

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509176

(P2004-509176A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷

C 1 1 D 17/08

A 4 7 L 15/44

C 1 1 D 3/20

C 1 1 D 3/30

C 1 1 D 3/37

F I

C 1 1 D 17/08

A 4 7 L 15/44

C 1 1 D 3/20

C 1 1 D 3/30

C 1 1 D 3/37

テーマコード (参考)

3 B 0 8 2

4 H 0 0 3

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-514260 (P2002-514260)
 (86) (22) 出願日 平成12年12月21日 (2000.12.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月15日 (2003.1.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/034908
 (87) 国際公開番号 W02002/008375
 (87) 国際公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)
 (31) 優先権主張番号 PCT/US00/19619
 (32) 優先日 平成12年7月19日 (2000.7.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 PCT/US00/20255
 (32) 優先日 平成12年7月25日 (2000.7.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 592043805
 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
 THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、プラザ (番地なし)
 ONE PROCTER & GANBLE PLAZA, CINCINNATI, OHIO, UNITED STATES OF AMERICA
 (74) 代理人 100057874
 弁理士 曾我 道照

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄性組成物

(57) 【要約】

調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき又は焦げつきを除去する方法であって、有機溶媒系の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含む。このとき、有機溶媒系は、約50重量%未満の揮発性有機含量及び約100ppm～約10,000ppmの洗浄液体における濃度を有する。本法は、有機溶媒組成物及び食器洗い洗剤組成物を複数の区画を有する容器に詰め、これらの容器から組成物を放出することを含む。本法は、従来の自動食器洗い方法では除去が非常に困難な頑固な汚れに対して、優れた除去能力を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき又は焦げつきを除去する方法であって、有機溶媒系の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含み、前記有機溶媒系が、約 50 重量%未満の揮発性有機含量、及び約 100～約 10,000 ppm の洗浄液体における濃度を有する方法。

【請求項 2】

洗浄液体が、約 35 mN/m 未満、好ましくは約 32 mN/m 未満、更に好ましくは約 30 mN/m 未満、とりわけ約 28 mN/m 未満の液体表面張力を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき又は焦げつきを除去する方法であって、有機溶媒系の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含み、該有機溶媒系が、約 100～約 10,000 ppm の洗浄液体における濃度を有し、及び洗浄液体における表面張力約 35 mN/m 未満、好ましくは約 32 mN/m 未満、更に好ましくは約 30 mN/m 未満、とりわけ約 28 mN/m 未満を有する方法。

【請求項 4】

追加の界面活性剤及び洗浄ビルダーの存在で調理器具／食器を洗浄することを含み、界面活性剤及び洗浄ビルダーがそれぞれ約 10～約 1,000 ppm 及び約 100～約 5,000 ppm の洗浄液体における濃度を有する請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

有機溶媒の洗浄液体における濃度が約 100～約 10,000 ppm、好ましくは約 200～約 8,000 ppm、更に好ましくは約 500～約 5,000 ppm である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に、少なくとも 1 つの有機溶媒組成物を含む複数の組成物を放出し、得られた溶媒含有洗浄液体で汚れた調理器具／食器を洗浄することを含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

複数の組成物が、少なくとも 1 つの有機溶媒組成物及び少なくとも 1 つの自動食器洗い洗剤組成物を含有するか、あるいは 2 つ又はそれ以上の溶媒組成物を含有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

自動食器洗い機の下洗いの工程時に有機溶媒組成物を放出し、その後、自動食器洗い機の本洗いの工程時に自動食器洗い洗剤組成物を放出することを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

自動食器洗い機の下洗いの工程時に有機溶媒組成物及び第 1 の自動食器洗い洗剤組成物を放出し、その後、自動食器洗い機の本洗いの工程時に第 2 の自動食器洗い洗剤組成物を放出することを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

自動食器洗い機の下洗いの工程及びその後の本洗いの工程時に、有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物を放出することを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

自動食器洗い機の本洗いの工程時に有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物を放出することを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

有機溶媒組成物の存在で自動食器洗い機の下洗いの工程で調理器具／食器を洗浄し、その後、自動食器洗いすすぎ組成物の存在で自動食器洗い機のすすぎ工程で調理器具／食器をすすぐことを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

自動食器洗い機の同一の工程時に、異なる収容装置から有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物を放出することを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 14】

自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に、複数の区切られた容器の別々の区域に詰めた有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物の一方又は両方を放出することを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 15】

自動食器洗い機の本洗いの工程時に、有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物を約 5 : 1 ~ 約 1 : 50 の供給率（溶媒組成物：洗剤組成物）で同時に放出することを含む請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

