

(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
2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/098265 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 17/06 (2006.01) C11D 3/04 (2006.01)
C11D 1/14 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01) C11D 3/386 (2006.01)
C11D 1/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078322
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 24 日(24.10.2014)
- (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 2013-271109 2013 年 12 月 27 日(27.12.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 石塚仁 (ISHIZUKA Hitoshi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 黎俊傑 (LI Junjie); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 吉岡佐知子 (YOSHIOKA Sachiko); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 古谷聡 (FURUYA Satoshi); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 - 8、6 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: POWDER CLEANING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粉末洗浄剤組成物

(57) Abstract: The present invention is a powder cleaning agent composition containing (a) an anionic surfactant, (b) a carboxylic acid whereof the primary acid dissociation constant is between 1 and 5 inclusive, the maximum acid dissociation constant is 7 or lower, and the molecular weight is between 46 and 5,000 inclusive, and (c) one or more species of compounds chosen from among inorganic sulfates and inorganic halogenated compounds, each in a predetermined range. The powder cleaning agent composition has a content of 10% or less by mass in inorganic carbonate whereof the solubility is 0.1 g or greater in 100 g of water at 20°C. The powder cleaning agent composition contains, in a specific mass ratio and serving as (a), a specific alkyl sulfate ester salt and one or more species chosen from among specific polyoxyethylene alkyl sulfate ester salts and specific alkyl benzene sulfonates. The (a)/(b) ratio by mass is between 1 and 40 inclusive. The powder cleaning agent composition has a total content of 4% by mass or less in predetermined protease granulated material and predetermined cellulase granulated material. When the powder cleaning agent composition is diluted 300-fold in water at 20°C, the pH is between 2.5 and 6.5 inclusive.

(57) 要約: 本発明は、(a) アニオン性界面活性剤、(b) 第一酸解離定数が 1 以上、5 以下であり、最大酸解離定数が 7 以下であり、分子量が 46 以上、5,000 以下であるカルボン酸、並びに (c) 無機硫酸塩及び無機ハロゲン化合物から選ばれる 1 種以上の化合物を、それぞれ所定範囲で含有する粉末洗浄剤組成物であって、20°C の水 100 g に対する溶解度が 0.1 g 以上である無機炭酸塩の含有量が 10 質量%以下であり、(a) として、特定のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩及び特定のアルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる 1 種以上と、特定のアルキル硫酸エステル塩とを、特定の質量比で含有し、(a) / (b) の質量比が 1 以上、40 以下であり、所定のプロテアーゼ造粒物及び所定のセルラーゼ造粒物の含有量が合計で 4 質量%以下であり、該粉末洗浄剤組成物が 20°C の水で 300 倍に希釈されたときの pH が 2.5 以上、6.5 以下である、粉末洗浄剤組成物である。

WO 2015/098265 A1

明 細 書

発明の名称：粉末洗浄剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、粉末洗浄剤組成物、及び衣料の手洗い洗濯方法に関する。

[0002] 背景技術

粉末洗浄剤組成物では、洗浄液のpHをアルカリ性にすることで洗浄力が高まると考えられることから、一般的にアルカリ成分が配合されている。

[0003] 特開2013-213184号公報には、アルカリ成分として炭酸アルカリ塩や炭酸水素アルカリ塩を含有する粉末洗浄組成物が、衣料等の洗濯において襟袖の汚れに対し優れた洗浄力を発揮することが開示されている。

[0004] 近年では、アジア地域の洗濯機の普及が増加する傾向にあるが、洗浄力、経済性の観点、文化的背景、洗濯意識などから、手洗い洗濯が依然として広く行われている。手洗い洗濯は、洗濯機による洗濯と比較した場合、汚れの落ち具合、衣料の種類など、状況に応じたきめ細かい洗浄に適している。

[0005] しかし、手洗い洗濯は、肉体的、精神的疲労感が伴う作業である。また、洗浄剤を計量する場合や溶解する場合に手で粉末洗浄剤をつかみ水の中で攪拌するため、洗浄剤中の成分の影響により刺激を感じる場合がある。さらに洗濯中は、長時間洗濯液の中に手を入れているため、アルカリ成分や洗浄成分の影響で手にぬるつきや刺激を感じ、また洗濯後にも手の乾燥や洗浄成分の残留によるべたつきが発生するために不快感を伴い、ハンドクリームなどでケアしなければならない場合がある。そのために、衣料用洗浄剤に関しても洗浄成分のマイルド性を訴求した商品が求められている。

[0006] 特表2008-519148号公報には、洗濯洗剤、特に、洗濯機の洗浄水内で6前後のpHを提供することができる重質液体洗濯洗剤が、布地上の黒ずみを生じる付着物を分解すること、改良されたグリース洗浄及びお茶やワインなどの漂白可能な汚れの洗浄のために有用であり得ることが開示されている。

[0007] 米国特許出願公開第2013/0184195号には、洗濯洗剤、特に、

洗濯機の洗浄水内で6前後のpHを提供することができる重質液体洗濯洗剤が、汚れ落ちに優れ衣料に洗剤成分が残留しないことが開示されている。

[0008] 特表2002-509981号公報には、酸性プロテアーゼを配合した酸性洗浄剤組成物が、コーヒーなどのシミ汚れの除去に優れ、水中の硬度成分により形成されるスケール付着を防止できることが開示されている。

[0009] また、特開2007-238861号公報には、アルカリ成分及び陽イオン基を有するポリマーが配合された食器洗浄機用粉末洗浄剤組成物が、食物の汚れ落ちやウォータースポット形成抑制効果に優れることが開示されている。

[0010] 発明の要約

本発明は、

(a) 成分：アニオン性界面活性剤 0.1質量%以上、50質量%以下

、

(b) 成分：第一酸解離定数が1以上、5以下であり、最大酸解離定数が7以下であり、分子量が46以上、5,000以下であるカルボン酸 1質量%以上、15質量%以下、並びに

(c) 成分：無機硫酸塩及び無機ハロゲン化合物から選ばれる1種以上の化合物 30質量%以上、80質量%以下を含有する粉末洗浄剤組成物であって、

(a) 成分として、アルキル基の炭素数が10以上、16以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩及びアルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる1種以上と、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキル硫酸エステル塩とを含有し、

アルキル基の炭素数が10以上、16以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩を(a)_{AES}と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩を(a)_{LAS}と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下

のアルキル硫酸エステル塩を (a)_{AS} と表示して、(a)_{AS} / [(a)_{AES} + (a)_{LAS}] の質量比が 0.05 以上、0.9 以下であり、

(a) 成分 / (b) 成分の質量比が 1 以上、40 以下であり、

20℃の水 100g に対する溶解度が 0.1g 以上である無機炭酸塩の含有量が 10 質量%以下であり、

タンパク質含有量が 1mg / 酵素造粒物 1g 以上、300mg / 酵素造粒物 1g 以下のプロテアーゼの造粒物及びタンパク質含有量が 1mg / 酵素造粒物 1g 以上、300mg / 酵素造粒物 1g 以下のセルラーゼの造粒物の含有量が合計で 4 質量%以下であり、

該粉末洗浄剤組成物が 20℃の水で 300 倍に希釈されたときの pH が 2.5 以上、6.5 以下である、

粉末洗浄剤組成物に関する。

[0011] また、本発明は、上記本発明の粉末洗浄剤組成物を用いる、衣料の手洗い洗濯方法に関する。

[0012] 発明の詳細な説明

特開 2013-213184 号公報は、アルカリ成分を多量に含んでいるため洗浄力に優れるが、アジア地域での手洗い洗濯において手に重大なダメージを与えてしまうため、改善の余地があった。また、手洗い洗濯では、アルカリ成分を比較的多く含む洗浄剤であっても、食品由来の油污れに対しては、意外にも洗浄力が十分に発揮できないことが判明した。

特表 2008-519148 号公報及び米国特許出願公開第 2013/0184195 号の洗剤組成物は液体状態であり、洗濯機で使用することが想定されている。しかし、アジア地域での手洗い洗濯者は粉末洗剤の使用者が多いため、使用感に関して改善の余地があった。また、手のダメージは、洗浄時の pH、並びに界面活性剤の濃度によって大きく影響されるが、特表 2008-519148 号公報及び米国特許出願公開第 2013/0184195 号では、組成物の手への影響に関して何ら明示されておらず、特に界面活性剤の濃度と手への刺激性との関係についての開示は不十分であった。さ

らに、特表2008-519148号公報及び米国特許出願公開第2013/0184195号では、大きな課題とされている手洗い場面における食品由来の油污れに対する洗浄力が低く、改善の余地があった。

[0013] 特表2002-509981号公報では、多量に配合されている酸性プロテアーゼの効果により、手洗い時に手に重大なダメージを与えてしまうことや、食品由来の油污れに対する洗浄力が不十分であるため、改善の余地があった。

[0014] 特開2007-238861号公報は、アルカリ成分により優れた食品由来の油污れに対する洗浄力を発揮するが、食器洗浄機でつめこみ洗いや「スピードコース」で使用すると、使用後に食器にアルカリ成分が残留することで滑りが発生する場合があった。そのため、食器洗浄機用の洗浄剤においても、ぬるつきを抑制できる洗浄力の更なる向上が望まれていた。

[0015] 本発明は、水への溶解性に優れ、食品由来の油污れに対する高洗浄力を有し、手肌に優しく、また、洗浄後の対象物にぬるつきが残留しにくい粉末洗浄剤組成物を提供する。

[0016] 本発明によれば、水への溶解性に優れ、食品由来の油污れに対する高洗浄力を有し、手肌に優しく、また、洗浄後の対象物にぬるつきが残留しにくい粉末洗浄剤組成物が提供される。

