

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4618655号
(P4618655)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.

F 1

C 1 1 D 17/06 (2006. 01)
 C 1 1 D 3/04 (2006. 01)
 C 1 1 D 3/12 (2006. 01)
 C 1 1 D 3/37 (2006. 01)

C 1 1 D 17/06
 C 1 1 D 3/04
 C 1 1 D 3/12
 C 1 1 D 3/37

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-167034
 (22) 出願日 平成11年6月14日 (1999. 6. 14)
 (65) 公開番号 特開2000-352000 (P2000-352000A)
 (43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)
 審査請求日 平成18年5月11日 (2006. 5. 11)

(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1
 〇号
 (74) 代理人 100095832
 弁理士 細田 芳徳
 (72) 発明者 西條 宏之
 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
 (72) 発明者 西村 弘
 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】 洗剤組成物

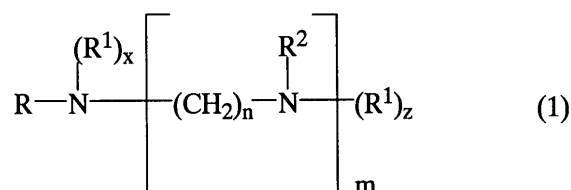
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

汚れ剥離剤、水不溶性無機物、水溶性ポリマー、及び水溶性塩類を含むスラリーを噴霧乾燥して得られるベース顆粒群100重量部に界面活性剤5～80重量部が担持されてなる構造を有し、平均粒径150～600μm、嵩密度500g/L以上であり、10における電気伝導度法による95%溶解時間が120秒以下の高嵩密度洗剤粒子群を70～99重量%含有してなる洗剤組成物であって、前記ベース顆粒群が、汚れ剥離剤0.08～22重量%、水不溶性無機物40～90重量%、水溶性ポリマー2～30重量%、及び水溶性塩類5～54重量%を含有してなり、該汚れ剥離剤が、下記(1)～(5)：

(1) 式(1)：

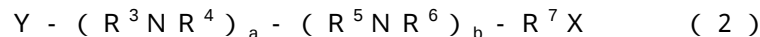
【化 1】



(式中、Rは炭素数10～22の炭化水素基、R¹は同一又は異種であってもよく、水素原子、-(CH₂CH₂O)_a-H、-(CH₂CH(CH₃)O)_b-H(a、bは1～20

の数である。)、 R^2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は $(R^1)_y$ であり、 x 、 y 及び z は各々1であり、 n は1～6の整数、 m は1～9の整数を示す)で表されるポリアミン、

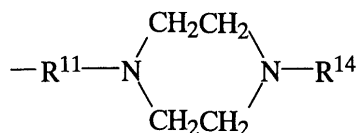
(2) 式(2)：



(式中、 a は1～10の整数、 b は0～20の整数、 X 及び Y はそれぞれ独立して水素原子、 $-N(R^8)(R^9)$ 又は水酸基、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、 R^3 、 R^5 及び R^7 はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキレン基、 R^4 及び R^6 は水素原子、 $-(R^{10}O)_pH$ 又は $-R^{11}N(R^{12})(R^{13})$ であり、 R^{10} は炭素数2又は3のアルキレン基、 p は1～20の整数、 R^{11} は炭素数1～6のアルキレン基、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立して水素原子、 $-CH_2CH_2NH_2$ 又は R^{12} と R^{13} は一緒になった環状構造：

10

【化2】



を形成する、 R^{14} は水素原子、 $-(R^{10}-O)H$ 、炭素数1～12のアルキル基を示す)で表されるポリアルキルイミン

20

(3) ポリオキシアリキレンテレフタレート、

(4) ポリアリキレンテレフタレート、及び

(5) これらの共重合体、

からなる群より選ばれる1種以上であり、該水溶性ポリマーが、カルボン酸系ポリマーである、洗剤組成物。

【請求項2】

ベース顆粒の構造が、水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類がベース顆粒の内部よりも表面近傍に多く偏在した構造である、請求項1記載の洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、洗剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

粒状洗剤組成物は、消費者の利便性より、高嵩密度化や低使用量化が強く指向されている。しかし、高嵩密度洗剤組成物は、該組成物を構成する洗剤粒子群の溶解速度が低くなる傾向があることが知られている。また、環境・エネルギー問題や経済性への対応から、洗濯水の低温化、運転時間の短縮化等の近年の洗濯機の傾向は、いずれも洗剤粒子群の溶解速度の遅延の要因となり、ひいては洗剤組成物の洗浄能力が著しく低下することから、洗剤粒子群の溶解速度の大幅な向上が切望されている。