下洗いの工程及び本洗いの工程のそれぞれに、連続して有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物を放出することを含む請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

複数の区切られた容器が複数の区画を有する容器であり、有機溶媒組成物及び／又は自動食器洗い洗剤組成物が洗浄液体に接触する前に直接混合しないように物理的に区分されている請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に、多相洗剤組成物の一部を放出することを含み、多相洗剤組成物が、少なくとも有機溶媒組成物を含む第 1 相及び少なくとも自動食器洗い洗剤組成物を含む第 2 相から構成される請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 19】

自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に、溶媒特性が異なる複数の有機溶媒組成物を放出することを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 20】

自動食器洗い機の下洗いの工程時に第 1 の有機溶媒組成物を放出し、自動食器洗い機の本洗いの工程時に第 2 の有機溶媒組成物を放出することを含み、第 1 及び第 2 の有機溶媒組成物が、異なる汚れ及び／又は基材に対する特異性を有する請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

自動食器洗い機の下洗いの工程時に第 1 の有機溶媒組成物及び第 1 の自動食器洗い洗剤組成物を放出し、本洗いの工程時に第 2 の溶媒組成物及び第 2 の自動食器洗い洗剤組成物を放出することを含む請求項 19 又は 20 に記載の方法。

30

【請求項 22】

有機溶媒組成物の存在で調理器具／食器を洗浄することを含み、有機溶媒組成物が、1 回以上繰り返す洗浄工程時において、有機溶媒の放出を制御するように設計された 1 回用量の形態である請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

有機溶媒組成物の存在で調理器具／食器を洗浄することを含み、有機溶媒組成物が、下洗いの工程が終了するまで有機溶媒の放出を遅らせるように設計した 1 回用量の形態である請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 24】

有機溶媒組成物が、液体、ペースト、クリーム又はゲルの形態であり、この組成物を任意にカプセルに封入するか、ひとつの区画又は複数の区画された袋に詰めるか、あるいは多孔質キャリア材料に吸収させる請求項 6 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

有機溶媒組成物が汚れの除去に有効な有機アミン溶媒を含有し、約 24.5 mN/m 未満、好ましくは約 24 mN/m 未満、更に好ましくは約 23.5 mN/m 未満の液体表面張力を有する請求項 6 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

有機溶媒組成物が更に、有機溶媒、湿潤剤及びこれらの混合物から選択される拡散補助剤

50

を含有する請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

拡散補助剤が、約 30 mN/m 未満、好ましくは約 28 mN/m 未満、更に好ましくは約 26 mN/m 未満の液体表面張力を有する請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

有機溶媒組成物が、重合油脂でコーティングしたガラス基材上で、20° 未満、好ましくは 10° 未満、更に好ましくは 5° 未満の前進接触角を有し、有機溶媒組成物が混合溶媒系の場合、前進接触角は、溶媒系の個々の成分を含んだ同等の組成物のいずれの前進接触角より小さい請求項 6～27 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】

自動食器洗い洗浄組成物の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含み、自動食器洗い洗浄組成物が、洗浄液体における濃度として約 10～約 1,000 ppm の界面活性剤、約 100～約 5,000 ppm の洗浄ビルダー、及び約 100～約 10,000 ppm、好ましくは約 200～約 5,000 ppm の有機溶媒を十分に提供できる濃度で、界面活性剤（好ましくは低発泡非イオン性界面活性剤を含む）、洗浄ビルダー及び有機溶媒系を含有する請求項 1～28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

有機溶媒系が、約 27 mN/m 未満、好ましくは約 25 mN/m 未満の液体表面張力を有するか、あるいは有機溶媒系が各溶媒成分のいずれの表面張力より小さい（好ましくは約 1 mN/m 以上小さい）表面張力を有するような濃度で複数の溶媒成分を含有する請求項 1～29 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

有機溶媒系が、アルコール、アミン、エステル、グリコールエーテル、グリコール、テルペン類及びこれらの混合物から選択される請求項 1～30 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 32】

有機溶媒系が、有機アミン溶媒（アルカノールアミン、アルキルアミン、アルキレンアミン及びこれらの混合物など）、アルコール溶媒（芳香族アルコール、脂肪族アルコール（好ましくは C₄～C₁₀）、環式脂肪族アルコール及びこれらの混合物など）、グリコール及びグリコール誘導体（C₂～C₃ の（ポリ）アルキレングリコール、グリコールエーテル、グリコールエステル及びこれらの混合物など）、並びに有機アミン溶媒、アルコール溶媒、グリコール及びグリコール誘導体から選択された混合物から選択される請求項 1～31 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 33】