本発明の粉末洗浄剤組成物は、衣料の洗濯においては、洗浄時のpHを酸性に保つことで食品由来の油污れに対して高い洗浄力を有する。また、本発明の粉末洗浄剤組成物は、水への溶解性に優れるため残留物がない。また、本発明の粉末洗浄剤組成物は、手肌へのダメージを低減できる。また、本発明の粉末洗浄剤組成物は、食器の洗浄又は食器洗浄機による洗浄においては、洗浄後の食器のぬるつきを低減できる。

[0017] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、(a)成分、(b)成分及び(c)成分を用いることに加えて、後述する水で希釈された後の洗浄pHの条件が重要である。

[0018] <(a)成分>

(a) 成分はアニオン性界面活性剤である。本発明の粉末洗浄剤組成物は、(a) 成分として、アルキル基の炭素数が10以上、16以下、好ましくは14以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩〔以下、(a)_{AES}という〕及びアルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩〔以下、(a)_{LAS}という〕から選ばれる1種以上と、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキル硫酸エステル塩〔以下、(a)_{AS}という〕とを含有する。

(a) 成分は、(a)_{AES}及び(a)_{LAS}から選ばれる1種以上のアニオン性界面活性剤と、(a)_{AS}とを含み、任意にこれら以外のアニオン性界面活性剤を含む。

[0019] 洗浄pH7.0未満、中でも6.5以下での油污れに対する洗浄力の観点から、(a)_{AES}及び(a)_{LAS}の含有量の合計に対する(a)_{AS}の含有量の質量比は、 $(a)_{AS} / [(a)_{AES} + (a)_{LAS}]$ で、0.9以下、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.7以下、より好ましくは0.5以下である。また、すすぎ性の観点から、 $(a)_{AS} / [(a)_{AES} + (a)_{LAS}]$ の質量比は、0.05以上、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上である。すなわち、本発明では、(a)成分のアルキル基の炭素数が10以上、16以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩を(a)_{AES}と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩を(a)_{LAS}と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキル硫酸エステル塩を(a)_{AS}と表示して、 $(a)_{AS} / [(a)_{AES} + (a)_{LAS}]$ の質量比が前記範囲にある。

[0020] (a)_{AES}、(a)_{LAS}及び(a)_{AS}と以外のアニオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数10以上、18以下のアルケニル基を有するアルケニルベンゼンスルホン酸塩、炭素数10以上、18以下のアルケニル基と平均付加モル数1～10のアルキレンオキシ基を有するポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数10以

上、18以下のアルケニル基を有するアルケニル硫酸エステル塩、炭素数10以上、18以下のアルキル基又はアルケニル基を有する α -オレフィンスルホン酸塩、炭素数10以上、18以下の α -スルホ脂肪酸塩、脂肪酸部分の炭素数が10以上、18以下であり、エステル部分の炭素数1以上、5以下である α -スルホ脂肪酸低級アルキルエステル塩、炭素数12以上、16以下の高級脂肪酸又はその塩（石鹼）等が挙げられる。

[0021] アニオン性界面活性剤の塩としてはアルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩又はカリウム塩がより好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。

[0022] 硬水中での洗浄力及びすすぎ性の観点から、(a)成分中、(a)_{AES}、(a)_{LAS}及び(a)_{AS}の割合は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下である、又は、100質量%である。

[0023] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、(a)成分として、(a)_{AES}と(a)_{AS}とを含有することが好ましい。

[0024] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、食品由来の油汚れに対する洗浄力の観点から、(a)成分のアニオン性界面活性剤を、0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、そして50質量%以下、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下含有する。

[0025] <(b)成分>

本発明の(b)成分は、第一酸解離定数が1以上、5以下であり、最大酸解離定数が7以下であり、分子量が46以上、5,000以下であるカルボン酸である。

[0026] (b)成分は、洗浄時に使用される水のpHを引き下げ、且つ洗浄中のpHを酸性領域に保つ効果がある。

洗浄中のpHを酸性領域に保つ観点から、分子内に少なくとも1つのカルボキシル基を有する有機化合物が使用される。効率的にpHを低下させ且つ

粉末を素早く溶解させる目的から、分子内のカルボキシル基数は1個以上、好ましくは2個以上であり、そして、好ましくは10個以下、より好ましくは8個以下、より好ましくは6個以下である。(b)成分は、酸型又は部分的に中和された化合物が好ましく、中和度は0%以上、そして、60%以下、好ましくは40%以下である。

[0027] (b)成分は、第一酸解離定数(pK_{a1})が1以上、5以下であり、最大酸解離定数($pK_{a_{max}}$)が7以下である。本発明における(b)成分の最大酸解離定数($pK_{a_{max}}$)とは、水中、20℃での酸解離定数のうち、塩として中和されていない状態のカルボキシル基において、分子内の置換基の中で最も高い pK_a を示すものを指す。水道水はアルカリ度の影響により、通常、 pH が7.0を超えており、且つ緩衝能のために酸性成分を添加しても pH が低下しにくい水である。このような水に対して、 $pK_{a_{max}}$ が7を超える化合物を加えた場合、 pH を効果的に低下させることができない。例えばクエン酸の場合、20℃における pK_{a1} が3.1、 pK_{a2} が4.8、 pK_{a3} が6.4であるため、 $pK_{a_{max}}$ は6.4となり、クエン酸1ナトリウムの場合、20℃における pK_{a1} が4.8、 pK_{a2} が6.4であり、 pK_{a3} に由来するカルボキシル基はナトリウム塩となっているため無視できる。したがって $pK_{a_{max}}$ は pK_{a2} の6.4となる。(b)成分は、洗浄時の pH を効果的に低下させる観点から、 $pK_{a_{max}}$ は7以下であり、好ましくは6.8以下、より好ましくは6.6以下である。そして、好ましくは1以上、より好ましくは2以上である。

[0028] また、(b)成分は、洗浄時の粉末溶解性の観点から、分子量は5,000以下であり、好ましくは3,000以下、より好ましくは1,000以下、より好ましくは500以下、より好ましくは250以下である。また、(b)成分は、基剤の安全性や臭いの観点から、分子量は46以上であり、好ましくは80以上、より好ましくは100以上である。

[0029] さらに、(b)成分は、粉末製造及び保存安定性の観点から、20℃の水100gに対する溶解度が、好ましくは0.2g以上、より好ましくは1g

以上、より好ましくは5 g以上、より好ましくは10 g以上、より好ましくは30 g以上、より好ましくは50 g以上であり、そして、好ましくは500 g以下、より好ましくは300 g以下である。

[0030] (b) 成分としては、例えばクエン酸 ($pK_{a1} : 3.1$ 、 $pK_{a_{max}} : 6.4$ 、分子量 : 192.1、20℃の水100 gに対する溶解度73 g)、マロン酸 ($pK_{a1} : 2.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.7$ 、分子量 : 104.1、20℃の水100 gに対する溶解度139 g)、マレイン酸 ($pK_{a1} : 1.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 6.6$ 、分子量 : 116.1、20℃の水100 gに対する溶解度78 g)、フマル酸 ($pK_{a1} : 3.0$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.5$ 、分子量 : 116.1、20℃の水100 gに対する溶解度0.6 g)、ギ酸 ($pK_{a1} : 3.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 3.8$ 、分子量 : 46.0)、シュウ酸 ($pK_{a1} : 1.3$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.3$ 、分子量 : 90.0、20℃の水100 gに対する溶解度10 g)、プロピオン酸 ($pK_{a1} : 4.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.9$ 、分子量 : 74.1)、乳酸 ($pK_{a1} : 3.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 3.8$ 、分子量 : 90.1、20℃の水100 gに対する溶解度88 g)、酢酸 ($pK_{a1} : 4.6$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.6$ 、分子量 : 60.1)、リンゴ酸 ($pK_{a1} : 3.4$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.1$ 、分子量 : 134.1、20℃の水100 gに対する溶解度56 g)、酒石酸 ($pK_{a1} : 3.2$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.8$ 、分子量 : 150.1、20℃の水100 gに対する溶解度21 g)、コハク酸 ($pK_{a1} : 4.2$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.6$ 、分子量 : 118.1、20℃の水100 gに対する溶解度5.8 g)、グリコール酸 ($pK_{a1} : 3.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 3.8$ 、分子量 : 76.1、20℃の水100 gに対する溶解度10 g)、安息香酸 ($pK_{a1} : 4.2$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.2$ 、分子量 : 122.1、20℃の水100 gに対する溶解度0.3 g)、サリチル酸 ($pK_{a1} : 2.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 2.8$ 、分子量 : 138.1、20℃の水100 gに対する溶解度0.2 g)、フタル酸 ($pK_{a1} : 2.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.1$ 、分子量 : 166.1、20℃の水100 gに対する溶解度0.7 g)、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸 ($pK_{a1} : 2.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.9$ 、分子量 : 210.1、20℃の

水 100 g に対する溶解度 1.5 g)、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸(ピロメリット酸、 $pK_{a1} : 1.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.6$ 、分子量 : 254.2、20℃の水 100 g に対する溶解度 1.5 g)、及びこれらの塩から選ばれるカルボン酸が挙げられる。中でも、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、ギ酸、シュウ酸、プロピオン酸、乳酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸及びこれらの塩から選ばれるカルボン酸が好ましく、クエン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、リンゴ酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、及びこれらの塩から選ばれるカルボン酸がより好ましく、クエン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、及びこれらの塩から選ばれるカルボン酸がより好ましい。塩は、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が好ましい。(b) 成分は、水和物であっても無水物であっても良い。

