープン内に保管した。1 ヶ月間、ガスの発生の兆候は見られなかった。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Inten	Application No
		PC1/CH 03/00046	
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>			
IPC 7 C11D3/00 C11D3/10 C11D3/20 C11D3/37 C11D17/06			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>			
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)			
IPC 7 C11D			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
EPO-Internal, WPI Data, PAJ			
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	GB 2 334 961 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 8 September 1999 (1999-09-08) page 2, line 36 - line 43 page 5, line 9 -page 7, line 31 page 9, line 34 - line 38 page 33, line 23 - line 27 examples A,B,D,G,H,J,1-3 ---	1-6,9-17	
X	US 6 136 768 A (DESENNA RICHARD A ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 2, line 31 - line 39 column 3, line 63 -column 4, line 21 table 1 --- -/--	1-6,9, 10,15,16	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents :			
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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	
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*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	
*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)		*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.	
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*&* document member of the same patent family	
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
4 April 2003		14/04/2003	
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Diebold, A	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 03/00046

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 20546 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 13 April 2000 (2000-04-13) page 5, line 8 -page 7, line 14 examples A,B,D,G,H,J,2,3 ---	1-6,9-17
X	GB 2 344 597 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 14 June 2000 (2000-06-14) page 3, line 22 -page 9, line 19 page 10, line 27 -page 11, line 15 page 12, line 8 - line 19 examples II,III,V,VI,IX; tables I-III ---	1-6,9-17
X	US 4 252 664 A (INAMORATO JACK T) 24 February 1981 (1981-02-24) column 1, line 14 -column 2, line 3 column 4, line 1 - line 17 examples 1-10 ---	1-6,9-17
X	EP 0 872 544 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 21 October 1998 (1998-10-21) page 3, line 51 -page 4, line 7 page 4, line 24 -page 6, line 25 page 6, line 55 -page 7, line 16 examples 7-9,A-F -----	1,4-6, 9-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00046

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
GB 2334961	A	08-09-1999	AU 6514898 A	11-11-1998			
			BR 9808895 A	01-08-2000			
			CN 1259992 T	12-07-2000			
			EP 0975722 A1	02-02-2000			
			WO 9846714 A1	22-10-1998			
			JP 2001524145 T	27-11-2001			
			US 6300302 B1	09-10-2001			
US 6136768	A	24-10-2000	AU 2406800 A	24-07-2000			
			EP 1141214 A1	10-10-2001			
			WO 0040688 A1	13-07-2000			
WO 0020546	A	13-04-2000	WO 0020546 A1	13-04-2000			
			AU 9602998 A	26-04-2000			
			BR 9816042 A	21-01-2003			
			CA 2345581 A1	13-04-2000			
			CZ 20011179 A3	13-03-2002			
			EG 22137 A	30-08-2002			
			EP 1119604 A1	01-08-2001			
			HU 0104158 A2	29-04-2002			
			JP 2002526640 T	20-08-2002			
			GB 2344597	A	14-06-2000	AU 2350700 A	26-06-2000
						BR 9916033 A	28-08-2001
CA 2352627 A1	15-06-2000						
CN 1354780 T	19-06-2002						
EP 1144570 A2	17-10-2001						
JP 2002531686 T	24-09-2002						
WO 0034422 A2	15-06-2000						
US 4252664	A	24-02-1981	NONE				
EP 0872544	A	21-10-1998	EP 0872544 A1	21-10-1998			
			AT 232556 T	15-02-2003			
			AU 6514898 A	11-11-1998			
			AU 6514998 A	11-11-1998			
			AU 745174 B2	14-03-2002			
			AU 6515198 A	11-11-1998			
			BR 9808551 A	23-05-2000			
			BR 9808894 A	01-08-2000			
			BR 9808895 A	01-08-2000			
			CN 1259991 T	12-07-2000			
			CN 1259992 T	12-07-2000			
			CN 1260827 T	19-07-2000			
			DE 69811357 D1	20-03-2003			
			EG 21246 A	30-04-2001			
			EP 1254950 A2	06-11-2002			
			EP 0975722 A1	02-02-2000			
			EP 0975723 A1	02-02-2000			
			EP 0975724 A1	02-02-2000			
			HU 0000936 A2	28-09-2000			
			WO 9846714 A1	22-10-1998			
			WO 9846715 A1	22-10-1998			
			WO 9846716 A1	22-10-1998			
			JP 2001524145 T	27-11-2001			
JP 2002503266 T	29-01-2002						
JP 2001519849 T	23-10-2001						
TR 9902535 T2	21-02-2000						

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/CH 03/00046

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0872544 A		US 6300302 B1	09-10-2001
		US 6440926 B1	27-08-2002
		ZA 9803120 A	17-05-1999
		ZA 9803121 A	20-10-1998
		ZA 9803124 A	28-06-1999

---

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ハート, ジェラルド, レスリー

イギリス国 サリー ケーティー 5 8 ビーディー、サービトン、ヴィラーズ アベニュー 3 8

(72) 発明者 ナイシュ, ギー, エドワード

イギリス国 オックスフォードシャー オーエックス 2 6 4、ピセスター、クーパーズ グリーン 1 2 3

(72) 発明者 タシ, マルク

スイス連邦 シーエイチ - 4 6 6 5 オフトリンゲン、ヴィンケルシュトラッセ 1 9

Fターム(参考) 4H003 AB27 AE05 AE10 BA09 DA06 EA06 EA12 EA16 EB08 EB36

FA16 FA20 FA26