

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6162791号
(P6162791)

(45) 発行日 平成29年7月12日 (2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日 (2017.6.23)

(51) Int.Cl.	F I
C 1 1 D 3/33 (2006.01)	C 1 1 D 3/33
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37
C 1 1 D 17/06 (2006.01)	C 1 1 D 17/06
A 4 7 L 15/42 (2006.01)	A 4 7 L 15/42 Z

請求項の数 14 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2015-507490 (P2015-507490)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成25年4月22日 (2013.4.22)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(65) 公表番号	特表2015-519428 (P2015-519428A)		ア
(43) 公表日	平成27年7月9日 (2015.7.9)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/058311		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02013/160259		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		
審査請求日	平成28年4月20日 (2016.4.20)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	12165550.0		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成24年4月25日 (2012.4.25)	(72) 発明者	ヒュッファー, シュテファン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ、67063 ルートヴィヒスハーフェン、パウエルンヴィーゼンシュトラーセ 19
(31) 優先権主張番号	12168038.3		
(32) 優先日	平成24年5月15日 (2012.5.15)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配合物、食器洗い組成物としてのそれらの使用又は食器洗い組成物を製造するためのそれらの使用、及びそれらの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) メチルグリシン二酢酸 (MGDA)、イミノジコハク酸 (IDA) 及びグルタミン酸二酢酸 (GLDA)、並びにこれらの塩から選択される、合計で 1 から 50 質量%の範囲の少なくとも 1 種のアミノカルボキシレート、

(B) 合計で 0.001 から 5 質量%の範囲の、

少なくとも 1 種のカルボン酸若しくは少なくとも 1 種のカルボン酸誘導体、又は少なくとも 1 種の炭酸誘導体により共有結合で修飾された少なくとも 1 種のアルキレンイミンポリマー (但し、アルキレンイミンポリマーの第 1 級及び第 2 級アミノ基の窒素原子の多くても 75 mol % までがカルボン酸若しくはカルボン酸誘導体又は炭酸誘導体と反応している)、或いはシアン化水素酸及びホルムアルデヒドにより共有結合で修飾された少なくとも 1 種のアルキレンイミンポリマー、を含む配合物。

【請求項 2】

リン酸塩及びポリリン酸塩を含まない、請求項 1 に記載の配合物。

【請求項 3】

共有結合で修飾されたアルキレンイミンポリマー (B) が、

(B1) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ - カルボン酸と反応したアルキレンイミンポリマー、又は

(B2) エチレン性 2 重結合をもたない少なくとも 1 種の $C_5 \sim C_{12}$ - カルボン酸と反応したアルキレンイミンポリマー、

(B 3) 少なくとも 1 種の炭酸エステルと反応したアルキレンイミンポリマー、及び
(B 4) シアン化水素酸及びホルムアルデヒドと反応したアルキレンイミンポリマー、
から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の配合物。

【請求項 4】

当該配合物の固形分含量に対して、0.05 ppm 未満の重金属含有量を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の配合物。

【請求項 5】

アルキレンイミンポリマー (B) が、アルキレンイミンポリマーの第 1 級及び第 2 級アミノ基の窒素原子の、合計で 5 から 60 mol % が、カルボン酸又はカルボン酸誘導体と反応したものから選択される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の配合物。

10

【請求項 6】

室温で固体である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の配合物。

【請求項 7】

0.1 から 10 質量 % の範囲の水を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の配合物。

【請求項 8】

共有結合で修飾されたアルキレンイミンポリマー (B) が、少なくとも 5 meq / g のカチオン電荷密度を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の配合物。

【請求項 9】

陶器及び台所用品を洗浄するための、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の配合物の使用であって、洗浄が 1 から 30 ° ドイツ硬度の硬度を有する水により行われることを特徴とする使用。

20

【請求項 10】

装飾されているか又は無装飾であり得る、ガラスからなる少なくとも 1 つの表面を有する対象物を洗浄するための、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の配合物の使用。

【請求項 11】

洗浄が食器洗い機を用いる洗浄である、請求項 9 又は 10 に記載の使用。

【請求項 12】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの配合物が、飲用グラス、ガラスの花瓶及び料理用のガラス容器を洗浄するために使用される、請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の使用。

30

【請求項 13】

(A) メチルグリシン二酢酸 (M G D A)、イミノジコハク酸 (I D A) 及びグルタミン酸二酢酸 (G L D A)、並びにこれらの塩から選択される、アミノカルボキシレート、及び

(B) 少なくとも 1 種のカルボン酸若しくは少なくとも 1 種のカルボン酸誘導体、又は少なくとも 1 種の炭酸誘導体により共有結合で修飾された少なくとも 1 種のアルキレンイミンポリマー (但し、アルキレンイミンポリマーの第 1 級及び第 2 級アミノ基の窒素原子の多くても 75 mol % までがカルボン酸若しくはカルボン酸誘導体又は炭酸誘導体と反応している)、或いはシアン化水素酸及びホルムアルデヒドにより共有結合で修飾された少なくとも 1 種のアルキレンイミンポリマー、

40

並びに任意選択で、さらなる成分を、水の存在下に相互に 1 つ又は複数の工程で混合し、次いで、水を完全に、又は部分的に除去する、
ことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の配合物の製造方法。

【請求項 14】

水を、噴霧乾燥又は噴霧造粒によって除去する、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

50

(A) メチルグリシン二酢酸 (MGDA)、イミノジコハク酸 (IDA) 及びグルタミン酸二酢酸 (GLDA)、並びにこれらの塩から選択される、少なくとも 1 種のアミノカルボキシレート、

(B) 少なくとも 1 種のカルボン酸、若しくは少なくとも 1 種のカルボン酸誘導体、又は少なくとも 1 種の炭酸誘導体により共有結合で修飾された少なくとも 1 種のアルキレンイミンポリマー (但し、アルキレンイミンポリマーの第 1 級及び第 2 級アミノ基の窒素原子の多くても 75 mol % までがカルボン酸若しくはカルボン酸誘導体又は炭酸誘導体と反応している)、を含む配合物に関する。

【0002】

10

さらに、本発明は、本発明による配合物の製造方法、及び、食器洗い組成物、特に機械食器洗いのための食器洗い組成物としての、又はこれらを製造するために、配合物を使用する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

食器洗い組成物は、多くの必要条件を満たさなければならない。こうして、それらは、食器を根本的に清浄化しなければならず、それらは、有害な又は潜在的に有害な物質を、排水中に含ませるべきでなく、それらは、食器からの水の脱離 (run-off) 及び乾燥を可能にするべきであり、また、それらは、食器洗い機の運転中に、問題を引き起こすべきではない。最後に、それらは、清浄化されようとする製品に、審美的に望ましくない結果を引き起こすべきではない。これに関連して、特に、ガラスの腐食が挙げられるべきである。

20

【0004】

ガラスの腐食は、機械的作用、例えば、ガラスが互いに擦れ合うこと、又はガラスと食器洗い機のパーツとの機械的接触の結果として生じるだけでなく、化学的作用によって主に引き起こされる。例えば、特定のイオンは、繰り返される機械洗浄を通じて、ガラスから溶出し得るが、これは、光学的な、従って審美的な性質を悪化させるように変える。