有機溶媒が、有機アミン（とりわけアルカノールアミン、更にとりわけ 2-アミノアルカノール）溶媒及びグリコールエーテル溶媒を好ましくは約 3：1～約 1：3 の重量比で含有し、グリコールエーテル溶媒が、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル及びこれらの混合物から選択される請求項 1～32 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 34】

グリコールエーテルが、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及びプロピレングリコールブチルエーテルの混合物であり、その重量比が好ましくは約 1：2～約 2：1 である請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

有機溶媒系が有機アミン溶媒を含有し、有機アミン溶媒の pK_a が 8.8 以上、好ましくは 9.3 以上、更に好ましくは 9.8 以上である請求項 1～34 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 36】

10

20

30

40

50

有機溶媒系が、9.5以下の pK_a を有する第1の有機アミン溶媒及び9.5より大きい pK_a を有する第2の有機アミン溶媒の混合物を含有する請求項1～35のいずれか1項に記載の方法。

【請求項37】

有機溶媒が1以上の有機アミンを含有し、有機アミンが、自動食器洗い機の洗浄液体の pH が有機アミンの最も高い pK_a より高くなるように、アンモニウム塩の形態で洗浄液体に添加される請求項1～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項38】

有機溶媒系が、溶媒系の表面張力を低下させるために有効な湿潤剤と共に使用され、好ましくは前記湿潤剤が、約30mN/m未満、好ましくは約28mN/m未満、更に好ましくは約26mN/m未満の表面張力を有する有機界面活性剤から選択される請求項1～37のいずれか1項に記載の方法。 10

【請求項39】

湿潤剤が、シリコンポリエーテルコポリマー、とりわけシリコンーポリ（アルキレンオキシド）コポリマーから選択される請求項38に記載の方法。

【請求項40】

有機溶媒が、1mmHg以上で約20%未満、更に好ましくは約10%未満の揮発性有機含量を有する請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項41】

有機溶媒が、約150℃未満の沸点、約100℃未満の引火点、又は約1mmHgより大きい蒸気圧を有する溶媒成分を基本的に含まない請求項1～40のいずれか1項に記載の方法。 20

【請求項42】

請求項1～41のいずれか1項に記載の方法であって、有機溶媒が、

a) $20 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上のハンセン溶解度パラメータ、 $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上、好ましくは $12 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の極性パラメータ、及び $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の水素結合パラメーターを有する極性水素結合溶媒、

b) $20 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上のハンセン溶解度パラメータ、 $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上、好ましくは $12 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の極性パラメータ、及び $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の水素結合パラメーターを有する極性非水素結合溶媒、 30

c) $20 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 未満のハンセン溶解度パラメータ、 $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の極性パラメータ、及び $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の水素結合パラメーターを有する両親媒性溶媒、

d) $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 未満の極性パラメータ、及び $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 未満の水素結合パラメーターを有する非極性溶媒、及び

e) これらの混合物から選択される方法。

【請求項43】

調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき又は焦げつきを除去するための、自動食器洗い機における有機溶媒系の使用。

【発明の詳細な説明】 40

【0001】

（産業上の利用分野）

本発明は食器洗いの分野における発明であり、特に調理器具及び食器から調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するのに好適な食器洗い方法に関する。

【0002】

（発明の背景）

調理汚れ、焼きつき及び焦げつきは、表面から除去するのが最も困難な汚れの一種である。伝統的に、調理器具及び食器から調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するには、機械的な洗浄の前に汚れた物品を水に浸けることが必要である。明らかに、自動食器洗い機による方法だけでは、調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを十分に除去することは難しいと 50

考えられる。手で食器を洗う方法では、調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するために非常に強くこする必要があり、調理器具／食器の安全性や状態に有害なことがある。

【0003】

調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去しやすくするには、溶媒を含有する洗浄性組成物を使用することが当該技術分野において既知である。例えば、米国特許第5,102,573号では、調理汚れ、焼きつき又は乾燥した食品かすで汚れた硬質表面を処理する方法を提示しており、この方法では、汚れた物品にプレススポット用組成物を適用する。適用する組成物は、界面活性剤、ビルダー、アミン及び溶媒を含有する。米国特許第5,929,007号では、固くなったり、乾燥したり、あるいは焼きついた油汚れの沈着物を除去するために、硬質表面用水性洗浄性組成物を提示している。この組成物は、非イオン性界面活性剤、キレート化剤、腐食剤、グリコールエーテル溶媒系、有機アミン及び再付着防止剤を含有する。WO-A-94/28108号は、希釈してより粘稠な使用溶液を作成することができる水性洗浄剤濃縮組成物を開示している。この使用溶液は、棹状ミセル増粘剤組成物、低分子アルキルグリコールエーテル溶媒及び硬質金属イオン封鎖剤による効果的な粘稠度を有する。その適用例として、食品の焼きつき汚れで覆われた、基本的に垂直な表面を少なくとも1つ有する調理準備器具を洗浄する方法について記述している。ただし、実際には、いずれの発明も金属やその他の基材から焼きついて重合した汚れを除去するのに非常に有効であると確認されていない。