40

一方、洗剤組成物において、汚れ剥離剤を使用することは、先行技術において記載されている。しかし、高嵩密度化や低使用量化により十分な汚れ剥離効果を達成することができなかった。

例えば、特開昭57-65799号公報及び特開昭61-83298号公報には、汚れ剥離剤を用いることが開示されているが、洗剤の溶解性が十分とはいえず、十分な汚れ剥離効果を達成することができなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、溶解性及び洗浄力に優れ、汚れ剥離効果の高い洗剤組成物を提供するこ

50

とにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、

界面活性剤と汚れ剥離剤を含有する高嵩密度洗剤粒子群であって、10における電気伝導度法による95%溶解時間が120秒以下の高嵩密度洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物に関する。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

界面活性剤と汚れ剥離剤とを含有する高嵩密度洗剤粒子群（以下、洗剤粒子群ともいう）の10における電気伝導度法による95%溶解時間は、洗浄能力の向上の観点から120秒以下、好ましくは100秒以下、より好ましくは90秒以下、特に好ましくは80秒以下である。なお、本発明において、「10における電気伝導度法による95%溶解時間」は、次のように定義される。

内径105mmの円柱状の1Lビーカーに10の蒸留水1Lを入れ、電気伝導度計（CM-60V、東亜電波工業製）をセットする。全長35mm、直径7.5mmの円柱状攪拌子を用いて550rpmにて攪拌を行う。10の試料1gを水の渦中心に投入する。この時点から0秒として、10秒間隔で電気伝導度を測定する。継続して2分以上測定値が上昇しなくなった値を100%溶解値とし、この値に至るまでに要する時間を95%溶解時間とする。なお、攪拌子は科学共栄社製、「型式SA-35」等が好適例である。

【 0 0 0 6 】

また、前記洗剤粒子群の嵩密度は好ましくは500g/L以上、より好ましくは500~1000g/L、さらに好ましくは600~1000g/L、特に好ましくは650~850g/Lである。嵩密度は、経済効率の観点から、500g/L以上が好ましく、溶解性の観点から1000g/L以下が好ましい。なお、粒子群の嵩密度はJIS K 3362により規定された方法で測定する。

【 0 0 0 7 】

高嵩密度洗剤粒子群の一つの態様として、平均粒径が150~500μm、好ましくは180~500μm、より好ましくは180~400μmであり、且つ710μm以上の粒径の粒子群及び125μm未満の粒径の粒子群の割合がそれぞれ高嵩密度洗剤粒子群全体の10重量%以下、好ましくは8重量%以下、より好ましくは5重量%以下の洗剤粒子群（洗剤粒子群I）が挙げられる。

【 0 0 0 8 】

ここで、洗剤粒子群Iのペースト化による溶解遅延の防止の観点から、該平均粒径は150μm以上であり、且つ125μm未満の粒径の粒子群の割合が10重量%以下であることが好ましい。また、洗剤粒子群I自身の溶解性の向上の観点から、該平均粒径は500μm以下であり、且つ710μm以上の粒子群の割合が10重量%以下であることが好ましい。なお、粒子群の平均粒径はメジアン径であり、JIS Z 8801の標準篩を用いて試料を5分間振動させた後、篩いの目開きのサイズによる重量分率から各粒径の粒子群の割合を測定する。

【 0 0 0 9 】

洗剤粒子群Iの組成中、界面活性剤は、好ましくは5~80重量%、より好ましくは10~60重量%、特に好ましくは15~40重量%である。汚れ剥離剤は好ましくは0.05~15重量%、より好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは0.3~5重量%である。水不溶性無機物は、好ましくは5~50重量%、より好ましくは10~45重量%、特に好ましくは15~40重量%である。水溶性成分の内、水溶性ポリマーは、好ましくは1~30重量%、より好ましくは1~20重量%、特に好ましくは1~15重量%である。また、水溶性塩類は、好ましくは2~40重量%、より好ましくは5~35重量%、特に好ましくは10~30重量%である。

【 0 0 1 0 】

かかる洗剤粒子群Ⅰは、例えば、水不溶性無機物の一部を除いた主成分を連続ニーダーを用いて捏和・混合し、得られた捏和物と残部の水不溶性無機物とを粉碎機に投入することにより得ることができる。そして、これを篩い分けすることによって所定の平均粒径分布を有する洗剤粒子群を得ることができる。なお、連続ニーダーとしては、栗本鉄工所製「KRC2型」、粉碎機としてはホソカワミクロン製「DKASO6型」等が好適例である。