[0031] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、洗浄に使用される水の pH を下げる観点と基剤コストの面から、(b) 成分を、1 質量%以上、好ましくは 2 質量%以上、より好ましくは 3 質量%以上、そして、15 質量%以下、好ましくは 13 質量%以下、より好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 8 質量%以下含有する。

[0032] また、本発明の粉末洗浄剤組成物は、食物油に対する洗浄力並びに洗浄時の pH の観点から、(a) 成分 / (b) 成分の質量比が、1 以上、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、より好ましくは 3.5 以上であり、そして、40 以下、好ましくは 20 以下、より好ましくは 10 以下、より好ましくは 7 以下、より好ましくは 5 以下である。(a) 成分 / (b) 成分の質量比は、(b) 成分の含有量に対する (a) 成分の含有量の質量比である。

[0033] < (c) 成分 >

(c) 成分は、無機硫酸塩及び無機ハロゲン化合物から選ばれる 1 種以上

の化合物である。本発明の（c）成分は、粉末組成物の形態をなすための骨格として使用されるだけでなく、手洗い時の手の保護を行うことによって界面活性剤による刺激を低減させる効果がある。（c）成分は、無機硫酸塩又は無機ハロゲン化合物であれば、特に限定されるものではないが、例えば手を保護する観点から、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム及び塩化マグネシウムから選ばれる化合物が好ましい。（c）成分は、水和物であっても無水物であっても良い。

[0034] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、（c）成分として、無機硫酸塩から選ばれる1種以上の化合物を含有することが好ましい。（c）成分中の無機硫酸塩の割合は、100質量%であるか、または、100質量%未満、好ましくは97質量%以下であり、そして、60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。

また、本発明の粉末洗浄剤組成物は、（c）成分として、少なくとも硫酸ナトリウムを含むことがより好ましい。（c）成分中の硫酸ナトリウムの割合は、100質量%であるか、または、100質量%未満、好ましくは97質量%以下であり、そして、60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。

[0035] また、本発明の粉末洗浄剤組成物は、（c）成分として、無機硫酸塩から選ばれる1種以上の化合物と、無機ハロゲン化合物から選ばれる1種以上の化合物とを含有することも好ましい。（c）成分として無機硫酸塩から選ばれる1種以上の化合物と、無機ハロゲン化合物から選ばれる1種以上の化合物とを含む場合、無機硫酸塩／（無機硫酸塩＋無機ハロゲン化合物）の質量比は、0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましく、0.7以上が好ましく、0.8以上が好ましく、0.9以上が好ましく、そして、0.99以下が好ましく、0.97以下がより好ましい。無機硫酸塩／（無機硫酸塩＋無機ハロゲン化合物）の質量比は、無機硫酸塩及び無機ハロゲン化合物の

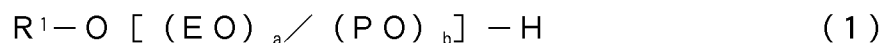
含有量の合計に対する無機硫酸塩の含有量の質量比である。

また、本発明の粉末洗浄剤組成物は、(c)成分として硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムとを含むことも好ましい。(c)成分として硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムとを含む場合、硫酸ナトリウム／(硫酸ナトリウム＋塩化ナトリウム)の質量比は、0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましく、0.7以上が好ましく、0.8以上が好ましく、0.9以上が好ましく、そして、0.99以下が好ましく、0.97以下がより好ましい。硫酸ナトリウム／(硫酸ナトリウム＋塩化ナトリウム)の質量比は、硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムの含有量の合計に対する硫酸ナトリウムの含有量の質量比である。

[0036] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、長期保存安定性及び粉末製造適性の観点から、(c)成分を、30質量%以上、好ましくは35質量%以上、より好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上であり、そして、80質量%以下、好ましくは75質量%以下、より好ましくは70質量%以下、より好ましくは65質量%以下含有する。

[0037] <(d)成分>

本発明の粉末洗浄剤組成物は、(d)成分として、ノニオン性界面活性剤を任意に含有することができる。(d)成分は、洗浄補助剤として配合することができる。ノニオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型ノニオン性界面活性剤が好ましく、具体的には、下記一般式(1)の化合物が挙げられる。



[式中、 R^1 は炭素数10以上、好ましくは12以上、そして、18以下、好ましくは16以下、より好ましくは14以下のアルキル基又はアルケニル基を示す。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基である。aは数平均付加モル数であり0以上、30以下の数、bは数平均付加モル数であり0以上、10以下の数を示し、a及びbの両者が0の場合を除く。]

[0038] 一般式(1)中、aの数平均付加モル数は好ましくは6以上、より好ましくは7以上、より好ましくは8以上、そして、好ましくは25以下、より好ましくは20以下、より好ましくは15以下であり、bの数平均付加モル数は0以上、そして、好ましくは5以下、より好ましくは3以下、より好ましくは2以下、より好ましくは1以下である。また、一般式(1)においては、EOとPOとはランダム共重合体又はブロック共重合体のいずれの形態で配列されていてもよい。

[0039] 食物由来の油污れに対する洗浄力並びに粉末製造の観点から、(d)成分の含有量は、組成物中、0質量%以上、30質量%以下であり、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。(d)成分を含有する場合の含有量の下限値は、組成物中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上である。

[0040] (d)成分/(a)成分の質量比は、好ましくは0/100以上であり、そして、好ましくは70/30以下、より好ましくは60/40以下、より好ましくは50/50以下、より好ましくは40/60以下、より好ましくは30/70以下である。(d)成分を含有する場合の(d)成分/(a)成分の質量比の下限値は、好ましくは5/95以上、より好ましくは10/90以上、より好ましくは15/85以上である。(d)成分/(a)成分の質量比は、(a)成分の含有量に対する(d)成分の含有量の質量比である。

[0041] <その他の成分及び使用方法等>

本発明の粉末洗浄剤組成物は、両性界面活性剤を含有できる。両性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば炭素数8以上、18以下のアルキル基を有するアルキルアミンオキシド、カルボベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン、アミドスルホベタイン、イミダゾリニウムベタイン、ホスホベタイン等が挙げられる。泡立ちの観点から、スルホベタイン、アミドベタイン及びカルボベタインからなる群から選ばれる1種以上の

両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の含有量は、すすぎ性の観点から、組成物中、好ましくは0質量%以上、10質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下である。

[0042] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、カチオン性界面活性剤を含有できる。カチオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、第4級アンモニウム型界面活性剤又は3級アミン型界面活性剤が好ましく、更にはエーテル結合、オキシアルキレン基、エステル基、又はアミド基で分断されていてもよい炭素数6以上、22以下の炭化水素基を1つ有する第4級アンモニウム型界面活性剤又は3級アミン型界面活性剤が好ましい。カチオン性界面活性剤の含有量は、粉末製造の観点から、組成物中、好ましくは0質量%以上、10質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下である。

[0043] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、洗浄時の手に対する安全性の観点から、20℃の水で300倍に希釈されたときのpHが2.5以上、好ましくは2.6以上、より好ましくは2.8以上、より好ましくは3.0以上、より好ましくは3.2以上、より好ましくは3.4以上、より好ましくは3.6以上、より好ましくは3.8以上、より好ましくは4.0以上であり、そして、油污れに対する洗浄力の観点から、6.5以下、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.5以下、より好ましくは5.0以下である。このpHにおいて、希釈に使用される水は、洗浄に使用される水の多様性に対応して所定のpHを達成するために、アルカリ度10mg/L以上、300mg/L以下、硬度1°DH以上、50°DH以下の水であることが好ましい。更に、本発明の粉末洗浄剤組成物は、アルカリ度100mg/L、硬度10°DHの20℃の水で300倍に希釈されたときのpHが前記範囲であることがより好ましい。本発明におけるアルカリ度とは、炭酸、炭酸イオン、炭酸水素イオンの総量を炭酸カルシウム(CaCO₃換算)の重量に換算した値であり、単位はmg/Lである。

[0044] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、油污れに対する洗浄性能の観点から、界面

活性剤の全量中、(a)成分の含有量は、20質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。また、界面活性剤の全量中、(a)成分の含有量は、好ましくは100質量%以下である。また、界面活性剤の全量中、(a)成分の含有量は、100質量%であってもよい。

[0045] 本発明の粉末洗浄剤組成物には、洗浄性能、手に対するダメージ及び使用時のpHに大きく影響を与えない範囲で洗浄剤の成分として公知の成分を配合することができる。具体的には、漂白剤（過ホウ酸塩、漂白活性化剤等）、再汚染防止剤、柔軟化剤（ベントナイト等）、還元剤、蛍光増白剤、抑泡剤（シリコーン等）、香料、酵素（セルラーゼ、プロテアーゼ、ペプチナーゼ、リパーゼ、デキストラナーゼ、アミラーゼ等）、着色剤、無機ケイ酸塩等が挙げられる。

[0046] 本発明の粉末洗浄剤組成物では、洗浄時のpHを酸性に保つ範囲内で、水に溶解したときにアルカリ性を示す無機炭酸塩を配合することができるが、洗浄時のpHを7未満、更に6.5以下に保持する観点から、20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩の含有量が10質量%以下である。20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩の含有量は、組成物中、8質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましい。20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩の含有量は組成物中、0質量%以上であり、0質量%であってもよい。さらに、本発明では、20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩／(b)成分の質量比は、好ましくは70／30以下、より好ましくは60／40以下、より好ましくは50／50以下であり、そして、好ましくは0／100以上である。20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩／(b)成分の質量比は、(b)成分の含有量に対する20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩の含有量の質量比である。