【0004】

自動食器洗い機を使用する場合に溶媒を用いることはよく知られている。日本国特許第10,017,900号は、低発泡非イオン性界面活性剤、有機溶媒及び水を含有する自動食器洗い補助組成物を開示している。この組成物は、洗浄及び乾燥の点において利点を有する。日本国特許第11,117,000号は、界面活性剤、有機高分子電解質、水溶性溶媒及び水を含有する自動食器洗い機のための洗浄性補助組成物を開示している。この補助組成物は、油脂や口紅などによる頑固な汚れの除去を助ける。

自動食器洗い機を使用して、下洗いの工程を経ることなく、調理器具及び食器から調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するために、より有効な方法及び製品が依然として求められている。

【0005】

(発明の概要)

本発明の第1の観点は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつき（油脂、肉類、乳製品、果物、パスタ及びその他の特に調理後の除去が難しい食品など）を調理器具及び食器（ステンレススチール、ガラス、プラスチック、木及び陶器製の物品を含む）から除去する方法を提供する。本法は、有機溶媒系の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含む。このとき、有機溶媒系（単一溶媒成分又は混合溶媒成分を含む）は、1 mm Hg 以上において、溶媒系の約50重量%未満、好ましくは約20重量%未満、更に好ましくは約10重量%未満の揮発性有機含量を有する。本明細書において、溶媒系の揮発性有機含量は、25℃における規定圧及び大気圧より高い蒸気圧を有する溶媒系中の有機成分の含量として定義される。

洗浄液体における溶媒の最適な濃度は、約100～約10,000 ppm、好ましくは約200～約8,000 ppm、更に好ましくは約500～約5,000 ppmである。

【0006】

本明細書における洗浄方法は、洗浄液体の表面張力が低いレベルで実施されることが好ましい。このことは、調理汚れ、焼きつき及び焦げつきに最適な洗浄性能を提供するという観点から、定義される溶媒濃度と共に重要である。洗浄液体における表面張力は、約35 mN/m未満、好ましくは約32 mN/m未満、更に好ましくは約30 mN/m未満、とりわけ約28 mN/m未満であることが好ましい。

本発明の別の観点では、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを調理器具及び食器から除去する方法を提供し、この方法は、有機溶媒系の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含む。この有機溶媒系は、約100～約10,000 ppm、好まし

くは約200～約8,000ppm、更に好ましくは約500～約5,000ppmの洗浄液体における濃度と、約35mN/m未満、好ましくは約32mN/m未満、更に好ましくは約30mN/m未満、とりわけ約28mN/m未満の洗浄液体における表面張力を有する。

【0007】

有機溶媒系は、界面活性剤、特に低発泡非イオン性界面活性剤及び洗浄ビルダーと共に使用することが好ましい。例えば、本発明の別の実施例では、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを調理器具及び食器から除去する方法を提供し、この方法は、界面活性剤、洗浄ビルダー及び有機溶媒系の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含む。このとき、界面活性剤は約10～約1,000ppm、好ましくは約100～約600ppmの洗浄液体における濃度を有し、洗浄ビルダーは約100～約5,000ppm、好ましくは約1,000～約3,000ppmの洗浄液体における濃度を有し、有機溶媒系は約100～約10,000ppm、好ましくは約200～約8,000ppm、更に好ましくは約500～約5,000ppmの洗浄液体における濃度を有する。洗浄液体のpHは一般にアルカリ性であり、好ましくは10.5以上、更に好ましくは11.0以上であると考えられる。このpHは、溶媒、界面活性剤及びビルダーを放出するために使用される1つ以上の組成物中にあるアルカリ性成分によるものである。