【0011】

他の態様の高嵩密度洗剤粒子群として、汚れ剥離剤及び水不溶性無機物と、水溶性ポリマー及び水溶性塩類からなる群より選ばれる一種以上の水溶性成分とを含有してなるベース顆粒群に界面活性剤が担持されてなる高嵩密度洗剤粒子群（洗剤粒子群Ⅱ）が挙げられる。該洗剤粒子群Ⅱの平均粒径は、洗剤粒子群のペースト化による溶解遅延の防止、及び洗剤粒子群Ⅱ自身の溶解性の観点から、好ましくは150～600μm、より好ましくは150～500μm、特に好ましくは180～400μmである。

10

【0012】

ベース顆粒の組成中、汚れ剥離剤は好ましくは0.08～22重量%、より好ましくは0.1～15重量%、特に好ましくは0.3～8重量%、水不溶性無機物は好ましくは20～90重量%、より好ましくは30～75重量%、特に好ましくは40～70重量%である。水溶性成分の内、水溶性ポリマーは好ましくは2～30重量%、より好ましくは3～20重量%、特に好ましくは5～20重量%である。水溶性塩類は好ましくは5～77重量%、より好ましくは10～66重量%、特に好ましくは20～54重量%である。

20

【0013】

ベース顆粒の構造は、水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類がベース顆粒の内部よりも表面近傍に多く偏在した構造がより好ましい。このようなベース顆粒は、水中で表面近傍の水溶性成分が速やかに溶解して、それにより洗剤粒子群Ⅱ表面からの洗剤粒子群Ⅱの崩壊を促進するという溶解挙動を示す。そのために、かかるベース顆粒により高速溶解性が実現され、溶解性に優れた洗剤粒子群Ⅱを得ることができる。

特に、ベース顆粒群に陰イオン界面活性剤を配合担持させることにより、偏在性を維持しつつ多量の界面活性剤を配合することができる。

ベース顆粒における水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類の偏在性の確認は、例えば、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）や音響分光法（PAS）を併用する方法（FT-IR/PAS）を用いて行うことができる。これは、APPLIED SPECTROSCOPY vol.47、1311-1316(1993)に記載のとおり、ベース顆粒の表面から深さ方向における物質の分布状態を解析する方法である。

30

【0014】

ベース顆粒群に担持させる界面活性剤の量としては、洗浄力の点で、ベース顆粒群100重量部に対して5～80重量部が好ましく、5～60重量部がより好ましく、10～60重量部がさらに好ましく、20～60重量部が特に好ましい。

【0015】

このような洗剤粒子群Ⅱは、例えば、次のようにして調製することができる。

まず、ベース顆粒群を構成する成分を含有するスラリーを調製する。次いで、スラリーを噴霧乾燥に付してベース顆粒群を得る。噴霧乾燥により、ベース顆粒を構成する成分のうちの水溶性成分が水分の蒸発に伴ってベース顆粒表面に移動して、ベース顆粒は偏在性を示すことになる。

40

次いで、得られたベース顆粒群と界面活性剤とを、回分式や連続式の混合機に投入することによりベース顆粒群に界面活性剤を担持させることができる。

【0016】

また、洗剤粒子群ⅠおよびⅡの流動性及び非ケーキング性の観点から、洗剤粒子群ⅠおよびⅡと表面被覆剤とを混合して、さらに表面改質を行っても良い。

表面被覆剤としては、例えば、アルミノシリケート、ケイ酸カルシウム、二酸化ケイ素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性シリケート化合物等のシリ

50

ケート化合物、金属石鹸、粉末の界面活性剤等の微粉体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ソーダ、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の水溶性ポリマー、脂肪酸等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

次に、高嵩密度洗剤粒子群を構成する成分について述べる。

本発明において汚れ剥離剤とは、予めこの剤を用いて布等処理することにより、汚れと反発し、付着しにくくしたり、付着した汚れとともに布等から剥離し、洗浄効果を高めることのできる剤をいう。