[0047] なお、20℃の水100gに対する溶解度が0.1g未満である無機炭酸

塩は、洗浄時のpHを低下させないことから、本発明の効果を損なわない範囲の量で、任意に配合することができる。この無機炭酸塩の溶解度は、0.1 g未満であり、0.05 g以下であることが好ましく、0.02 g以下であることがより好ましい。20℃の水100 gに対する溶解度が0.1 g未満である無機炭酸塩の含有量は、組成物中、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは8質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上である。特に限られるものではないが、20℃の水100 gに対する溶解度が0.1 g未満である無機炭酸塩としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸亜鉛などが挙げられ、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムから選ばれる無機炭酸塩が好ましい。

[0048] 本発明では、手洗い時の感触などを考慮して、プロテアーゼ造粒物とセルラーゼ造粒物の含有量が制限される。これにより、プロテアーゼ及びセルラーゼの含有量が制限される。

[0049] すなわち、本発明の粉末洗浄剤組成物は、タンパク質含有量が1 mg/酵素造粒物1 g以上、300 mg/酵素造粒物1 g以下のプロテアーゼの造粒物及びタンパク質含有量が1 mg/酵素造粒物1 g以上、300 mg/酵素造粒物1 g以下のセルラーゼの造粒物の含有量が合計で4質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。これら造粒物の含有量の合計は0質量%以上であり、0質量%であってもよい。なお、酵素造粒物についてのタンパク質は、それぞれの造粒物の酵素となるタンパク質をいう。

[0050] プロテアーゼの含有量は、組成物中、タンパク質含有量が1 mg/酵素造粒物1 g以上、300 mg/酵素造粒物1 g以下の造粒物として、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下である。このプロテアーゼ造粒物の含有量は、組成物中、0質量%以上であり、0質量%であってもよい。また、セルラーゼの含有量は、組成物中、タンパク質含有量が1 mg/酵素造粒物1 g以上、300 mg/酵素造粒物1 g以下の酵素造粒物として、好ましくは3質量%以下、より好ましく

は2質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。このセルラーゼ造粒物の含有量は、組成物中、0質量%以上であり、0質量%であってもよい。

[0051] 酵素造粒物中のタンパク質含有量は、バイオ・ラッド社のタンパク質定量キット（標準タンパク：牛血清アルブミン）を用いて測定することができ、フォーリン・ローリー法（O. H. Lowryら、J. Biol. Chem., 193, 265（1951））によって定量できる。酵素造粒物1gに含有されるタンパク質の含有量は、造粒物製造及び安全性の観点から、プロテアーゼ造粒物及びセルラーゼ造粒物、それぞれ、1mg以上、好ましくは3mg以上、より好ましくは5mg以上であり、そして、300mg以下、好ましくは200mg以下、より好ましくは150mg以下である。

[0052] また、本発明の粉末洗浄剤組成物では、プロテアーゼ及びセルラーゼの含有量の合計が、タンパク質としての含有量で、0.2質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.08質量%以下がより好ましく、そして、0質量%以上であり、0質量%であってもよい。プロテアーゼ又はセルラーゼを含有する場合の含有量の合計の下限值は、タンパク質としての含有量で、組成物中、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.02質量%以上がより好ましい。

[0053] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、衣料用として好適であり、衣料用粉末洗浄剤組成物としての態様を含む。衣料用の場合、手洗い洗濯に用いることができ、洗濯時の濃度は、水1Lに対する濃度として、油汚れに対する洗浄力及びすすぎ性の観点から、好ましくは1.0g以上、より好ましくは1.5g以上、より好ましくは2.0g以上であり、そして、好ましくは20g以下、より好ましくは15g以下、より好ましくは10g以下である。目的に応じて洗濯機でも使用でき、洗濯機で使用する場合、油汚れに対する洗浄力及び使用時のpHの観点から、水1Lに対する濃度は好ましくは0.3g以上、より好ましくは0.5g以上、より好ましくは0.7g以上であり、そして、好ましくは10g以下、より好ましくは5g以下、より好ましくは3g以下である。

[0054] 本発明の粉末洗浄剤組成物は、硬質表面用、更に食器用としても好適であり、食器用粉末洗浄剤組成物としての態様を含む。本発明の粉末洗浄剤組成物は、食物油由来の汚れ落ちに優れることから、手洗い用の食器洗い洗浄剤又は自動食器洗浄機用の食器洗い洗浄剤としても使用できる。自動食器洗浄機用の食器洗い洗浄剤として使用する場合、洗浄後の食器のぬるつきを低減する観点から、水 1 L に対する濃度は好ましくは 1 g 以上、より好ましくは 1.5 g 以上であり、そして、好ましくは 5 g 以下、より好ましくは 2 g 以下である。

[0055] 本発明の粉末洗浄剤組成物を用いた洗浄方法として、本発明の粉末洗浄剤組成物と水とを混合して得た pH 2.5 以上、6.5 以下の洗浄水を用いて、食品由来の油汚れが付着した衣料又は食器を洗浄する、衣料又は食器の洗浄方法が挙げられる。食品由来の油汚れは、色素を含むものが挙げられ、特に限られるものではないが、例えばラー油が挙げられる。本発明の洗浄方法は、洗浄後の衣料又は食器を水ですすぐ工程を有することができる。組成物と混合する水のアルカリ度は 10 mg/L 以上、300 mg/L 以下から選択できる。また、組成物と混合する水の硬度は 1° DH 以上、50° DH 以下から選択できる。よって、組成物と混合する水は、アルカリ度 10 mg/L 以上、300 mg/L 以下、硬度 1° DH 以上、50° DH 以下の水が挙げられる。

[0056] 洗浄に使用される水は、地質の影響や微生物の存在により、炭酸、炭酸イオン、炭酸水素イオンを含有することが知られており、これらのイオン量の指標としてアルカリ度が用いられている。水中での炭酸イオンと炭酸水素イオンの pK_a はそれぞれ 10.3 及び 6.3 (20°C) であることから、pH 10.3 並びに 6.3 近傍で pH 緩衝能を持つため、洗浄液の pH が各 pK_a に近づくと少量の酸成分やアルカリ成分では pH の変化が起きにくくなる。

[0057] 一般的な洗浄に使用される水の pH が 6~8 であることを考慮すると、アルカリ度の主因子は炭酸水素イオンであり、洗浄 pH を水よりも低下させる

場合に pH 6.3 付近で緩衝作用を発現する。アジア地域におけるアルカリ度は総じて高く、50～200 mg/L であるため、酸性成分を添加しても pH が変化しにくい水である。

[0058] また、洗浄に使用される水には、一般的にカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの硬度成分が含まれており、洗浄力やすすぎ性に影響を与える。これらの金属イオンは、(b) 成分のようなカルボキシル基を持つ化合物に捕捉される。また、(b) 成分は水素イオンを放出するため、洗浄 pH を低下させることができる。洗浄に使用される水の硬度は、洗浄に使用される水の pH を下げる観点から、1° dH 以上、更に 2° dH 以上、更に 3° dH 以上、更に 5° dH 以上であっても使用できる。一方、水の硬度は、洗浄力の観点から 50° dH 以下、好ましくは 40° dH 以下、より好ましくは 30° dH 以下、より好ましくは 25° dH 以下である。

[0059] 本発明の粉末洗浄剤組成物を製造する方法は、特に限られるものではないが、例えば押し出し造粒法、圧縮造粒法、溶融造粒法、噴霧乾燥造粒法、流動層造粒法、破碎造粒法、攪拌造粒法、液晶造粒法、真空凍結乾燥造粒法、ドライ中和造粒法などが挙げられ、これらの製造方法を単一または組み合わせて使用しても良い。嵩密度は製造方法によって異なるが、好ましくは 200 g/L 以上、より好ましくは 300 g/L 以上、より好ましくは 350 g/L 以上であり、そして、好ましくは 1000 g/L 以下、より好ましくは 900 g/L 以下、より好ましくは 800 g/L 以下である。平均粒径は、好ましくは 100 μm 以上であり、150 μm 以上がより好ましく、200 μm 以上がより好ましく、好ましくは 800 μm 以下であり、750 μm 以下がより好ましく、700 μm 以下がより好ましい。噴霧乾燥造粒法は、前記範囲の嵩密度や平均粒径を有する組成物を得るのに適している。

[0060] 本発明のより具体的な態様を以下に例示する。

< 1 >

(a) 成分：アニオン性界面活性剤 0.1 質量%以上、50 質量%以下

、

(b) 成分：第一酸解離定数が1以上、5以下であり、最大酸解離定数が7以下であり、分子量が46以上、5,000以下であるカルボン酸 1質量%以上、15質量%以下、並びに

(c) 成分：無機硫酸塩及び無機ハロゲン化合物から選ばれる1種以上の化合物 30質量%以上、80質量%以下を含有する粉末洗浄剤組成物であって、

(a) 成分として、アルキル基の炭素数が10以上、16以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩及びアルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる1種以上と、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキル硫酸エステル塩とを含有し、

アルキル基の炭素数が10以上、16以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩を $(a)_{AES}$ と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩を $(a)_{LAS}$ と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキル硫酸エステル塩を $(a)_{AS}$ と表示して、 $(a)_{AS} / [(a)_{AES} + (a)_{LAS}]$ の質量比が0.05以上、0.9以下であり、

(a) 成分 / (b) 成分の質量比が1以上、40以下であり、

20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩の含有量が10質量%以下であり、

タンパク質含有量が1mg / 酵素造粒物1g以上、300mg / 酵素造粒物1g以下のプロテアーゼの造粒物及びタンパク質含有量が1mg / 酵素造粒物1g以上、300mg / 酵素造粒物1g以下のセルラーゼの造粒物の含有量が合計で4質量%以下であり、