【0005】

ガラスの腐食の事象において、いくつかの効果が観察される。第 1 に、顕微鏡的に微細なクラックの生成が観察でき、これは、線の形で、それと分かるようになる。第 2 に、多くの場合、全体の曇り、例えば粗面化が観察でき、これは、ガラスを魅力のないものに見えるようにする。このタイプの効果は、また、総じて、虹色の変色、隆起部の生成、さらにシート状及び環状の曇りに小分割される。

30

【0006】

エチレン性不飽和カルボン酸と、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸のエステルとの特定のコポリマーが、食器洗い組成物に使用され得ることが、WO 2002/64719 から知られている。

【0007】

WO 2006/108857 は、洗剤への添加剤として、アルコキシル化ポリエチレンイミンを開示する。例として、ゼオライト、又は錯化剤として、EDTA 若しくはトリエチレンジアミン五酢酸のようなポリアミノカルボキシレートを含む洗剤が開示されている。

40

【0008】

WO 01/96516 は、堅い表面を清浄化するための、アルコキシル化ポリエチレンイミンを含む配合物を提案する。すすぎ洗いのために精製水が用いられる。

【0009】

WO 2010/020765 は、ポリエチレンイミンを含む食器洗い組成物を開示する。このタイプの食器洗い組成物は、リン酸塩を含むことも、リン酸塩を含まないこともある。それらは、ガラスの腐食の防止が良好であるとされる。亜鉛 - 及びビスマス - 含有食器洗い組成物は、推奨されていない。しかし、多くの場合、ガラスの腐食、特に、線状

50

腐食及び曇りは、適切には、進行を妨げられない、又は防止されない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】WO 2002/64719

【特許文献2】WO 2006/108857

【特許文献3】WO 01/96516

【特許文献4】WO 2010/020765

【特許文献5】EP - A 0 851 023

【特許文献6】DE - A 198 19 187

10

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Horn、Prog. Colloid & Polym. Sci. 1978、65、251

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

こうして、食器洗い組成物として、又は食器洗い組成物を製造するために適切であり、また、先行技術から知られる不都合を避け、ガラスの腐食を防ぐ、又は少なくとも、それを、特によく減らす配合物を提供することが目的であった。さらに、食器洗い組成物として、又は食器洗い組成物を製造するために適切であり、また、先行技術から知られる不都合を避ける配合物の製造方法を提供することも目的であった。配合物を使用する方法を提供することもまた目的であった。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

それに応じて、初めに明示された配合物（また、本発明による配合物とも略記される）が見出された。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明による配合物は、

30

（A）メチルグリシン二酢酸（MGDA）、イミノジコハク酸（IDA）及びグルタミン酸二酢酸（GLDA）、並びにこれらの塩から選択される、少なくとも1種のアミノカルボキシレート（本発明に関連する範囲内で、また、アミノカルボキシレート（A）、でなければ化合物（A）と略記される）、を含む。

【0015】

化合物（A）は、好ましくは、遊離酸として、特に好ましくは部分的に又は完全に中和された形で、すなわち塩として、選択される。適切な対イオンは、例えば、無機カチオン、例えば、アンモニウム、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、好ましくは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、又は有機カチオン、好ましくは、1つ又は複数の有機基により置換されたアンモニウム、特に、トリエタノールアンモニウム、N,N-ジエタノールアンモニウム、N-モノ-C₁~C₄-アルキルジエタノールアンモニウム、例えば、N-メチルジエタノールアンモニウム若しくはN-n-ブチルジエタノールアンモニウム、及びN,N-ジ-C₁~C₄-アルキルエタノールアンモニウムである。

40

【0016】

特に非常に好ましい化合物（A）は、アルカリ金属塩、特に、メチルグリシン二酢酸（MGDA）、イミノコハク酸（IDA）及びグルタミン酸二酢酸（GLDA）のナトリウム塩である。

【0017】

特に非常に好ましくは、メチルグリシン二酢酸（MGDA）、イミノコハク酸（IDA

50

）又はグルタミン酸二酢酸（GLDA）は、完全に中和されている。

【0018】

さらに、本発明による配合物は、

（B）少なくとも1種のカルボン酸、又は少なくとも1種のカルボン酸誘導体、又は少なくとも1種の炭酸誘導体により共有結合で修飾された少なくとも1種のアルキレンイミンポリマー（また、短く、修飾ポリアルキレンイミン（B）とも呼ばれる）であって、アルキレンイミンポリマーの第1級及び第2級アミノ基の窒素原子の多くても75mol%までが、カルボン酸又はカルボン酸誘導体若しくは炭酸誘導体と反応した上記アルキレンイミンポリマー、

を含む。

10

【0019】

本発明に関連する範囲内で、アルキレンイミンポリマーは、1種又は複数の環状イミンの単独 - 又は共重合によって、或いは（コ）ポリマーに少なくとも1種の環状イミンをグラフトすることによって得られるポリマー材料を意味すると理解されるべきである。例は、ポリアルキレンポリアミン、及びエチレンイミンをグラフトしたポリイミドアミンである。

【0020】

本発明に関連する範囲内で、ポリアルキレンポリアミンは、好ましくは、1分子当たり少なくとも6個の窒素原子及び少なくとも5つの $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン単位、好ましくは $C_2 \sim C_3$ -アルキレン単位を含むポリマー、例えば、ペンタエチレンヘキサミン、特に、ポリエチレンイミンを意味すると理解されている。

20

【0021】

ポリアルキレンポリアミン、特にポリエチレンイミンは、例えば、少なくとも300g/molの平均分子量（ M_w ）を有し得る；好ましくは、アルキレンイミンポリマーの平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定して、500から1,000,000g/mol、特に好ましくは、800から25,000g/molの範囲にある。

【0022】

ポリアルキレンポリアミンは、アルキレンイミンポリマーとして、部分的に第4級化された（アルキル化された）形に共有結合で修飾されていてもよい。適切な第4級化剤（アルキル化剤）は、例えば、ハロゲン化アルキル、特に、塩化 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、塩化n-ブチル、塩化tert-ブチル、塩化n-ヘキシル、さらには、エピクロロヒドリン、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル及び塩化ベンジルである。アルキレンイミンポリマーとして、第4級化（アルキル化）されるポリアルキレンポリアミンが、共有結合で修飾される場合、第4級化（アルキル化）の度合いは、アルキレンイミンポリマーにおける第4級化可能な（アルキル化可能な）N原子に対して、好ましくは1から25、特に好ましくは20mol%までである。

30

【0023】

さらに、ポリアルキレンポリアミン、特にポリエチレンイミンは、アルキレンイミンポリマーとして、 $C_2 \sim C_{22}$ -エポキシドで部分的にアルコキシル化された形に、共有結合で修飾され得る。適切な $C_2 \sim C_{22}$ -エポキシドの例は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、n-ヘキシレンオキシド、スチレンオキシドである。アルキレンイミンポリマーとして、 $C_2 \sim C_{22}$ -エポキシドで部分的にアルコキシル化されるポリアルキレンポリアミンが、共有結合で修飾される場合、アルコキシル化の度合いは、アルキレンイミンポリマーにおけるアルコキシル化可能なN原子に対して、好ましくは1から25、特に好ましくは20mol%までである。

40

【0024】

さらに、エチレンイミンがグラフトされたポリアミドアミンは、アルキレンイミンポリマーとして適切である。適切なポリアミドアミンは、例えば、 $C_4 \sim C_{10}$ -ジカルボン