【 0 0 1 8 】

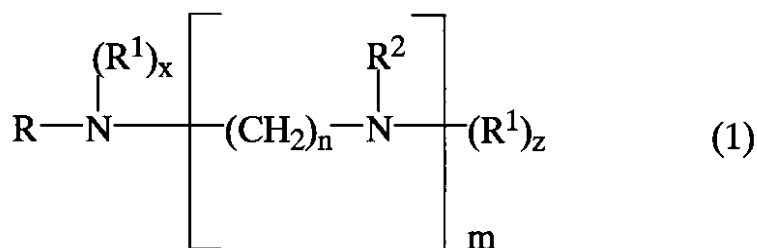
汚れ剥離剤としては、ポリアミン、ポリアルキルイミン誘導体、並びにポリオキシアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンテレフタレート及びこれらの共重合体から選ばれる1種以上が好適に用いられ、これらの中では、汚れ剥離効果、洗浄力の観点から、ポリアミン、ポリエチレンテレフタレート-ポリオキシエチレンテレフタレートが好ましい。

【 0 0 1 9 】

ポリアミンとしては、式(1)：

【 0 0 2 0 】

【化1】



【 0 0 2 1 】

(式中、Rは炭素数10～22の炭化水素基、R¹は同一又は異種であってもよく、水素原子、-(CH₂CH₂O)_a-H、-(CH₂CH(CH₃)O)_b-H(a、bは1～20の数である。)、R²は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は(R¹)_yHであり、x、y及びzはそれらの合計が2～25の範囲内となる整数、nは1～6の整数、mは1～9の整数を示す)

で表される化合物が好ましい。

【 0 0 2 2 】

式(1)において、Rは、タローアルキル基、ココナッツアルキル基、パーム核アルキル基、パームアルキル基、ラウリル基、パルミチル基、ステアリル基又はオレイル基が好ましい。R¹は、-(CH₂CH₂O)_a-Hが好ましい。R²は、炭素数1～4のアルキル基(特にメチル基、エチル基)、-(CH₂CH(CH₃)O)_b-Hが好適である(a、bは3～15の数である。)。nは、2～4が好ましく、2又は3がより好ましい。mは、1～3が好ましく、1又は2がより好ましい。x、y及びzについては各々1～4であり、その合計が3～12であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

ポリアルキルイミン誘導体としては、式(2)：

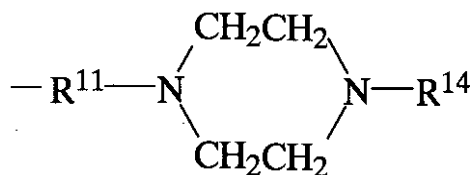


(式中、aは1～10の整数、bは0～20の整数、X及びYはそれぞれ独立して水素原子、-N(R⁸)(R⁹)又は水酸基、R⁸及びR⁹はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、R³、R⁵及びR⁷はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキレン基、R⁴及びR⁶は水素原子、-(R¹⁰O)_pH又は-R¹¹N(R¹²)(R¹³)であり、R¹⁰は炭素数2又は3のアルキレン基、pは1～20の整数、R¹¹は炭素数1～6のアルキレン基、R¹²及びR¹³はそれぞれ独立して水素原子、-CH₂CH₂NH₂又はR¹²と

R¹³は一緒になった環状構造：

【 0 0 2 4 】

【 化 2 】



10

【 0 0 2 5 】

を形成する、R¹⁴は水素原子、-(R¹⁰-O)H、炭素数1～12のアルキル基、R⁶は水素原子又は-R¹⁵NH₂、R¹⁵は炭素数2又は3のアルキレン基を示す)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 2 6 】

式(2)において、aは、1又は2が好ましい。bは、1～4が好ましい。、R³、R⁵及びR⁷は、各々1～3が好ましい。

【 0 0 2 7 】

ポリアルキルイミン誘導体の平均分子量は、好ましくは1,000未満、より好ましくは100～600、さらに好ましくは200～400である。

20

また、低分子量ポリエチレンイミンポリマーが好ましい。

【 0 0 2 8 】

ポリオキシアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンテレフタレート又はこれらの共重合体の重量平均分子量は、15000～50000が好ましく、19000～43000がより好ましく、19000～25000が更に好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート又はこれらの共重合体が好ましく、中でも共重合体が特に好ましい。この共重合体における、ポリオキシエチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートのモル比は1:3～1:6が好ましく、1:3～1:5がより好ましく、1:3～1:4が更に好ましい。

【 0 0 2 9 】

30

水不溶性無機物としては、一次粒子の平均粒径が0.1～20μmのものが好ましく、例えば、結晶性又は非晶質のアルミノシリケート、二酸化ケイ素、水和ケイ酸化合物、ゼオライト、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等が挙げられる。中でも金属イオン封鎖能及び界面活性剤の吸油能の点で結晶性アルミノシリケートが好ましい。