該粉末洗浄剤組成物が20℃の水で300倍に希釈されたときのpHが2.5以上、6.5以下である、

粉末洗浄剤組成物。

前記粉末洗浄剤組成物が、アルカリ度 100 mg/L 、硬度 10° DH の 20°C の水で 300 倍に希釈されたときの pH が 2.5 以上、好ましくは 2.6 以上、より好ましくは 2.8 以上、より好ましくは 3.0 以上、より好ましくは 3.2 以上、より好ましくは 3.4 以上、より好ましくは 3.6 以上、より好ましくは 3.8 以上、より好ましくは 4.0 以上であり、そして、 6.5 以下、好ましくは 6.0 以下、より好ましくは 5.5 以下、より好ましくは 5.0 以下である、前記<1>記載の粉末洗浄剤組成物。

[0062] <3>

(a) 成分のうち、(a)_{AES}、(a)_{LAS} 及び (a)_{AS} 以外のアニオン性界面活性剤が、炭素数 10 以上、 18 以下のアルケニル基を有するアルケニルベンゼンスルホン酸塩、炭素数 10 以上、 18 以下のアルケニル基と平均付加モル数 $1 \sim 10$ のアルキレンオキシ基を有するポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 10 以上、 18 以下のアルケニル基を有するアルケニル硫酸エステル塩、炭素数 10 以上、 18 以下のアルキル基又はアルケニル基を有する α -オレフィンスルホン酸塩、炭素数 10 以上、 18 以下の α -スルホ脂肪酸塩、脂肪酸部分の炭素数が 10 以上、 18 以下であり、エステル部分の炭素数 1 以上、 5 以下である α -スルホ脂肪酸低級アルキルエステル塩、及び炭素数 12 以上、 16 以下の高級脂肪酸又はその塩（石鹼）から選ばれる 1 種以上のアニオン性界面活性剤である、前記<1>または<2>記載の粉末洗浄剤組成物。

[0063] <4>

プロテアーゼ及びセルラーゼの含有量の合計が、タンパク質としての含有量で、 0.2 質量%以下、好ましくは 0.1 質量%以下、より好ましくは 0.08 質量%以下、そして、好ましくは 0 質量%以上、好ましくは 0.001 質量%以上、より好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.02 質量%以上である、又は 0 質量%である、前記<1>～<3>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0064] <5>

(a)_{AES}及び(a)_{LAS}の合計量に対する(a)_{AS}の質量比が、 $(a)_{AS} / [(a)_{AES} + (a)_{LAS}]$ で、0.05以上、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上であり、そして、0.9以下、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下である、前記<1>~<4>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0065] <6>

(a)成分中、(a)_{AES}、(a)_{LAS}及び(a)_{AS}の割合は、60質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、そして、100質量%以下である、又は、100質量%である、前記<1>~<5>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0066] <7>

(a)成分を、0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、そして50質量%以下、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下含有する、前記<1>~<6>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0067] <8>

(b)成分中の分子内のカルボキシル基数が2個以上であり、そして、好ましくは10個以下、より好ましくは8個以下、より好ましくは6個以下である、前記<1>~<7>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0068] <9>

(b)成分の $pK_{a_{max}}$ は7以下であり、好ましくは6.8以下、より好ましくは6.6以下である、前記<1>~<8>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0069] <10>

(b)成分の分子量は46以上であり、好ましくは80以上、より好ましくは100以上であり、そして、5,000以下であり、好ましくは3,000以下、より好ましくは1,000以下、より好ましくは500以下、よ

り好ましくは250以下である、前記<1>～<9>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0070] <11>

(b) 成分の20℃の水100gに対する溶解度が、0.2g以上、好ましくは1g以上、より好ましくは5g以上、より好ましくは10g以上、より好ましくは30g以上、より好ましくは50g以上であり、そして、好ましくは500g以下、より好ましくは300g以下である、前記<1>～<10>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0071] <12>

(b) 成分が、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、ギ酸、シュウ酸、プロピオン酸、乳酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸及びこれらの塩から選ばれるカルボン酸である、前記<1>～<11>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0072] <13>

(b) 成分を、1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、そして、15質量%以下、好ましくは13質量%以下、より好ましくは10質量%以下含有する、前記<1>～<12>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0073] <14>

(a) 成分／(b) 成分の質量比は、1以上、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、40以下、好ましくは20以下、より好ましくは10以下、より好ましくは7以下、より好ましくは5以下である、前記<1>～<13>の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0074] <15>

(c) 成分が、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム及び塩化マグネシウムから選ばれる化合物である、前記<1>～<14>の何れ

かに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0075] < 1 6 >

(c) 成分として硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムとを含有し、硫酸ナトリウム／(硫酸ナトリウム＋塩化ナトリウム)の質量比は、0.5以上、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、0.99以下、好ましくは0.97以下である、前記< 1 >～< 1 5 >の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0076] < 1 7 >

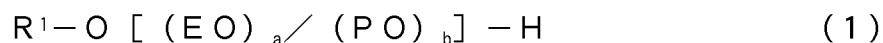
(c) 成分を、30質量%以上、好ましくは35質量%以上、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上であり、そして、80質量%以下、好ましくは75質量%以下、より好ましくは70質量%以下、より好ましくは65質量%以下含有する、前記< 1 >～< 1 6 >の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0077] < 1 8 >

(d) 成分としてノニオン性界面活性剤を0質量%以上、30質量%含有し、(d)成分／(a)成分の質量比が0／100以上、70／30以下である、前記< 1 >～< 1 7 >の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0078] < 1 9 >

(d) 成分が、下記一般式(1)の化合物である、前記< 1 8 >に記載の粉末洗浄剤組成物。



〔式中、R¹は炭素数10以上、好ましくは12以上、そして、18以下、好ましくは16以下、より好ましくは14以下のアルキル基又はアルケニル基を示す。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基である。aは数平均付加モル数であり0以上、30以下の数、bは数平均付加モル数であり0以上、10以下の数を示し、a及びbの両者が0の場合を除く。〕

[0079] < 2 0 >

(d) 成分の含有量は、組成物中、1 質量%以上、より好ましくは3 質量%以上であり、そして、好ましくは2 5 質量%以下、より好ましくは2 0 質量%以下、より好ましくは1 0 質量%以下、より好ましくは5 質量%以下である、前記< 1 8 >又は< 1 9 >に記載の粉末洗浄剤組成物。

[0080] < 2 1 >

(d) 成分 / (a) 成分の質量比は、5 / 9 5 以上、好ましくは1 0 / 9 0 以上、より好ましくは1 5 / 8 5 以上であり、そして、好ましくは6 0 / 4 0 以下、より好ましくは5 0 / 5 0 以下、より好ましくは4 0 / 6 0 以下、より好ましくは3 0 / 7 0 以下である、前記< 1 8 >~< 2 0 >の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0081] < 2 2 >

界面活性剤の全量中、(a) 成分の含有量が、2 0 質量%以上、好ましくは5 0 質量%以上、より好ましくは7 0 質量%以上であり、そして、1 0 0 質量%以下である、又は1 0 0 質量%であってもよい、又は1 0 0 質量%である、前記< 1 >~< 2 1 >の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0082] < 2 3 >

タンパク質含有量が1 m g / 酵素造粒物1 g 以上、3 0 0 m g / 酵素造粒物1 g 以下のプロテアーゼの造粒物及びタンパク質含有量が1 m g / 酵素造粒物1 g 以上、3 0 0 m g / 酵素造粒物1 g 以下のセルラーゼの造粒物の含有量が合計で4 質量%以下、好ましくは3 質量%以下、より好ましくは2 質量%以下である、前記< 1 >~< 2 2 >の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0083] < 2 4 >

プロテアーゼの含有量は、組成物中、タンパク質含有量が1 m g / 酵素造粒物1 g 以上、3 0 0 m g / 酵素造粒物1 g 以下の造粒物として、好ましくは2 質量%以下、より好ましくは1 質量%以下、より好ましくは0. 8 質量%以下である、前記< 1 >~< 2 3 >の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0084] < 2 5 >

セルラーゼの含有量は、組成物中、タンパク質含有量が 1 m g / 酵素造粒物 1 g 以上、3 0 0 m g / 酵素造粒物 1 g 以下の酵素造粒物として、3 質量 % 以下、より好ましくは 2 質量 % 以下、より好ましくは 1 質量 % 以下である、前記 < 1 > ~ < 2 4 > の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0085] < 2 6 >

2 0 ° C の水 1 0 0 g に対する溶解度が 0. 1 g 以上である無機炭酸塩の含有量が、組成物中、8 質量 % 以下、好ましくは 4 質量 % 以下である、前記 < 1 > ~ < 2 5 > の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0086] < 2 7 >

衣料の洗濯に用いる、前記 < 1 > ~ < 2 6 > の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0087] < 2 8 >

前記 < 1 > ~ < 2 6 > の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物を用いる、衣料の手洗い洗濯方法。

[0088] < 2 9 >

食器の洗浄に用いる、前記 < 1 > ~ < 2 6 > の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[0089] 本発明は、

(a) 成分 : アニオン性界面活性剤 0. 1 質量 % 以上、5 0 質量 % 以下

、

(b) 成分 : 第一酸解離定数が 1 以上、5 以下であり、最大酸解離定数が 7 以下であり、分子量が 4 6 以上、5, 0 0 0 以下であるカルボン酸 1 質量 % 以上、1 5 質量 % 以下、並びに

(c) 成分 : 無機硫酸塩及び無機ハロゲン化合物から選ばれる 1 種以上の化合物 3 0 質量 % 以上、8 0 質量 % 以下を含有する粉末洗浄剤組成物であって、