50

酸と、分子内に3から10個の塩基性窒素原子を好ましくは含むポリアルキレンポリアミンとを反応させることによって得ることができる。適切なジカルボン酸、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、スベリン酸、セバシン酸又はテレフタル酸である。前記ジカルボン酸の混合物、例えば、アジピン酸とグルタル酸の混合物、又はマレイン酸とアジピン酸の混合物を用いることもまた可能である。ポリアミドアミンを製造するためには、アジピン酸を用いることが好ましい。前記ジカルボン酸と縮合させられた適切なポリアルキレンポリアミンは、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、ジヘキサメチレントリアミン、アミノプロピルエチレンジアミン、及びビス-アミノプロピルエチレンジアミンである。前記ポリアルキレンポリアミンは、また、ポリアミドアミンの製造において、混合物の形で用いられてもよい。ポリアミドアミンの製造は、好ましくは、希釈なしに行われるが、任意選択で、また、不活性溶媒中で実施されてもよい。ジカルボン酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合は、高温で、例えば、120から220の範囲で起こる。反応の間に生成される水は、反応混合物から留去される。縮合は、任意選択で、4から8個の炭素原子を有するカルボン酸のラクトン又はラクタムの存在下を実施されてもよい。通常、1モルのジカルボン酸当たり0.8から1.4molのポリアルキレンポリアミンが用いられる。このようにして得られるポリアミドアミンは、第1級及び第2級NH基を有し、水に溶ける。

【0025】

エチレンイミンがグラフトされたポリアミドアミンは、エチレンイミンが、ブレンステッド酸又はルイス酸、例えば、硫酸、リン酸又はボロントリフルオライドエーテレート(boron trifluoride etherate)の存在下に、前記ポリアミドアミンに作用することを可能にすることによって、製造できる。結果として、エチレンイミンが、当該ポリアミドアミンにグラフトされる。例えば、1から10個のエチレンイミン単位が、ポリアミドアミンの1個の塩基性窒素原子あたりにグラフトされ得る、すなわち、10から500質量部のエチレンイミンが、100質量部のポリアミドアミンあたりに用いられる。

【0026】

好ましいアルキレンイミンポリマーはポリエチレンイミンである。

【0027】

本発明の一実施形態において、ポリエチレンイミンは、500から1,000,000g/molの範囲、好ましくは、600から75,000g/molの範囲、特に好ましくは、800から25,000g/molの範囲の、例えばゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって求めることができる、平均分子量(M_w)を有する。

【0028】

本発明の一実施形態において、ポリエチレンイミンは、高分岐ポリエチレンイミンから選択される。高分岐ポリエチレンイミンは、それらの高い分岐度(DB)によって特徴付けられる。分岐度は、例えば、好ましくは D_2O 中での、 ^{13}C -NMR分光法によって求めることができ、次の様に定義され、

$$DB = D + T / D + T + L$$

D(樹枝状)は第3級アミノ基の比率に対応し、L(線状)は第2級アミノ基の比率に対応し、またT(末端)は、第1級アミノ基の比率に対応する。

【0029】

本発明に関連する範囲内で、高分岐ポリエチレンイミンは、0.1から0.95の範囲、好ましくは0.25から0.90、特に好ましくは0.30から0.80の範囲、特に非常に好ましくは少なくとも0.5のDBを有するポリエチレンイミンである。

【0030】

本発明の一実施形態において、ポリエチレンイミンは、600から75,000g/molの範囲、好ましくは800から25,000g/molの範囲の平均分子量(M_w)を有する高分岐ポリエチレンイミン(ホモポリマー)である。

【0031】

本発明に関連する範囲内で、アルキレンイミンポリマーは、共有結合で修飾された形で用いられ、詳細には、アルキレンイミンポリマーの第1級及び第2級アミノ基の窒素原子の、合計で多くても75mol%まで、好ましくは合計で5から60mol%が、少なくとも1種のカルボン酸、又は少なくとも1種のカルボン酸誘導体、又は少なくとも1種の炭酸誘導体と反応した形で用いられる。本出願に関連する範囲内で、反応（修飾）は、このように、例えば、アルキル化又はアミドであり得る。

【0032】

本発明の一実施形態において、修飾ポリアルキレンイミン（B）は、

（B1）少なくとも1種のエチレン性不飽和C₃～C₁₀カルボン酸と反応した、又は
（B2）エチレン性2重結合をもたない少なくとも1種のC₅～C₁₂-カルボン酸と反応した、

（B3）少なくとも1種の炭酸エステルと反応した、及び

（B4）例えばシュトレッカー合成の意味において、シアン化水素酸及びホルムアルデヒドと反応した、

アルキレンイミンポリマー、特にポリエチレンイミンから選択される。

【0033】

エチレン性不飽和C₃～C₁₀-カルボン酸の例は、不飽和脂肪酸、好ましくは、
- エチレン性不飽和C₃～C₁₀-カルボン酸、例えば、（E）-又は（Z）-クロトン酸、メタクリル酸、特にアクリル酸である。C₃～C₁₀-カルボン酸による反応の結果として、C₃～C₁₀-カルボン酸は、マイケル付加の意味において、好ましくはアルキレンイミンポリマーからのNH₂基又はNH基の窒素原子に付加する。

【0034】

エチレン性2重結合をもたないC₅～C₁₂-カルボン酸の例は、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、n-オクタン酸、n-デカン酸及びラウリン酸である。エチレン性2重結合をもたないC₅～C₁₂-カルボン酸による反応の結果として、好ましくは、アルキレンイミンポリマーからのNH₂基又はNH基の窒素原子のアミド化が行われる。

【0035】

エチレン性2重結合をもたないC₅～C₁₂-カルボン酸誘導体の例は、それらのエステル、例えば、C₁～C₄-アルキルエステル、特にエチル及びメチルエステルである。例は、吉草酸メチル、カプロン酸メチル、カプリル酸メチル、n-オクタン酸メチル、n-デカン酸メチル、吉草酸エチル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチル、n-オクタン酸エチル、及びn-デカン酸エチルである。

【0036】

炭酸誘導体の例は、炭酸のジ-C₁～C₂-アルキルエステル、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル及び炭酸エチルメチル、特に、炭酸エチレン及び炭酸プロピレンのような環状炭酸エステルである。炭酸エチレンが好ましい。

【0037】

これに関連して、修飾ポリアルキレンイミン（B）において、アルキレンイミンポリマーの第1級及び第2級アミノ基の窒素原子の、合計で多くても75mol%まで、好ましくは合計で5から60mol%が、カルボン酸、又はカルボン酸誘導体若しくは炭酸誘導体と反応している。

【0038】

ポリアルキレンイミン（B）における第3級窒素原子は、通常、カルボン酸、又はカルボン酸誘導体若しくは炭酸誘導体と反応していない。

【0039】

本発明の別の実施形態において、少なくとも1種のエチレン性不飽和C₃～C₁₀-カルボン酸と反応したアルキレンイミンポリマー、特にポリエチレンイミン（B1）から得られる修飾ポリアルキレンイミン（B）は、本発明の配合物において、遊離酸として用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