水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられる。中でも金属イオン封鎖能、固体汚れ・粒子汚れの分散能及び再汚染防止能の点で、分子量が数千～10万のカルボン酸系ポリマーが好ましい。特に、アクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩とポリアクリル酸塩が好ましい。

水溶性塩類としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硫酸水素塩、塩酸塩、リン酸塩等の水溶性無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩等の水溶性有機酸塩が挙げられる。該水溶性塩類を配合することは、該水溶性塩類と水との反応で生じた水和熱、溶解熱により、洗剤粒子から発生する気泡を熱膨張させ、それにより粒子の崩壊性を促進できる点でより好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン界面活性剤から選ばれる1種以上である。

陰イオン界面活性剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルコールのエトキシ化物の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、α-スルホ脂肪酸塩若しくはそのエステル塩、又は脂肪酸塩が挙げられる。特に、アルキル鎖の炭素数が10～18の、より好ましくは12～1

50

4の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数が10～20の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が好ましい。また、対イオンとしては、洗浄力向上の点で、アルカリ金属イオンが好適である。特に、溶解速度向上の観点から、カリウムイオンが好ましく、全対イオン中カリウムイオンは5重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、40重量%以上が特に好ましい。

【0031】

非イオン界面活性剤としては、高級アルコールのエチレンオキシド（以下、EOという）付加物、若しくはEO/プロピレンオキシド付加物、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルポリグリコシド等が挙げられる。特に炭素数が10～16のアルコールのEO1～10

10

モル付加物が皮脂汚れの除去、耐硬水性、生分解性の点、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩との相性の点で好ましい。

陽イオン界面活性剤として、長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩等が、両性界面活性剤として、カルボベタイン型、スルホベタイン型活性剤等が挙げられる。

【0032】

高嵩密度洗剤粒子群には、漂白剤（過炭酸塩、過ホウ酸塩、漂白活性化剤等）、酵素、再汚染防止剤（カルボキシメチルセルロース等）、柔軟化剤、還元剤（亜硫酸塩等）、蛍光染料、抑泡剤（シリコーン等）、香料等を適宜含有させることができる。

また、高嵩密度洗剤粒子群の水分量は、該洗剤粒子群中20重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。

該洗剤粒子群の含有量は、洗剤組成物中に60～100重量%が好ましく、70～100重量%がより好ましく、70～99重量%がさらに好ましい。

20

【0033】

酵素としては、プロテアーゼ、アミラーゼ、ペクチナーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等が挙げられ、特にプロテアーゼとセルラーゼの組合せが好ましい。

【0034】

本発明において規定される程度にまで溶解性の高い、界面活性剤と汚れ剥離剤とを含有する高嵩密度洗剤粒子群は従来より知られておらず、当然のことながらかかる洗剤粒子群を得る方法も知られていなかった。しかしながら、本明細書に記載のように、得られた洗剤粒子群を所定の程度に篩い分けする方法や、特定の成分の存在するスラリーを噴霧乾燥する方法といった方法で溶解性の高い洗剤粒子群を得ることができる。そのために、従来にはないアプローチから汚れ剥離剤の作用を十分に発揮させることができ、洗浄力の向上効果が奏される。

30

【0035】

本発明の洗剤組成物は、溶解性及び洗浄力に優れ、汚れ剥離効果の高いものであり、低撹拌力でのおしゃれ着洗い、中低浴比（浴比＝洗浄水量（L）/洗濯物（kg））中での省エネ洗いや、特に低水温での洗濯、さらに手洗い、漬けおき洗い等に好適に使用することができる。

【0036】

【実施例】

合成例1＜ポリアミン＞

40

1L容のフラスコにパーム核油由来のアルキル組成を持つ1級アミン（ $R-NH_2$ ；分子量200.95）200gを入れ、70℃まで昇温した。滴下ポートよりアクリロニトリル（分子量53.1）52.8gを約1時間かけて滴下した。その後、70℃で1時間熟成させ、冷却した。次に0.5L容のステンレス製オートクレーブに反応終了物全量、ラネーニッケル2g、水10gを入れ、密封後、オートクレーブ中の酸素を水素に置換し、20kg/cm²まで水素で圧力をかけて120℃まで昇温した。水素圧を20kg/cm²に保ちながら約4時間反応を行い冷却した。その後、反応終了物を蒸留してポリアミン前駆体（式： $R-NH-C_3H_6-NH_2$ ）を得た。収率89%、純度94.7%（ガスクロマトグラフィー、面積%）であった。