2 0 ° C の水 1 0 0 g に対する溶解度が 0. 1 g 以上である無機炭酸塩の含

有量が10質量%以下であり、

タンパク質含有量が1mg/酵素造粒物1g以上、300mg/酵素造粒物1g以下のプロテアーゼの造粒物及びタンパク質含有量が1mg/酵素造粒物1g以上、300mg/酵素造粒物1g以下のセルラーゼの造粒物の含有量が合計で4質量%以下であり、

プロテアーゼ及びセルラーゼの含有量が合計で、タンパク質含有量として、0.2質量%以下であり、

該粉末洗浄剤組成物が20℃の水で300倍に希釈されたときのpHが2.5以上、7.0未満である、

粉末洗浄剤組成物、及び該粉末洗浄剤組成物を用いる衣料の手洗い洗濯方法を提供する。この粉末洗浄剤組成物には、前記した事項、例えば好ましい化合物、好ましい質量比などを適用することができる。

実施例

[0090] 次の実施例は本発明の実施について述べる。実施例は本発明の例示について述べるものであり、本発明を限定するためではない。

[0091] 下記の配合成分及び表1～4の成分を用いて、表1～4に示す粉末洗浄剤組成物を圧密造粒法により調製した。具体的には(b)成分又は(b')成分並びに(c)成分をリボンミキサーで混合した後、(a)成分及び(d)成分を噴霧し攪拌することで目的の組成物を得た。任意で、最終工程で前記以外の成分を混合攪拌して配合した。評価は下記の方法で行った。結果を表1～4に示す。

[0092] [1] pHの測定法

pHメーター(HORIBA製 pH/イオンメーター F-23)にpH測定用複合電極(HORIBA製 ガラス摺り合わせスリーブ型)を接続し、電源を投入した。pH電極内部液としては、飽和塩化カリウム水溶液(3.33mol/L)を使用した。

[0093] 次に、pH4.01標準液(フタル酸塩標準液)、pH6.86(中性リン酸塩標準液)、pH9.18標準液(ホウ酸塩標準液)をそれぞれ100

mL ビーカーに充填し、25℃の恒温槽に30分間浸漬した。恒温に調整された標準液にpH測定用電極を3分間浸し、pH6.86→pH9.18→pH4.01の順に校正操作を行った。

- [0094] 硬度10° dH、アルカリ度100mg/L (CaCO₃換算)、pH7.5、20℃の水を使用し、300倍に希釈された試料（粉末洗浄剤組成物の希釈物）を100mLビーカーに充填し、20℃の恒温槽内にて20℃に調整した。恒温に調整された試料にpH測定用電極を3分間浸し、pHを測定した。結果を、水希釈物のpHとして表に示した。

[0095] [2] 溶解性評価

表の粉末洗浄剤組成物1gを、硬度10° dH、アルカリ度100mg/L (CaCO₃換算)、pH7.5、20℃の水1Lを用いて、容量2Lのビーカー中で混合した。攪拌子として長さ5cmの棒状のマグネティックスターラーを用い、1分間800rpmで攪拌し溶解させた。その後、目開きが74mmの金属メッシュを用いてろ過した後、105℃で2時間乾燥し、金属メッシュ上に残った残留物量(g)を測定した。下記式によって溶解率を算出して粉末洗浄剤組成物の溶解性を評価した。

溶解率(%) = [(溶解前の粉末洗浄剤組成物量(1g) - 溶解後の残留物量(g)) / (溶解前の粉末洗浄剤組成物(1g))] × 100

[0096] [3] 洗浄力の評価方法

硬度10° dH、アルカリ度100mg/L (CaCO₃換算)、pH7.5、20℃の水3Lに対して、表に示す粉末洗浄剤組成物9gをたらいの中で希釈溶解した。その後、下記の通り調製したラー油汚染布5枚を縫い付けた肌着1枚、並びに浴比調整用の同じサイズの肌着2枚を入れ、全体をかき混ぜた。その後、汚染布を均等に10分間手でこすり洗浄を行った。組成物の希釈に用いた水と同様の水3Lで、2回すすいだ後、手で絞って脱水し、乾燥させた。下記の式により洗浄率を測定した。洗浄及びすすぎに用いる水は、硬度成分としてカルシウム/マグネシウム=6/4にするために、塩化カルシウム・2水和物78.50g及び塩化マグネシウム・6水和物73.

58 gを1 Lのイオン交換水で溶解させたものである。得られた濃厚原液を、アルカリ度、pHを調整した水によって希釈し、10° dHに調整したものをを用いた。アルカリ度として、炭酸水素ナトリウムを使用し100 mg/Lになるように調整した後、塩酸を用いてpHを7.5に調整した。洗浄率(%) = [(洗浄後の反射率 - 洗浄前の反射率) / (白布の反射率 - 洗浄前の反射率)] × 100

白布は、ラー油汚染布の調製に用いた綿メリヤス布の未汚染状態の布である。

反射率は日本電色工業(株)製NDR-10DPで460 nmフィルターを使用して測定した。

[0097] <ラー油汚染布の調製>

市販のS & Bラー油(エスビー食品(株)製、2013年6月購入)0.1 mLを6 cm × 6 cmの綿メリヤス布上に均一に塗布し、温度25°C、湿度65 RH%、15時間乾燥させた。これを試験に供した。

[0098] [4] 手洗い作業の快適さの評価

上記[3]の「洗浄力の評価方法」での洗濯中及び洗濯後の手の感触により、手洗い作業の快適さを評価した。

具体的には、上記[3]の「洗浄力の評価方法」における、

(I) こすり洗浄中、

(II) こすり洗浄、すすぎ及び脱水終了後のタオルによって手を拭いた直後、及び

(III) 前記タオルによって手を拭いた後2分後、

の3つの時期を対象として快適さを評価した。10人のパネラーが、それぞれ、以下の基準で、手洗い作業の快適さを判定した。

上記(I) 判定基準は、手にヌルつく場合を「とても不快」又は「やや不快」、水のみと全く同じ感触を「とても快適」又は「やや快適」とした。また、上記(II) 及び上記(III) の判定基準は、洗浄剤組成物成分の残留感がある場合を「とても不快」又は「やや不快」、洗浄剤組成物成分の残留感が

全くない場合を「とても快適」又は「やや快適」とした。

1 人のパネラーから3つの時期の結果を回収し、その平均値を求めた。その平均値を10人分回収し、更に平均値を求め、これを表に示した。

5 : とても不快

4 : やや不快

3 : どちらでもない

2 : やや快適

1 : とても快適

[0099] [5] 食器への付着残留防止性評価

パナソニック株式会社製自動食器洗浄機（NP-60SS5）を用いた。以下の条件でこの自動食器洗浄機のスピードコースによって汚染皿の洗浄を行った。この洗浄機は、2.2Lの水を20℃から60℃まで徐々に昇温して洗浄し、その後すすぎを1回行った後、乾燥する形式のものである。汚染皿は3枚用い、当該洗浄機の食器受けの上段に垂直に並べた。その際、1枚目と2枚目の間隔を13mm、2枚目と3枚目の間隔を5mmとした。また、食器受けの下段には直径230mmの皿（障害皿）5枚を25mmの等間隔で配置した。なお、ここでの皿の間隔は、一方の皿の外表面（裏面）の底部から他方の内表面（表面）の縁までの距離である。本試験は、隣接する食器間の距離が狭まってしまった非理想的条件を想定したものであり、同時に障害皿の設置によって水流の掛かりにくい状況を想定している。運転終了後に、各食器を指でこすったときのぬるつき具合を、10人のパネラーにより下記5段階で判定し、平均値を算出した。

5 : とてもぬるつく

4 : ややぬるつく

3 : どちらともいえない

2 : ややぬるつかない

1 : 全くぬるつかない

[0100] 汚染皿：卵黄0.7gを直径103mmの陶器皿にできるだけ均一に塗布し

、 115°C で1時間変性したもの使用水：硬度 10°dH 、アルカリ度 100mg/L (CaCO_3 換算)、 $\text{pH}7.5$ の水、 2.2L

使用洗浄機：パナソニック株式会社製自動食器洗浄機（機種NP-60SS5）

洗浄コース：スピードコース

洗浄剤組成物の添加量： 6g

[0101] [6] すすぎ性評価

3枚の肌着を、粉末洗浄剤組成物を 750ppm の濃度で水に溶解した洗浄液に15分間浸した後、肌着を50回もみ洗いし、含水量が $100\sim140\%$ 程度になるように絞った。

一方、モデル円形洗面器（底面の直径（内径） 25cm 、高さ 15cm の円柱状の亚克力製容器）に、すすぎ水として、水温 20°C 、炭酸カルシウム換算で 179mg/L の硬水 5L を注入した。この硬水は、ドイツ硬度で 10°DH の硬水に相当する。また、この硬水は、塩化カルシウム $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 1.58g と硫酸マグネシウム $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 1.45g とに、イオン交換水を加えて 10L としたものであり、 $\text{Ca/Mg}=6/4$ （モル比）であった。

すすぎ水を注入した前記洗面器の中に、これら3枚の肌着を投入した。これら肌着をすすぎ水中でほぐした後、肌着の1枚をエリの部分を持って浴中から上に持ち上げ、即ち、浴中から洗面器上約 5cm の高さまで衣類全体が抜け切るまで持ち上げ、その後、再び浴中へ戻した。このような上下運動によるすすぎを1枚の肌着につき10回繰り返した後、肌着の含水量が肌着に対して $100\sim140\%$ 程度になるように洗面器から 10cm 上で絞った。絞った肌着は洗面器の外に取り出した。3枚目の肌着を絞った直後のすすぎ水の液面状態を観察し、下記の基準でポイントをつけた。