修飾ポリアルキレンイミン (B) は、対イオンとして、有機又は好ましくは無機の高分子量又は低分子量アニオンを有し得る。本発明に関連する範囲内で、高分子量アニオンは、 200 g/mol 以上、例えば 2500 g/mol までの平均分子量を有し、低分子量アニオンは、 200 g/mol 未満、例えば 17 から 150 g/mol の分子量を有する。低分子量有機対イオンの例は、酢酸イオン、プロピオン酸イオン及び安息香酸イオンである。低分子量無機対イオンの例は、硫酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、水酸化物イオン、炭酸イオン、メタンスルホン酸イオン及び炭酸水素イオンである。

【 0 0 4 1 】

本発明の一実施形態において、修飾ポリアルキレンイミン (B) は、少なくとも 5 meq/g (ミリ当量 / g)、好ましくは 5 から 22 meq/g のカチオン電荷密度を有し、この g でのデータは、対イオンを計算に入れない修飾ポリアルキレンイミン (B) に関する。カチオン電荷密度は、例えば滴定によって、例えばポリビニル硫酸による滴定によって、測定できる。

10

【 0 0 4 2 】

修飾ポリアルキレンイミン (B) は、また、共重合した状態の 1 種又は複数のアニオンモノマー、例えば (メタ) アクリル酸を含み得る。しかし、共重合した状態の 1 種又は複数のアニオンモノマーもまた含むカチオンポリマー (B) は、1 分子当たり、アニオン電荷より多くのカチオン c を有する。

20

【 0 0 4 3 】

本発明の一実施形態において、修飾ポリアルキレンイミン (B) は、 1.1 から 10 、好ましくは 1.5 から 5 の範囲の分子量分布 (M_w / M_n) を有する。

【 0 0 4 4 】

本発明の一実施形態において、修飾ポリアルキレンイミン (B) は、 550 から $1.5 \cdot 10^6\text{ g/mol}$ の範囲の分子量 (M_w) を有する。

【 0 0 4 5 】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、それぞれの場合に当該配合物の固形分含量に対して、合計で 1 から 50 質量%、好ましくは 10 から 25 質量%の範囲のアミノカルボキシレート (A)、合計で 0.001 から 5 質量%、好ましくは 0.05 から 2.5 質量%の範囲の修飾ポリアルキレンイミン (B) を含む。

30

【 0 0 4 6 】

本発明の一変形態において、本発明による配合物は、化合物 (A) と修飾ポリアルキレンイミン (B) を、 $1000 : 1$ から $25 : 1$ の質量比で含む。

【 0 0 4 7 】

本発明の好ましい実施形態において、本発明による配合物は、リン酸塩及びポリリン酸塩 (リン酸水素塩はこれらに含められるとする) を含まず、例えば、リン酸三ナトリウム、トリポリリン酸五ナトリウム及びメタリン酸六ナトリウムを含まない。リン酸塩及びポリリン酸塩に関して「含まない」は、本発明に関連する範囲内で、リン酸塩及びポリリン酸塩の含有量が合計で、質量測定によって求めて、 10 ppm から 0.2 質量%の範囲にあることを意味すると理解されるべきである。

40

【 0 0 4 8 】

本発明による配合物は、例えば食器及び / 又は台所用品を洗う時に用いられる場合に、利点のある、さらなる成分を含んでもよい。

【 0 0 4 9 】

本発明の別の実施形態において、本発明による配合物は、例えば食器及び / 又は台所用品を洗う時に用いられる場合に、利点のある、さらなる成分を含まないが、さらなる成分と容易に配合でき、そのため、出発材料として適している。

【 0 0 5 0 】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、クエン酸ナトリウム (C) を含む。これに関連して、クエン酸ナトリウムという用語は、一ナトリウム塩、好ましくは二

50

ナトリウム塩を含む。クエン酸ナトリウムは、無水塩、又は水和物、例えば二水和物として使用できる。

【0051】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、

(D) 過炭酸アルカリ金属塩及び過ホウ酸アルカリ金属塩及び過硫酸アルカリ金属塩から選択される少なくとも1種の化合物(本発明に関連する範囲内で、また「漂白剤(D)」とも呼ばれる)、

を含む。

【0052】

好ましい漂白剤(D)は、過ホウ酸ナトリウム(無水、或いは、例えば、一水和物としての、又は四水和物若しくはいわゆる二水和物としての)、過炭酸ナトリウム(無水、或いは、例えば、一水和物としての)、及び過硫酸ナトリウムから選択され、用語「過硫酸」は、それぞれの場合において、過酸(H_2SO_5)の塩、さらにはペルオキシ二硫酸塩を含む。

10

【0053】

これに関連して、アルカリ金属塩は、それぞれの場合において、また、炭酸水素アルカリ金属塩、過ホウ酸水素アルカリ金属塩、及び過硫酸水素アルカリ金属塩であってもよい。しかし、それぞれの場合において、二アルキル金属塩が好ましい。

【0054】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、それぞれの場合に当該配合物の固形分含量に対して、無水クエン酸ナトリウムとして求めて、0から50質量%のクエン酸ナトリウム(C)、好ましくは1から30質量%、特に好ましくは少なくとも5質量%のクエン酸ナトリウム(C)、過炭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸アルカリ金属塩及び過硫酸アルカリ金属塩から選択される、合計で0から15質量%の漂白剤(D)、好ましくは少なくとも0.5質量%の漂白剤(D)を含む。

20

【0055】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、室温で固体であり、例えば、粉末又は錠剤である。本発明の別の実施形態において、本発明による配合物は、室温で液体である。本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、顆粒、液体製剤又はゲルである。

30

【0056】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、当該配合物の全固体の合計に対して、0.1から10質量%の水を含む。

【0057】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、漂白触媒として作用しない重金属化合物を、特に鉄及びビスマスの化合物を、含まない。重金属化合物に関して「含まない」は、本発明に関連する範囲内で、漂白触媒として作用しない重金属化合物の含有量が、溶出(Leach)法に従って求めて、固形分含量に対して、合計で0から100ppmの範囲にあることを意味すると理解されるべきである。好ましくは、本発明による配合物は、当該配合物の固形分含量に対して、0.05ppm未満の重金属含有量を有する。

40

【0058】

本発明に関連する範囲内で、「重金属」は、少なくとも 6 g/cm^3 の固有密度を有する全ての金属である。特に、重金属は、貴金属、さらには、亜鉛、ビスマス、鉄、銅、鉛、スズ、ニッケル、カドミウム及びクロムである。

【0059】

好ましくは、本発明による配合物は、測定可能な比率の亜鉛及びビスマス化合物を含まない、すなわち、例えば1ppm未満である。

【0060】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、さらなる成分(E)、例えば、1種又は複数の界面活性剤、1種又は複数の酵素、1種又は複数のビルダー、特にリンを

50

含まないビルダー、1種又は複数のコビルダー、1種又は複数のアルカリ金属キャリア、1種又は複数の漂白剤、1種又は複数の漂白触媒、1種又は複数の漂白活性化剤、1種又は複数の漂白安定剤、1種又は複数の消泡剤、1種又は複数の腐食防止剤、1種又は複数のビルダー、緩衝剤、染料、1種又は複数の芳香剤、1種又は複数の有機溶媒、1種又は複数の錠剤化補助剤、1種又は複数の崩壊剤、1種又は複数の増粘剤、或いは、1種又は複数の溶解促進剤を含み得る。