次いで、1L容のステンレス製オートクレーブに該ポリアミン前駆体を100g入れ、密

50

封後、オートクレーブ中の酸素を窒素により置換し、105℃まで昇温した。その後、エチレンオキシド76.7gを約1時間かけて圧入し、その後2時間105℃で熟成した。冷却後、pH10のアルカリ水溶液とヘキサンにより抽出し、ヘキサン相よりヘキサンを留去し目的とするポリアミン〔式： $R-N(C_2H_4OH)-C_3H_6-N(C_2H_4OH)_2$ 〕を得た。収率71%、純度89.2%（高速液体クロマトグラフィーにより測定）であった。

【0037】

合成例2<ポリエチレンテレフタレート-ポリオキシエチレンテレフタレート>平均分子量2200のポリエチレンテレフタレートとポリオキシエチレンテレフタレートとのモル比が3:1になるようにポリエチレンテレフタレート-ポリオキシエチレンテレフタレートを合成した。

10

【0038】

合成例3<ポリアルキルイミン誘導体>

2L容のフラスコに硫酸ジエチル21.4g(0.139モル)と2-オキサゾリン98.8g(1.39モル)を脱水した酢酸エチル700gに溶解し、窒素雰囲気下5時間加熱環流した。次にパーム核油由来のアルキル組成を持つ1級アミン($R-NH_2$)の50%酢酸エチル溶液を444g(1.11モル)加え、10時間加熱環流した後、反応混合物中の酢酸エチルを減圧留去した。次に得られた化合物400gを10%水酸化ナトリウム水溶液4Lに溶解させ、加熱混合しながら98℃で3時間反応させた。冷却後、ヘキサンにより抽出し、ヘキサン層を濃縮し、その後、未反応の1級アミンを減圧留去して、ポリアルキルイミン誘導体〔 $R-NH-(C_2H_4NH)_n-H$ 〕を得た。平均重合度9.5モル、収率78%であった。

20

【0039】

実施例1〔洗剤組成物の製造方法〕

攪拌翼を有した1m³の混合槽に水528kgを加え、水温が55℃に達した後に、40重量%のアクリル酸-マレイン酸コポリマー水溶液60kgを添加した。これを15分間攪拌した後に、ポリアミン36kg、炭酸ナトリウム120kg、硫酸ナトリウム108kg、亜硫酸ナトリウム9kg、蛍光染料3kgを添加した。更に15分間攪拌した後に、ゼオライト264kgを添加した。30分間攪拌してスラリーを得た。スラリーの最終温度は60℃であった。

30

このスラリーを噴霧乾燥塔に供給し、噴霧圧力25kg/cm²で塔頂より噴霧を行うことによりベース顆粒群を調製した。また、ベース顆粒の構造の偏在性を確認したところ、水溶性ポリマー及び水溶性塩類は、ベース顆粒表面に多く存在し、偏在していた。また、得られたベース顆粒の組成は次のとおりである。アクリル酸-マレイン酸コポリマー4重量%、合成例1のポリアミン6重量%、炭酸ナトリウム20重量%、硫酸ナトリウム18重量%、亜硫酸ナトリウム1.5重量%、蛍光染料0.5重量%、ゼオライト44重量%、水6重量%。

【0040】

尚、アクリル酸-マレイン酸コポリマーはナトリウム塩(70モル%中和)であり、モノマー比はアクリル酸/マレイン酸=3/7(モル比)であった。蛍光染料としては「チノパールCBS-X」(チバガイギー社製)を用いた。ゼオライトとしては4A型ゼオライト(東ソー(株)製、平均粒径3μm)を用いた。

40

【0041】

次いで、ベース顆粒群に界面活性剤等を添加することにより洗剤粒子群を得た。即ち、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤酸前駆体、ポリエチレングリコール、及びアルカリ水溶液を加熱混合して70℃の活性剤混合液を得た。組成は以下のとおりである。ベース顆粒群100重量部、非イオン界面活性剤22重量部、陰イオン界面活性剤22重量部、ポリエチレングリコール2重量部、水5重量部。

【0042】

次に、レディゲミキサー(松阪技研(株)製、容量20L、ジャケット付き)に上記ベー

50

ス顆粒群 100 重量部を投入し、主軸 (150 rpm) の攪拌を開始した。そこに、上記活性剤混合液を 3 分間で投入し、その後 5 分間攪拌を行い、洗剤粒子群を得た。更に、このミキサーに結晶性シリケート 8 重量部と非晶質アルミノシリケート 6 重量部とを投入し、洗剤粒子群の表面被覆を行った。