ポイント

6：液面全体を泡高さ 1cm 以上の泡が残っている

5：液面全体に泡が残っている（泡高さ 1cm 未満）

4 : 液面の 1 / 2 程度に泡 (泡高さ 1 c m 未満) が残っている

3 : 液面の 1 / 4 程度に泡 (泡高さ 1 c m 未満) が残っている

2 : 液面に細かい泡が残っている

1 : 液面に泡が残っていない

[0102] [7] 配合成分

(a) 成分

・ A E S - N a (1) : 炭素数 1 0 ~ 1 6 の直鎖 1 級アルキル基を有するポリオキシエチレン (平均付加モル数 2) アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、エマール 2 7 0 S (花王 (株) 製)

・ A E S - N a (2) : 炭素数 1 2 の直鎖 1 級アルキル基を有するポリオキシエチレン (平均付加モル数 3) アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、エマール 2 0 C (花王 (株) 製)

・ L A S - N a : ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ネオペレックス G - 1 5 (花王 (株) 製)

・ A S - N a : ラウリル硫酸エステルナトリウム、エマール 0 (花王 (株) 製)

・ M E S - N a : 炭素数 1 4 の α - スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム

・ F A - N a : 炭素数 1 2 の高級脂肪酸ナトリウム (花王 (株) 製)

[0103] (b) 成分

・ クエン酸 ($pK_{a1} = 3.1$ 、 $pK_{a2} = 4.8$ 、 $pK_{a3} = 6.4$ ($pK_{a_{max}}$)、分子量 192.1、20℃の水 100 g に対する溶解度 73 g)

・ マロン酸 ($pK_{a1} = 2.9$ 、 $pK_{a2} = 5.7$ ($pK_{a_{max}}$)、分子量 104.1、20℃の水 100 g に対する溶解度 139 g)

・ ピロメリット酸 (1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、 $pK_{a1} = 1.9$ 、 $pK_{a2} = 2.9$ 、 $pK_{a3} = 4.5$ 、 $pK_{a4} = 5.6$ ($pK_{a_{max}}$)、分子量 254.2、20℃の水 100 g に対する溶解度 1.5 g)

・ マレイン酸 ($pK_{a1} : 1.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 6.6$ 、分子量 : 116.1、20℃の水 100 g に対する溶解度 78 g)

- ・フマル酸 ($pK_{a1} : 3.0$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.5$ 、分子量 : 116.1、 20°C の水100gに対する溶解度0.6g)
- ・ギ酸 ($pK_{a1} : 3.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 3.8$ 、分子量 : 46.0)
- ・シュウ酸 ($pK_{a1} : 1.3$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.3$ 、分子量 : 90.0、 20°C の水100gに対する溶解度10g)
- ・プロピオン酸 ($pK_{a1} : 4.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.9$ 、分子量 : 74.1、 20°C の水100gに対する溶解度37g)
- ・乳酸 ($pK_{a1} : 3.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 3.8$ 、分子量 : 90.1、 20°C の水100gに対する溶解度88g)
- ・酢酸 ($pK_{a1} : 4.6$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.6$ 、分子量 : 60.1)
- ・リンゴ酸 ($pK_{a1} : 3.4$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.1$ 、分子量 : 134.1、 20°C の水100gに対する溶解度56g)
- ・酒石酸 ($pK_{a1} : 3.2$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.8$ 、分子量 : 150.1、 20°C の水100gに対する溶解度21g)
- ・コハク酸 ($pK_{a1} : 4.2$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.6$ 、分子量 : 118.1、 20°C の水100gに対する溶解度5.8g)
- ・グリコール酸 ($pK_{a1} : 3.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 3.8$ 、分子量 : 76.1、 20°C の水100gに対する溶解度10g)
- ・安息香酸 ($pK_{a1} : 4.2$ 、 $pK_{a_{max}} : 4.2$ 、分子量 : 122.1、 20°C の水100gに対する溶解度0.3g)
- ・サリチル酸 ($pK_{a1} : 2.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 2.8$ 、分子量 : 138.1、 20°C の水100gに対する溶解度0.2g)
- ・フタル酸 ($pK_{a1} : 2.9$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.1$ 、分子量 : 166.1、 20°C の水100gに対する溶解度0.7g)
- ・1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸 ($pK_{a1} : 2.8$ 、 $pK_{a_{max}} : 5.9$ 、分子量 : 210.1、 20°C の水100gに対する溶解度1.5g)

[0104] (b') 成分

- ・グリシン ($pK_{a1} = 2.3$ 、 $pK_{a2} = 9.6$ ($pK_{a_{max}}$)、分子量75

、20℃の水100gに対する溶解度25g)

・リジン (pKa1=2.2、pKa2=9.0 (pKa_{max})、分子量146

、20℃の水100gに対する溶解度10g)

[0105] (c) 成分

・硫酸ナトリウム

・塩化ナトリウム

[0106] (d) 成分

・ノニオン性界面活性剤1：ポリオキシエチレンアルキルエーテル（アルキル基の炭素数12、平均付加モル数10、エマルゲン110L；花王（株）製）

・ノニオン性界面活性剤2：ポリオキシエチレンアルキルエーテル（アルキル基の炭素数12、平均付加モル数20、エマルゲン121；花王（株）製）

[0107] (e) 成分

・炭酸ナトリウム

・アルカリプロテアーゼ（KAP；花王（株）製、タンパク質含有量が100mg／酵素造粒物1gの造粒物）

・セルラーゼ（KAC；花王（株）製、タンパク質含有量が20mg／酵素造粒物1gの造粒物）

・カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（CMC）

・活性白土（ガレオンアース NV；水澤化学工業（株））

・PEG13000（ポリオキシエチレングリコール、分子量13000、SINO-Japan製）

・香料

[0108]

[表1]

		実施例													比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5
(a)	AES-Na(1)	20	20	20			15	15	10	10	10	5	5						20
	AES-Na(2)				20				5	4	4								
	LAS-Na					20			5	4	4	15	10						
	AS-Na	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5	10	5	5	5	5	5	5
	MES-Na									3									
(b)	FA-Na										3								
	クエン酸	6			6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	0.5			6	6
	マロン酸		6																
(b')	ピロリット酸			6															
	グリシン															6			
(c)	リジン																6		
	硫酸ナトリウム	60	60	60	60	60	45	45	40	40	40	40	40	53	65.5	60	60	40	55.5
(d)	塩化ナトリウム	3	3	3	3	3	15	15.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	3	3	3	3	3	2.5
	ニオン性界面活性剤1						5	5											
	ニオン性界面活性剤2							5											
	炭酸ナトリウム																		
	アルカリプロテアーゼ						0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	3				20	
	セルラーゼ						0.5												3
	CMC						2	2	2	2	2	2	2						2
	活性白土								10	10	10	10	10						
	PEG13000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水分	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	酵素の含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0	0	0	0	0.34
	無機炭酸塩の含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	20	0
	(a)/(b) (質量比)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	3.3	3.3	4.2	4.2	4.2	25	25	2.5	50	-	-	4.2	4.2
	(d)/(a) (質量比)	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	20/80	20/80	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
	水希釈後のpH(300倍希釈)	4.8	5.2	4.5	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	5.0	4.5	4.9	4.9	4.8	7.2	7.3	7.4	10.5	4.2
	溶解性 (%)	98.4	98.1	97.9	97.5	97.3	98.1	98.1	98.1	98.5	95.1	98.1	98.2	98.3	97.2	92.4	92.1	98.1	97.2
	洗浄力 (%)	92.5	91.3	93.4	88.5	85.2	90.2	90.2	90.2	89.1	90.2	88.8	90.2	80.8	70.1	72.4	71.1	60.2	90.3
	快適さ(ポイント)	1.5	1.8	1.4	1.7	2.2	1.8	1.4	1.4	1.6	1.3	1.7	1.3	2.4	3.8	4.2	4.0	5.0	5.0
	食器のぬるつき(ポイント)	1.2	1.2	1.3	1.8	2.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.2	1.7	1.2	2.2	3.0	3.2	3.4	3.8	2.0

[0109]

[表2]

表2a

				実施例			比較例	
				1	1-1	1-2	A	B
粉末洗淨剤組成物	配合量（質量％）	(a)	AES-Na(1)	20	20	20	20	20
			AS-Na	5	5	5	5	5
		(b)	クエン酸	6	3	1	0.8	0.1
			(c)	硫酸ナトリウム	60	63	65	65.2
		塩化ナトリウム		3	3	3	3	3
		PEG13000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		水分	5	5	5	5	5	
		合計	100	100	100	100	100	
		酵素の含有量(質量％)	0	0	0	0	0	
		無機炭酸塩の含有量(質量％)	0	0	0	0	0	
		(a)/(b)（質量比）	4.2	8.3	25	31.3	250	
		(d)/(a)（質量比）	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	
		水希釈後のpH(300倍希釈)	4.8	5.8	6.3	6.8	7.2	
	溶解性（％）			98.4	98.9	98.4	98.1	98.0
	洗淨力（％）			92.5	96.3	88.5	80.1	77.4
快適さ（ポイント）			1.5	1.6	1.4	3.5	3.8	
食器のぬるつき（ポイント）			1.2	1.3	1.2	2.9	3.0	