【0061】

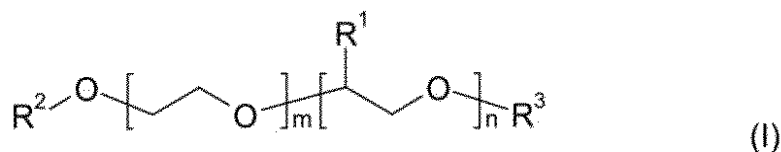
界面活性剤の例は、特に、非イオン界面活性剤、さらには、アニオン若しくは両性界面活性剤と非イオン界面活性剤との混合物である。好ましい非イオン界面活性剤は、アルコキシル化アルコール及びアルコキシル化脂肪アルコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのジ-及びマルチブロックコポリマー、並びにソルビタンとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応生成物、アルキルグリコシド、並びにいわゆるアミンオキシドである。

【0062】

アルコキシル化アルコール及びアルコキシル化脂肪アルコールの好ましい例は、例えば、一般式(I)の化合物である。

【0063】

【化1】



【0064】

式中、変数は次の通り定義される：

R^1 は、同じであるか又は異なり、線状 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキルから選択され、好ましくは、それぞれの場合において、同じであり、エチル、特に好ましくはメチルであり、

R^2 は、 $C_8 \sim C_{22}$ - アルキル、例えば、 $n-C_8H_{17}$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$ 、又は $n-C_{18}H_{37}$ から選択され、

R^3 は、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 sec -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、 sec -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、 n -デシル又はイソデシル、から選択され、

m 及び n は、0 から 300 の範囲にあり、ここで、 n と m の合計は、少なくとも 1 である。好ましくは、 m は 1 から 100 の範囲にあり、 n は 0 から 30 の範囲にある。

【0065】

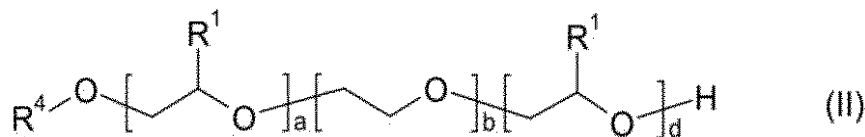
ここで、一般式(I)の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーであってよく、好ましくはブロックコポリマーである。

【0066】

アルコキシル化アルコール及びアルコキシル化脂肪アルコールの他の好ましい例は、例えば、一般式(II)の化合物である。

【0067】

【化2】



【0068】

10

20

30

40

50

式中、変数は次の通り定義される：

R^1 は、同じであるか又は異なり、線状 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキルから選択され、好ましくは、それぞれの場合において、同じであり、エチル、特に好ましくはメチルであり、

R^4 は、 $C_6 \sim C_{20}$ - アルキル、特に、 $n - C_8 H_{17}$ 、 $n - C_{10} H_{21}$ 、 $n - C_{12} H_{25}$ 、 $n - C_{14} H_{29}$ 、 $n - C_{16} H_{33}$ 、又は $n - C_{18} H_{37}$ から選択され、

a は、1 から 6 の範囲の数であり、

b は、4 から 20 の範囲の数であり、

d は、4 から 25 の範囲の数である。

【0069】

ここで、一般式 (I) の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーであってよく、好ましくはブロックコポリマーである。

【0070】

適切なさらなる非イオン界面活性剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるジ-及びマルチブロックコポリマーから選択される。適切なさらなる非イオン界面活性剤は、エトキシ化又はプロポキシ化ソルビタンエステルから選択される。アミノオキシド又はアルキルグリコシドも同様に適切である。適切なさらなる非イオン界面活性剤の総覧は、EP - A 0 851 023、及び DE - A 1 98 19 187 に見出すことができる。

【0071】

2 種以上の異なる非イオン界面活性剤の混合物もまた存在し得る。

【0072】

アニオン界面活性剤の例は、 $C_8 \sim C_{20}$ - アルキルサルフェート、 $C_8 \sim C_{20}$ - アルキルスルホネート、及び、1 分子当たり 1 から 6 個のエチレンオキシド単位を有する $C_8 \sim C_{20}$ - アルキルエーテルサルフェートである。

【0073】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、3 から 20 質量% の範囲の界面活性剤を含み得る。

【0074】

本発明による配合物は、1 種又は複数の酵素を含んでいてもよい。酵素の例は、リパーゼ、加水分解酵素、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ、及びペルオキシダーゼである。

【0075】

本発明による配合物は、それぞれの場合に、本発明による配合物の全固形分含量に対して、例えば、5 質量% まで、好ましくは 0.1 から 3 質量% の酵素を含み得る。

【0076】

クエン酸ナトリウム (C) 以外に、本発明による配合物は、1 種又は複数のビルダー、特にリン酸塩を含まないビルダーを含み得る。適切なビルダーの例は、ケイ酸塩、特に、二ケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸ナトリウム、ゼオライト、層状ケイ酸塩、特に、 $-Na_2Si_2O_5$ 、 $-Na_2Si_2O_5$ 、 $-Na_2Si_2O_5$ の式の物、さらには、脂肪酸スルホネート、 $-$ ヒドロキシプロピオン酸、アルカリ金属マロネート、脂肪酸スルホネート、アルキル及びアルケニルジサクシネート、酒石酸ジアセテート、酒石酸モノアセテート、酸化デンプン、並びにポリマービルダー、例えば、ポリカルボキシレート及びポリアスパラギン酸である。

【0077】

本発明の一実施形態において、ビルダーは、ポリカルボキシレート、例えば、(メタ)アクリル酸ホモポリマー又は(メタ)アクリル酸コポリマーのアルカリ金属塩から選択される。

【0078】

適切なモノマーは、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、例えば、マレイン酸、フマ

10

20

30

40

50

ル酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びシトラコン酸である。適切なポリマーは、特に、ポリアクリル酸であり、これは、好ましくは、2000から40,000 g/mol、好ましくは2000から10,000 g/mol、特に3000から8000 g/molの範囲の平均分子量 (M_w) を有する。コポリマーのポリカルボキシレート、特に、アクリル酸とメタクリル酸とのもの、及びアクリル酸又はメタクリル酸とマレイン酸及び/又はフマル酸とのものもまた適切である。

【0079】

モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ -モノ-若しくは $C_4 \sim C_{10}$ -ジカルボン酸又はこれらの無水物、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸からなる群からの少なくとも1種のモノマーと、下に

10

【0080】

適切な疎水性モノマーは、例えば、イソブテン、ジイソブテン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びスチレン、10個以上の炭素原子を有するオレフィン又はこれらの混合物、例えば、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン及び1-ヘキサコセン、 C_{22} -オレフィン、 $C_{20} \sim C_{24}$ -オレフィンの混合物、並びに平均で1分子当たり12から100個の炭素原子を有するポリイソブテンである。

【0081】

20

適切な親水性モノマーは、スルホネート又はホスホネート基を有するモノマー、さらには、ヒドロキシル官能基又はアルキレンオキシド基を有する非イオン性モノマーである。例として、アリルアルコール、イソプレノール、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(プロピレンオキシド-co-エチレンオキシド)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、及びエトキシポリ(プロピレンオキシド-co-エチレンオキシド)(メタ)アクリレートを挙げることができる。ここでのポリアルキレングリコールは、1分子当たり、3から50個、特に5から40個、殊に10から30個のアルキレンオキシド単位を含み得る。

30

【0082】

ここでのスルホン酸基を含む特に好ましいモノマーは、1-アクリルアミド-1-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタアリルオキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3-スルホプロピルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、スルホメタクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミド、及び前記酸の塩、例えば、それらのナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩である。