なお、非イオン界面活性剤は、炭素数 12 ~ 16、平均 EO 付加モル数 7.0 のポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いた。陰イオン界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた。ポリエチレングリコールは平均分子量 8500 のものを用いた。結晶性シリケートは粉末「SKS-6」(クラリアントトクヤマ(株)製を破碎、平均粒径 50 μm) を用いた。非晶質アルミノシリケートは、 $Al_2O_3 = 29.6$ 重量%、 $SiO_2 = 52.4$ 重量%、 $Na_2O = 18.0$ 重量% ($1.0 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.1 SiO_2$) の組成のもの(原子吸光分析及びプラズマ発光分析による)を用いた。また、その吸油能は 285 mL / 100 g、含水分量は 11.2 重量%であった。

【0043】

次いで、目開き 1000 μm の篩を用いて洗剤粒子群を分級し、1000 μm 未満の粒径の高嵩密度洗剤粒子群を得た。

得られた洗剤粒子群 100 重量部に酵素 1.5 重量部と香料 0.5 重量部を混合して洗剤組成物を得た。なお、酵素はセルラーゼ K (特開昭 63-264699 号公報記載)、リポラーゼ 100 T (ノボ社製) を 3 : 1 の重量比で混合したものを用いた。

【0044】

実施例 2〔洗剤組成物の製造方法〕

以下の方法で表 1 の配合例の洗剤粒子群を製造した。

ゼオライトの一部 (17 重量% 分)、酵素、香料、結晶性シリケート及び非晶質アルミノシリケート以外の成分で含水率 50 % の水性スラリーを調整し、噴霧乾燥を行う。次いでスクリー押し出し造粒機により造粒し、洗剤粒子群を得る。洗剤粒子群を分級器で 710 μm 以上を分級し、ゼオライトの一部 (3 重量% 分) と共に粉碎機で粉碎し、分級器で分級した 710 μm 未満の洗剤粒子群と混合した。次いで、造粒・粉碎粒子をロータリーキルンに入れ、ゼオライトの一部 (3 重量% 分)、酵素、結晶性シリケートをブレンドし、同時に香料をスプレーし、洗剤組成物を得た。なお、ポリエチレンテレフタレート - ポリオキシエチレンテレフタレートは、合成例 2 で得られたものを使用した。

【0045】

実施例 3

実施例 2 においてポリエチレンテレフタレート - ポリオキシエチレンテレフタレートを合成例 3 のポリアルキルイミン誘導体に代える以外は同様にして洗剤組成物 3 を得た。

【0046】

比較例 1

ポリエチレンテレフタレート - ポリオキシエチレンテレフタレートのかわりに芒硝を使用する以外は、実施例 2 と同様にして、洗剤組成物を得た。

【0047】

比較例 2

実施例 2 と同じ組成で、分級及び粉碎条件を変えて (分級器で 2000 μm 以上の洗剤粒子を分級し、実施例 2 とは条件を変えて粉碎した)、洗剤組成物を得た。

【0048】

【表 1】

10

20

30

40

配合組成	実施例 2 重量%	実施例 3 重量%	比較例 1 重量%
炭素数 12～13 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	14.0	14.0	14.0
炭素数 16～18 の α -オレフィンスルホン酸カリウム	10.0	10.0	10.0
炭素数 12～16、平均 EO 付加モル数 6.0 の ポリオキシエチレンアルキルエーテル	4.0	4.0	4.0
牛脂脂肪酸ナトリウム	3.0	3.0	3.0
ポリエチレンテレフタレート-ポリオキシエチレンテレフタレート (合成例 2)	4.0	—	—
ポリアルキルイミン誘導体 (合成例 3)	—	4.0	—
4A 型ゼオライト	21.0	21.0	21.0
ソーダ灰	14.0	14.0	14.0
1 号ケイ酸ナトリウム (東ソー (株) 製)	5.0	5.0	5.0
粉末 S K S-6 (ヘキストトクヤマ (株) 製) (実施例 1 と同じ)	8.0	8.0	8.0
非晶質アルミノシリケート (実施例 1 と同じ)	2.0	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	1.0	1.0	1.0
芒硝	4.0	4.0	8.0
アクリル酸-マレイン酸共重合体 (ナトリウム塩、70 モル% 中 和、アクリル酸/マレイン酸=3/7 (モル比))	2.0	2.0	2.0
蛍光染料 (チノパール CBS-X (チバガイギー社製)/チノ パール AMS-GX (チバガイギー社製)=1/1 の重量比)	0.3	0.3	0.3
酵素 (セルラーゼ K (特開昭 63-264699 号公報記載)、 リポラーゼ 100 T (ノボ社製) を 3:1 の重量比で混合)	1.5	1.5	1.5
香料	0.5	0.5	0.5
水分 (乾燥減量)	5.7	5.7	5.7