表2b

				実施例			比較例	
				5	5-1	5-2	C	D
粉末洗淨剤組成物	配合量（質量％）	(a)	LAS-Na	20	20	20	20	20
			AS-Na	5	5	5	5	5
		(b)	クエン酸	6	3	1	0.8	0.1
			硫酸ナトリウム	60	63	65	65.2	65.9
		(c)	塩化ナトリウム	3	3	3	3	3
			PEG13000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		水分	5	5	5	5	5	
		合計	100	100	100	100	100	
		酵素の含有量（質量％）	0	0	0	0	0	
		無機炭酸塩の含有量（質量％）	0	0	0	0	0	
		(a)/(b)（質量比）	4.2	8.3	25	31.3	250	
		(d)/(a)（質量比）	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	
		水希釈後のpH(300倍希釈)	4.8	5.8	6.3	6.8	7.2	
	溶解性（％）			97.3	98.8	98.4	98.0	97.8
	洗淨力（％）			85.2	88.8	81.4	75.1	74.4
快適さ（ポイント）			2.2	2.2	2.1	3.8	4.1	
食器のぬるつき（ポイント）			2.0	2.0	2.1	3.3	3.5	

[0110]

[表3]

				実施例	比較例		
				5	E	F	
粉末洗淨剤組成物	配合量（質量％）	(a)	LAS-Na	20	25	20	
			AS-Na	5			
		(b)	クエン酸	6	6	6	
			(c)	硫酸ナトリウム	60	60	65
		塩化ナトリウム		3	3	3	
		PEG13000			0.5	0.5	0.5
		香料			0.5	0.5	0.5
		水分			5	5	5
	合計			100	100	100	
	酵素の含有量（質量％）			0	0	0	
	無機炭酸塩の含有量（質量％）			0	0	0	
	(a)/(b)（質量比）			4.2	4.2	4.2	
	(d)/(a)（質量比）			0/100	0/100	0/100	
	水希釈後のpH（300倍希釈）			4.8	4.8	4.8	
	溶解性（％）			97.3	95.2	96.4	
洗淨力（％）			85.2	71.2	61.1		
快適さ（ポイント）			2.2	4.2	3.9		
すすぎ性			1	6	5		
食器のぬるつき（ポイント）			2.0	4.6	4.2		

[0111]

[表4]

		実施例																											
		1	2	3	14	15	16	17	18	19	20	20	20	20	21	22	23	24	25	26	27	28							
(a)	AES-Na(1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20							
	AS-Na	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5							
	クエン酸	6																											
	マロン酸		6																										
	ピロリット酸			6																									
	マレイン酸				6																								
	フタル酸					6																							
	ギ酸						6																						
	シタリ酸							6																					
	プロピオン酸								6																				
(b)	乳酸																												
	酢酸																												
	リンゴ酸														6														
	酒石酸															6													
	コハク酸																6												
	グリコール酸																	6											
	安息香酸																		6										
	サリチル酸																			6									
	フタル酸																				6								
(c)	1,2,3-ベンゼントリカルボン酸																					6							
	硫酸ナトリウム	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60							
	塩化ナトリウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3							
	PEG13000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5							
	香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5							
	水分	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5							
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100							
酵素の含有量(質量%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
無機炭酸塩の含有量(質量%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
(a)/(b) (質量比)		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2							
(d)/(a) (質量比)		0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100							
水希釈後のpH(300倍希釈)		4.8	5.2	4.5	4.9	4.7	6.2	5.4	5.8	5.2	6.0	4.7	4.9	4.8	5.5	5.8	5.4	5.2	5.8	5.4	5.2	4.5							
溶解性 (%)		98.4	98.1	97.9	98.2	98.1	98.9	98.4	98.2	97.9	98.2	98.0	98.3	98.8	98.1	98.2	98.5	98.1	98.2	98.5	98.1	97.6							
洗浄力 (%)		92.5	91.3	93.4	92.1	92.3	90.4	91.1	90.3	91.9	90.0	92.1	92.1	92.5	91.4	91.0	91.8	91.8	91.0	91.8	91.8	93.1							
快適さ (ポイント)		1.5	1.8	1.4	1.5	1.5	2.5	2.2	2.4	2.0	2.7	1.8	1.9	1.5	2.1	2.7	2.1	2.1	2.7	2.1	1.9	1.2							
食器のぬるつき (ポイント)		1.2	1.2	1.3	1.2	1.7	2.5	1.9	2.3	2.0	2.3	1.6	1.4	1.4	2.4	2.5	2.0	2.5	2.0	1.5	1.4	1.4							

[0112] 表中、酵素の含有量は、酵素タンパク質としての含有量である。

請求の範囲

[請求項1]

(a) 成分：アニオン性界面活性剤 0.1質量%以上、50質量%以下、

(b) 成分：第一酸解離定数が1以上、5以下であり、最大酸解離定数が7以下であり、分子量が46以上、5,000以下であるカルボン酸 1質量%以上、15質量%以下、並びに

(c) 成分：無機硫酸塩及び無機ハロゲン化合物から選ばれる1種以上の化合物 30質量%以上、80質量%以下を含有する粉末洗浄剤組成物であって、

(a) 成分として、アルキル基の炭素数が10以上、16以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩及びアルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる1種以上と、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキル硫酸エステル塩とを含有し、

アルキル基の炭素数が10以上、16以下、エチレンオキシド平均付加モル数が1以上、3以下のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩を(a)_{AES}と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキルベンゼンスルホン酸塩を(a)_{LAS}と表示し、アルキル基の炭素数が10以上、16以下のアルキル硫酸エステル塩を(a)_{AS}と表示して、(a)_{AS}／[(a)_{AES}＋(a)_{LAS}]の質量比が0.05以上、0.9以下であり、

(a) 成分／(b) 成分の質量比が1以上、40以下であり、

20℃の水100gに対する溶解度が0.1g以上である無機炭酸塩の含有量が10質量%以下であり、

タンパク質含有量が1mg／酵素造粒物1g以上、300mg／酵素造粒物1g以下のプロテアーゼの造粒物及びタンパク質含有量が1mg／酵素造粒物1g以上、300mg／酵素造粒物1g以下のセル

ラーゼの造粒物の含有量が合計で4質量%以下であり、

該粉末洗浄剤組成物が20℃の水で300倍に希釈されたときのpHが2.5以上、6.5以下である、

粉末洗浄剤組成物。

[請求項2] 前記粉末洗浄剤組成物が、アルカリ度100mg/L、硬度10°DHの20℃の水で300倍に希釈されたときのpHが2.5以上、6.5以下である、請求項1記載の粉末洗浄剤組成物。

[請求項3] プロテアーゼ及びセルラーゼの含有量が合計で、タンパク質としての含有量で、0.2質量%以下である、請求項1または2記載の粉末洗浄剤組成物。

[請求項4] (b)成分が、20℃の水100gに対する溶解度が0.2g以上のカルボン酸である、請求項1～3の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[請求項5] (b)成分が、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、ギ酸、シュウ酸、プロピオン酸、乳酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸及びこれらの塩から選ばれるカルボン酸である、請求項1～4の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[請求項6] (d)成分としてノニオン性界面活性剤を0質量%以上、30質量%含有し、(d)成分/(a)成分の質量比が0/100以上、70/30以下である請求項1～5の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物。

[請求項7] 請求項1～6の何れかに記載の粉末洗浄剤組成物を用いる、衣料の手洗い洗濯方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D17/06(2006.01)i, C11D1/14(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i, C11D1/29(2006.01)i, C11D3/04(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i, C11D3/386(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)

C11D17/06, C11D1/14, C11D1/22, C11D1/29, C11D3/04, C11D3/20, C11D3/386

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2007-016116 A (Kao Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-522336 A (The Procter & Gamble Co.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text & US 2005/0187117 A1 & EP 1566431 A1 & WO 2005/083048 A1 & CA 2557194 A & KR 10-2007-0004644 A & CN 1922299 A & AR 47970 A & BR PI0507967 A & AU 2005217631 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2014 (13.11.14)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2014 (25.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-529250 A (The Procter & Gamble Co.), 26 August 2010 (26.08.2010), entire text & US 2008/0305982 A1 & EP 2157968 A1 & WO 2008/152543 A1 & AR 66862 A & CA 2683313 A & MX 2009012974 A & CN 101715338 A & ZA 200908584 A & RU 2009143983 A & EG 26652 A	1-7
A	JP 2013-519757 A (The Procter & Gamble Co.), 30 May 2013 (30.05.2013), entire text & US 2011/0212876 A1 & EP 2357220 A1 & WO 2011/100410 A2 & CA 2787825 A & MX 2012009344 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C11D17/06(2006.01)i, C11D1/14(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i, C11D1/29(2006.01)i,
C11D3/04(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i, C11D3/386(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. C11D17/06, C11D1/14, C11D1/22, C11D1/29, C11D3/04, C11D3/20, C11D3/386

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 2007-016116 A（花王株式会社）2007.01.25, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2007-522336 A（ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー）2007.08.09, 全文 & US 2005/0187117 A1 & EP 1566431 A1 & WO 2005/083048 A1 & CA 2557194 A & KR 10-2007-0004644 A & CN 1922299 A & AR 47970 A & BR PI0507967 A & AU 2005217631 A	1-7

☒ 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

1 3 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

古妻 泰一

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

4 V

3 4 0 8

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	JP 2010-529250 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2010.08.26, 全文 & US 2008/0305982 A1 & EP 2157968 A1 & WO 2008/152543 A1 & AR 66862 A & CA 2683313 A & MX 2009012974 A & CN 101715338 A & ZA 200908584 A & RU 2009143983 A & EG 26652 A	1-7
A	JP 2013-519757 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2013.05.30, 全文 & US 2011/0212876 A1 & EP 2357220 A1 & WO 2011/100410 A2 & CA 2787825 A & MX 2012009344 A	1-7