40

【0083】

ホスホネート基を含む特に好ましいモノマーは、ビニルホスホン酸及びその塩である。

【0084】

さらに、両性ポリマーもまた、ビルダーとして使用され得る。

【0085】

本発明による配合物は、例えば、合計で10から50質量%の範囲の、好ましくは20質量%までのビルダーを含み得る。

【0086】

50

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、1種又は複数のコビルダーを含み得る。

【0087】

コビルダーの例は、ホスホネート、例えば、ヒドロキシアルカンホスホネート及びアミノアルカンホスホネートである。ヒドロキシアルカンホスホネートの中で、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホネート(HEDP)が、コビルダーとして特に重要である。それは、好ましくは、ナトリウム塩として用いられ、二ナトリウム塩は中性であり、三ナトリウム塩はアルカリ性(pH9)である。適切なアミノアルカンホスホネートは、好ましくは、エチレンジアミンテトラメチレンホスホネート(EDTMP)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネート(DTPMP)、さらには、より高級なそれらの同族体である。それらは、好ましくは、中和反応したナトリウム塩の形で、例えば、EDTMPの六ナトリウム塩として、又はDTPMPの七-及び八-ナトリウム塩として用いられる。

10

【0088】

本発明による配合物は、1種又は複数のアルカリキャリアを含み得る。アルカリキャリアは、例えば、アルカリ性のpHが望まれる場合に、少なくとも9のpHをもたらす。例えば、炭酸アルカリ金属塩、炭酸水素アルカリ金属塩、アルカリ金属水酸化物及びメタケイ酸アルカリ金属塩が適切である。それぞれの場合に、好ましいアルカリ金属はカリウムであり、特に好ましいのはナトリウムである。

【0089】

20

漂白剤(D)に加えて、本発明による配合物は、1種又は複数の塩素含有漂白剤を含み得る。

【0090】

適切な塩素含有漂白剤は、例えば、1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、N-クロロスルファミド、クロラミンT、クロラミンB、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸カリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム、及びジクロロイソシアヌル酸ナトリウムである。

【0091】

本発明による配合物は、例えば、3から10質量%の範囲の塩素含有漂白剤を含み得る。

30

【0092】

本発明による配合物は、1種又は複数の漂白触媒を含み得る。漂白触媒は、漂白促進遷移金属塩及び/又は遷移金属錯体、例えば、マンガン-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-若しくはモリブデン-サレン錯体又は-カルボニル錯体から選択できる。漂白触媒として、窒素含有3脚型配位子との、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、モリブデン、チタン、バナジウム及び銅の錯体、さらには、コバルト-、鉄-、銅-及びルテニウム-アミン錯体を用いることもまた可能である。

【0093】

本発明による配合物は、1種又は複数の漂白活性化剤、例えば、N-メチルモルホリウム-アセトニトリル塩(「MMA塩」)、トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩、N-アシルイミド、例えば、N-ノナノイルスクシンイミド、1,5-ジアセチル-2,2-ジオキソ-ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(「DADHT」)又はニトリルクワット(quat)(トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩)を含んでいてもよい。

40

【0094】

適切な漂白活性化剤のさらなる例は、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)及びテトラアセチルヘキシレンジアミンである。

【0095】

本発明による配合物は、1種又は複数の腐食防止剤を含み得る。本発明の場合、これは、金属の腐食を防止する化合物を意味すると理解されるべきである。適切な腐食防止剤の

50

例は、トリアゾール、特に、ベンゾトリアゾール、ビスベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アルキルアミノトリアゾール、さらには、フェノール誘導体、例えば、ヒドロキノン、ピロカテキン、ヒドロキシヒドロキノン、没食子酸、フロログルシン又はピロガロールである。

【0096】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、合計で、0.1から1.5質量%の範囲の腐食防止剤を含む。

【0097】

本発明による配合物は、1種又は複数のビルダー、例えば硫酸ナトリウムを含んでもよい。

10

【0098】

本発明による配合物は、例えばシリコンオイル及びパラフィンオイルから選択される、1種又は複数の消泡剤を含んでもよい。

【0099】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、合計で、0.05から0.5質量%の範囲の消泡剤を含む。

【0100】

本発明による配合物は、ホスホン酸、或いは1種又は複数のホスホン酸誘導体、例えば、ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸を含み得る。

【0101】

20

本発明は、さらに、食器及び台所用品の機械洗いのために、本発明による配合物を使用する方法を提供する。本発明に関連する範囲内で、挙げられる台所用品は、例えば、鍋、平鍋、キャセロール(casserole)、さらには、金属の対象物、例えば、スキマー(skimmer)、フィッシュスライス(fish slice)及びニンニクプレスである。

【0102】

ガラス(装飾されていても、いなくてもよい)からなる少なくとも1つの表面を有する対象物の機械による清浄化のために、本発明による配合物を使用する方法が好ましい。これに関して、本発明に関連する範囲内で、ガラスからなる表面は、周囲の空気と接触し、その対象物を用いることで汚され得る、ガラスからなる少なくとも1つの部分を、当該対象物が有することを意味すると理解されるべきである。このように、当該対象物は、飲用グラス又はガラスボール(bowl)のように、本質的にガラスからなるものであり得る。しかし、それらは、また、例えば、別の材料からなる独立した構成要素を有する蓋、例えば、金属からなる端部及びハンドルを有する鍋の蓋でもあり得る。

30

【0103】

ガラスからなる表面は、装飾されていてもよく、例えば、着色又はインプリントされていてもよく、又は、無装飾であってもよい。

【0104】

用語「ガラス」は、所望の如何なるガラスも、例えば、鉛ガラス、特にソーダ石灰ガラス、クリスタルガラス及びホウケイ酸ガラスも含む。

40

【0105】

好ましくは、機械清浄は、食器洗い機を用いる清浄化(自動食器洗い)である。

【0106】

本発明の一実施形態において、本発明による少なくとも1つの配合物が、飲用グラス、ガラス製の花瓶及び料理用のガラス容器の機械による清浄化のために用いられる。

【0107】

本発明の一実施形態において、1から30°ドイツ硬度、好ましくは2から25°ドイツ硬度の範囲の硬度を有する水が、清浄化に用いられ、ここで、ドイツ硬度は、特に、カルシウム硬度を意味すると理解されるべきである。

【0108】

50

すすぎ洗いでも、1 から 30 ° ドイツ硬度、好ましくは 2 から 25 ° ドイツ硬度の範囲の硬度を有する水を用いることが可能である。

【0109】

本発明による配合物が、機械による清浄化に用いられる場合、ガラスからなる少なくとも1つの表面を有する対象物を繰り返し機械で清浄化しても、ガラスの腐食への非常に低い傾向のみが認められるにすぎず、その上、これは、ガラスからなる少なくとも1つの表面を有する対象物が、ひどく汚れた食事用器具又は陶器と一緒に清浄化された場合のみである。さらに、金属からなる対象物と一緒に、例えば、鍋、平鍋又はニッケルプレスと一緒に、ガラスを清浄化するために、本発明による配合物を用いることは、著しく害が少ない。

10

【0110】

さらに、本発明による配合物は、食器及び台所用品及びガラス表面を洗うために用いられる時、非常に良好な漂白作用を有することが観察され得る。

【0111】

本発明は、さらに、本発明による配合物の製造のための方法（本発明による製造方法とも略記される）を提供する。本発明による製造方法を実施するためには、その手順は、例えば、