10

【0049】

実施例 1～3 及び比較例 1、2 で得られた洗剤組成物の物性値、95% 溶解時間及び汚れ剥離効果を表 2 に示す。また、これらの洗剤組成物の汚れ剥離効果について以下の方法に基づいて評価した。

20

【0050】

< 汚れ剥離効果評価 >

(1) 汚染布の作成

10×10cm の混紡布 [ポリエステル/木綿 = 50/50 (重量比)] 5 枚を、ターゲットメーターにて 10 の 4 ° D H 硬水 1 L で 0.6 g の洗剤を投入してから 10 分間 100 rpm で攪拌洗浄する。次に遠心脱水機にかけ充分水分を除去した後、ターゲットメーターにて 10 の 4 ° D H 硬水 1 L で 10 分間 100 rpm で攪拌濯ぎを行う。本濯ぎ処理を 2 回繰り返す。次に遠心脱水機にかけ充分水分を除去した後、25、50% R H の室内で 1 時間以上乾燥させる。

30

本洗浄濯ぎ処理を 3 回繰り返し行った。

次に綿実油 60 重量%、コレステロール 10 重量%、オレイン酸 10 重量%、パルミチン酸 10 重量%、及び固体パラフィン 10 重量% からなるモデル皮脂汚れを、混紡布 1 枚につき 2 g を均一に塗布して皮脂汚れ汚染布を作成した。

【0051】

(2) 洗浄評価方法

上記の方法により調整した混紡布 5 枚を、ターゲットメーターにて 10 の 4 ° D H 硬水 1 L で 0.6 g の洗剤を投入してから 10 分間 100 rpm で攪拌洗浄した。次に遠心脱水機にかけ充分水分を除去した後、ターゲットメーターにて 10 の 4 ° D H 硬水 1 L で 10 分間 100 rpm で攪拌濯ぎを行った。本濯ぎ処理を 2 回繰り返す。次に遠心脱水機にかけ充分水分を除去した後、アイロンプレス処理を行った。

40

次に洗浄処理前の混紡原布、繰り返し洗浄後に調整した汚染布、及び最終洗浄後の汚染布の 460 nm における反射率を自記色彩計 (島津製作所製) にて測定し、次式から洗浄率 (%) を算出した。5 枚の混紡布の洗浄率の平均値を表 2 に示す。

【0052】

洗浄率 (%) = [(最終洗浄後の反射率 - 汚染布調整後の反射率) / (原布の反射率 - 汚染布調整後の反射率)] × 100

【0053】

【表 2】

50

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
高密度 (g/L) 平均粒径 (μm)	778 397	745 341	731 396	756 318	766 608
2000 μm < (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1410 ~ 2000 μm	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
1000 ~ 1410 μm	0.0	0.0	0.0	0.0	11.5
710 ~ 1000 μm	1.7	4.0	4.7	2.5	25.1
500 ~ 710 μm	22.4	21.8	26.7	12.5	28.5
355 ~ 500 μm	38.3	21.7	27.4	26.1	14.9
250 ~ 355 μm	22.1	21.8	18.6	28.5	8.7
180 ~ 250 μm	10.4	16.4	12.7	15.9	4.8
125 ~ 180 μm	4.8	11.1	6.1	9.7	3.0
125 μm >	0.3	3.2	3.8	4.8	2.7
95%溶解時間 (秒)	65	75	72	70	141
洗浄率 (%)	56.9	55.2	55.7	50.1	48.7

10

【0054】

表2の結果より、実施例1、2で得られた洗剤組成物は、95%溶解時間が短く、また比較例1、2で得られた洗剤組成物と比べ、洗浄率が高く、汚れ剥離効果が高いものであることがわかる。

20

【0055】

【発明の効果】

本発明により、溶解性及び洗浄力に優れ、汚れ剥離効果の高い洗剤組成物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 中根 知大

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 3 5 9 9 8 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 6 5 7 9 9 (J P , A)
米国特許第 0 3 9 6 2 1 5 2 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C11D 1/00-19/00