（A）メチルグリシン二酢酸（MGDA）、イミノジコハク酸（IDA）及びグルタミン酸二酢酸（GLDA）、並びにこれらの塩から選択される、アミノカルボキシレート、

（B）少なくとも1種のカルボン酸、又は少なくとも1種のカルボン酸誘導体、又は少なくとも1種の炭酸誘導体により共有結合で修飾された少なくとも1種のアルキレンイミンポリマーであって、アルキレンイミンポリマーの第1級及び第2級アミノ基の窒素原子の多くても75mol%までが、カルボン酸又はカルボン酸誘導体若しくは炭酸誘導体と反応した、上記アルキレンイミンポリマー、

20

並びに、任意選択で、

（C）クエン酸ナトリウム、又は

（D）過炭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸アルカリ金属塩及び過硫酸アルカリ金属塩から選択される少なくとも1種の化合物、

並びに、任意選択で、さらなる成分（E）を、水の存在下に、1つ又は複数の工程で、互いに、例えば混合すること、例えば攪拌すること、及び、次いで、水を、完全に又は少なくとも部分的に除去することを含み得る。

30

【0112】

化合物（A）、修飾ポリアルキレンイミン（B）及び漂白剤（D）は上で定義されている。

【0113】

本発明の一実施形態において、水が、少なくとも部分的に除去される前に、本発明による配合物のための1種又は複数のさらなる成分（E）と、例えば、1種又は複数の界面活性剤、1種又は複数の酵素、1種又は複数のビルダー、1種又は複数のコビルダー、特に、リンを含まないビルダー、1種又は複数のアルカリキャリア、1種又は複数の漂白剤、1種又は複数の漂白触媒、1種又は複数の漂白活性化剤、1種又は複数の漂白安定剤、1種又は複数の消泡剤、1種又は複数の腐食防止剤、1種又は複数のビルダーと、緩衝剤又は染料と、混合することが可能である。

40

【0114】

一実施形態において、手順は、本発明による配合物から水を、それを蒸発させることによって、特に、噴霧乾燥、噴霧造粒又は圧縮によって、完全に、又は、例えば0.1から10質量%の範囲の残留水分になるまで部分的に、除去することを含む。

【0115】

本発明の一実施形態において、水は、0.3から2barの範囲の圧力で、完全に又は部分的に除去される。

【0116】

50

本発明の一実施形態において、水は、60から220の範囲の温度で、完全に又は部分的に除去される。

【0117】

本発明による製造方法によって、本発明による配合物は容易に得ることができる。

【0118】

本発明による清浄化組成物は、液体又は固体状で、1相又は多相で、錠剤として、又は他の計量供給単位の形で、パッケージ化された又はパッケージ化されていない形で、提供され得る。液体配合物の水含有量は、35から90%の水まで変わり得る。

【実施例】

【0119】

10

本発明が実施例によって例示される。

【0120】

全般的な事：家庭用食器洗い機での試験体の最初の清浄化の後、ガラスの秤量及び目視評価の後まで、試験体の質量及び／又は視覚的印象を誤らないように、試験体を、きれいな綿の手袋を用いてのみ取り扱うことを確実に守った。

【0121】

%によるデータは、特に断らなければ、質量%である。

【0122】

I. 本発明による配合物

修飾ポリエチレンイミン(B)の電荷密度は、常に、次の様にして求めた(また、Horn, Prog. Colloid & Polym. Sci. 1978, 65, 251も参照)。

20

【0123】

1gの当該(コ)ポリマー(B)を100mlの脱塩水に溶かした。緩衝溶液及びHCl水溶液を用いて、電位差法で求めて、4.0のpHにした。3mlのトルイジンブルー水溶液(50mg/1Lの水)を加え、0.0004meq/mlの濃度を有するN/400-KPVS(ポリビニル硫酸カリウム)溶液(Wako)で、色が青からピンクに変わるまで、滴定した。電荷密度は、次の様に計算した。

【0124】

$LA = 0.4 \cdot KV$

30

ここで、

LA：当該の修飾ポリエチレンイミン(B)の電荷密度、meq/g(ミリ当量/g)

KV：N/400-KPVS溶液の消費量、ml

【0125】

I. 1 ベース混合物の製造

最初に、ベース混合物を、表1に従って原材料から製造した。原材料は乾式混合した。

【0126】

【表 1】

表 1: 本発明による配合物及び比較配合物による実験のためのベース混合物

	ベース-1	ベース-2	ベース-3
プロテアーゼ	2.5	2.5	2.5
アミラーゼ	1	1	1
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$	5	5	5
ポリアクリル酸 M_w 4000g/mol、ナトリウム塩、完全中和	10	10	10
過炭酸ナトリウム(D.1)	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
Na_2CO_3	19.5	19.5	19.5
クエン酸ナトリウム二水和物	5	22.5	19.5
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2	2	2

データは全てg

【0127】

略語

MGDA：メチルグリシン二酢酸、三ナトリウム塩

TAED：N，N，N'，N'-テトラアセチルエチレンジアミン

HEDP：ヒドロキシエタン（1，1-ジホスホン酸）の二ナトリウム塩

【0128】

I. 2 本発明による配合物の製造

I. 2. 1 本発明による配合物 2 から 10 及び比較配合物 C 1 の製造

表 2 に示された通りの修飾ポリエチレンイミン（B）を用いた。

【0129】

10

20

【表 2】

表2:修飾ポリエチレンイミン

略号	M _w (g/mol)	修飾剤	官能化(mol-%)	カチオン電荷密度 (meq/g)
B.1.1.1	800	アクリル酸	5	15
B.1.1.2	800	アクリル酸	20	11
B.1.1.3	800	アクリル酸	40	7
B.1.2.1	2000	アクリル酸	15	12
B.1.3.1	5000	アクリル酸	15	13
B.1.4.1	50 000	アクリル酸	15	11.5
B.2.1.1	800	ギ酸ニトリル	20	12
B.2.2.2	2000	ギ酸ニトリル	15	11
B.2.3.3	5000	ギ酸ニトリル	25	9
B.2.4.4	50 000	ギ酸ニトリル	10	14
B.3.1.1	800	吉草酸	10	16
B.3.2.2	2000	吉草酸	40	9
B.3.3.3	5000	吉草酸	15	14
B.4.1.1	800	ラウリン酸	5	18
B.4.1.2	800	ラウリン酸	15	14.5
B.4.2.3	2000	ラウリン酸	20	12.5
B.4.3.3	5000	ラウリン酸	20	12
B.5.1.1	800	炭酸エチレン	10	16
B.5.1.2	800	炭酸エチレン	20	13
B.5.1.3	800	炭酸エチレン	50	9
B.5.2.4	2000	炭酸エチレン	15	11.5
B.5.3.2	5000	炭酸エチレン	20	12.5
B.5.4.1	50 000	炭酸エチレン	10	14.5

【 0 1 3 0 】

分子量(M_w)は、元となるポリエチレンイミンで、すなわち、それぞれの場合に、修飾の前に求められた。官能化は、当該ポリエチレンイミンにおける第1級及び第2級N原子の合計を示す。

【 0 1 3 1 】

手順

1 0 0 m l のビーカーに、2 0 m l の蒸留水を入れ、表 2 及び 3 に従って修飾ポリエチレンイミン (B) を撹拌しながら加えた。

【 0 1 3 2 】

次いで、混合物を 1 0 分間撹拌した。次に、3 0 m l の水に溶かした M G D A 三ナトリウム塩 (A . 1) を表 3 に従って加えた。これは、よく澄んで透明な溶液を与えた。次いで、表 3 に従ってベース混合物を加え、混合物を再び撹拌し、水を蒸発させた。

【 0 1 3 3 】

試験の間に、ベース混合物の対応する部分を、(A . 1)、(B)、(C . 1) 又は (D . 1) の水溶液から別々に計量して供給しても、同量の活性成分を有する乾燥配合物が試験に用いられた時と同じ結果が得られた。従って、計量して添加する順序は問題ではない。

10

20

30

40

50

【0134】

圧縮の間に2.5質量%のポリビニルアルコールを追加して用いると、粉末モルホロジー（顆粒の大きさ、嵩密度）が改善された配合物が得られ、空気中での水分の吸収が減少する。

【0135】

II. ガラスの機械による清浄化のための、本発明による配合物及び比較配合物の使用
全般的な事：家庭用食器洗い機での試験体の最初の清浄化の後、ガラスの秤量及び目視評価の後まで、試験体の質量及び／又は視覚的印象を誤らないように、試験体を、きれいな綿の手袋を用いてのみ取り扱うことを確実に守った。

【0136】

本発明による配合物及び比較配合物の試験は、次の様に行った。

【0137】

II. 1 連続運転による食器洗い機での試験方法

【0138】

食器洗い機：Miele G 1222 SCL

プログラム：65（予備洗浄を伴う）

製品：3個の「GILDE」シャンパングラス、3個の「INTERMEZZO」ブランデーグラス

【0139】

清浄化のために、ガラスは、食器洗い機の上部陶器バスケットに配列した。用いた食器洗い洗剤は、それぞれの場合に、表1及び表3に示された通りの、本発明による25gの配合物、又は25gの比較配合物であり、表1及び表3は、それぞれの場合に、本発明による配合物の活性成分（A.1）、ペース混合物、ケイ酸塩（C.1又はC.2）並びに化合物（D）又は（E）及び（B）の明細を記載する。洗浄は、55のクリア-リンス（clear-rinse）温度で行った。水の硬度は、それぞれの場合に、0から2°ドイツ硬度の範囲にあった。洗浄は、それぞれの場合に、100回の洗浄サイクルで行った、すなわち、プログラムは、100回実行されるようにした。評価は、100回の洗浄サイクル後に、質量測定及び目視で行った。

【0140】

ガラスの質量は、1回目の洗浄サイクルの開始前、及び最後の洗浄サイクル後の乾燥後に求めた。質量低下は、これらの2つの値の差である。

【0141】

質量測定による評価以外に、100回のサイクルの後、暗室において、穴のある板の背後の光を用い、製品の目視評価を、1（非常に劣る）から5（非常に良好）までの等級化尺度を用い行った。これに関連して、それぞれの場合に、等級は、まだら状の腐食／曇り及び／又は線状腐食に関して決定された。

【0142】

実験手順

予備処理の目的で、試験体は、最初に、汚染物質を除去するために、1gの界面活性剤（ $n-C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ）及び20gのクエン酸を用い、家庭用食器洗い機（Bosch SGS5602）で洗った。試験体を乾燥し、それらの質量を求め、それらをメッシュベースインサート（mesh base insert）に定置した。

【0143】

質量測定による磨耗を評価するために、乾燥した試験体を秤量した。次いで、試験体の目視評価を行った。このために、試験体の表面を、線状腐食（ガラスの隆起部）及び曇り腐食（シート状の曇り）に関して評価した。

【0144】

評価は、次のスキームに従って行った。

【0145】

線状腐食

L 5 : 目に見える線はない

L 4 : 非常に少数の部分における僅かな線の生成、細い線状の腐食

L 3 : 少数の部分における線状腐食

L 2 : いくつかの部分における線状腐食

L 1 : ひどい線状腐食

ガラスの曇り

T 5 : 目に見える曇りはない

T 4 : 非常に少数の部分における僅かな曇り

T 3 : 少数の部分における曇り

T 2 : いくつかの部分における曇り

T 1 : 実質的に全てのガラス表面に渡るひどい曇り

評価の間、中間の等級（例えば、L 3 ~ 4）もまた許容された。

【 0 1 4 6 】

II . 3 結果

結果は表 3 に要約されている。

【 0 1 4 7 】

本発明の例では、僅かなガラスの腐食のみ、又は、それどころかガラスの腐食が全くないことが確認された。

【 0 1 4 8 】

試験で、水を代えて、2 ° ドイツ硬度の硬水を用いた場合、本発明による配合物は、ガラスの腐食の防止の点で、同様に、対応する比較配合物より常に優れていた。

【 0 1 4 9 】

10

20

【表 3】

表3:食器洗い機(連続運転)による試験結果

例の番号	ベース混合物: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	質量低下 シャンパン グラス [mg]	質量低下 ブランデー グラス [mg]	目視評価 シャンパン グラス	目視評価 ブランデー グラス
C-1	ベース-3: 17	3	---	42.60	22.70	L1-2, T1-2	L2, T2
2	ベース-3: 17	3	48 (B.5.1.1)	8	6	L5, T5	L4-5, T5
3	ベース-3: 17	3	24 (B.5.1.1)	9	6	L4, T5	L4-5, T5
4	ベース-1: 17	3	24 (B.5.1.2)	16	12	L4, T4-5	L4, T4-5
5	ベース-3: 17	3	24 (B.5.1.3)	14	10	L3-4, T4	L4, T4
6	ベース-2: 17	3	24 (B.1.1.2)	16	11	L4, T3-4	L3-4, T4
7	ベース-3: 17	3	24 (B.1.1.3)	17	13	L3, T3-4	L3, T4
6	ベース-3: 17	3	12 (B.1.3.1)	10	7	L4, T4-5	L4, T4-5
8	ベース-3: 17	3	24 (B.2.3.3)	16	12	L3, T3-4	L2-3, T3-4
9	ベース-3: 17	3	24 (B.3.3.3)	13	10	L3, T4	L3, T4
10	ベース-3: 17	3	24 (B.4.1.2)	19	12	L2-3, T3	L3, T3-4

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ガルシア マルコス, アレハンドラ
ドイツ、67063 ルートヴィッヒスハーフェン、エッシェンバッハシュトラッセ 52
- (72)発明者 ハルトマン, マルクス
ドイツ、67434 ノイシュタット、カスタニエンヴェーク 24
- (72)発明者 ヴェーバー, ハイケ
ドイツ、68239 マンハイム、デューネンヴェーク 3
- (72)発明者 エメルート, マリオ
ドイツ、64625 ベンスハイム、アウフ デア アウ 2アー

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 国際公開第2010/020765(WO, A1)
特開2008-050410(JP, A)
特開2006-335908(JP, A)
特開2005-104999(JP, A)
特表2007-534791(JP, A)
特開2001-003089(JP, A)
特開2004-002589(JP, A)
特表2008-504390(JP, A)
欧州特許出願公開第02083067(EP, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| C11D | 3/33 |
| A47L | 15/42 |
| C11D | 3/37 |
| C11D | 17/06 |