【0008】

本発明の方法は、専用の有機溶媒組成物の存在で行うことができる。ただし、好ましい観点では、本発明は少なくとも1つの有機溶媒組成物を含んだ複数の組成物を使用することを想定している。組成物は、自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に放出することができる。得られた溶媒含有洗浄液体で、汚れた調理器具／食器を洗浄する。本発明の別の観点では、調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するために、1つ以上の有機溶媒組成物（この場合、「溶媒組成物」とは、有機溶媒系と、任意の追加有効成分及び希釈溶液を含有すると解釈される）及び1つ以上の自動食器洗い洗剤組成物を使用することができる。有機溶媒組成物は、ビルダーを含んでも、含まなくても、ほぼ含まなくてもよい。ただし、食器洗い洗剤組成物と共に添加組成物として使用する場合、溶媒組成物は、通常、洗剤組成物に比べて比較的ビルダーを含まないと考えられる。「比較的ビルダーを含まない」とは、通常の使用条件において、溶媒組成物が、1つ以上の溶媒組成物及び1つ以上の洗剤組成物から洗浄液体に放出される総ビルダーの一部分（50重量%未満、好ましくは25重量%未満、更に好ましくは10重量%未満）しか放出しないと考えられることを意味する。「ビルダーをほぼ含まない」とは、組成物が含有する洗浄ビルダーが約5重量%未満であることを意味する。

【0009】

本発明の別の実施例では、溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物は、食器洗い工程の同一又は異なる時点で放出されることができる。例えば、i) 溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物が、下洗いの工程及び本洗いの工程のそれぞれにおいて個別に放出される。ii) 溶媒組成物及び第1の自動食器洗い洗剤組成物が下洗いの工程で放出され、第2の自動食器洗い洗剤組成物が本洗いの工程で放出される。iii) 第1の溶媒組成物及び第1の自動食器洗い洗剤組成物が下洗いの工程で放出され、第2の溶媒組成物及び第2の自動食器洗い洗剤組成物が本洗いの工程で放出される。iv) 溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物が、本洗いの工程時ににおいて同時に放出される。v) 溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物が、下洗いの工程及び本洗いの工程時ににおいて放出される。

別の実施例では、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを調理器具及び食器から除去する方法を提供し、この方法は、有機溶媒組成物の存在で自動食器洗い機の下洗いの工程で調理器具／食器を洗浄し、その後、自動食器洗いすすぎ組成物の存在で自動食器洗い機のすすぎ工程で調理器具／食器をすすぐことを含む。

【0010】

好ましい実施例では、有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物は、以下のi)又はii)のいずれかの形態で放出する。i) 個別の収容装置（例えば、液体組成物の場合には

個別のボトル、個別の袋など)から自動食器洗い機の同一の工程時に放出する。有機溶媒組成物は、本明細書で規定されるように、約100～約10,000ppm、好ましくは約500～約5,000ppmの洗浄液体における有機溶媒の濃度を提供することが好ましい。ii)複数に区切られた容器の個別の区画(例えば、液体組成物の場合には複数に区切られたボトル)から自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に放出する。好ましくは、有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物は、複数に区切られた容器の個別の区画から放出する。その供給率(溶媒組成物:洗剤組成物)は、約5:1～約1:50、好ましくは約2:1～約1:6、更に好ましくは約1:1～約1:5であり、有機溶媒の洗浄液体における濃度が、好ましくは約100～約10,000ppm、更に好ましくは約500～約5,000ppmとなるようにする。あるいは、有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物は、複数に区切られた容器の個別の区画から、下洗いの工程及び本洗いの工程のそれぞれに連続して放出する。このことは、不相溶性の製品において、有機溶媒組成物と自動食器洗い洗剤組成物の相互作用を減らすために有用なことがある。有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物が複数に区切られた容器の個別の領域から同時に放出される場合、有機溶媒組成物及び/又は自動食器洗い洗剤組成物が、洗浄液体に接触する前に直接混ざらないように物理的に区分されていることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0011】

本発明は、多相の「一体型」製品を使用して作業を減らすこともできる。例えば、本発明の別の実施例では、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを調理器具及び食器から除去する方法を提供し、この方法は、自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に、多相洗剤組成物の個別の部分放出することを含む。このとき、多相洗剤組成物は、少なくとも有機溶媒組成物を含む第1相及び少なくとも自動食器洗い洗剤組成物を含む第2相を含有する。多相洗剤組成物は、例えば、ボトル入りの多層の液体(コアセルベートなど)やゲルの形態をとることができる。あるいは、錠剤本体の形成空洞や凹部にゲルの形態で挿入した溶媒組成物を含有する、多相の錠剤の形態をとることができる。いずれの場合にも、洗浄工程時に放出される溶媒の濃度は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきにとって有益な濃度である必要がある。

【0012】

本発明は、複数の有機溶媒組成物を使用することも想定している。例えば、本発明の別の観点では、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを調理器具及び食器から除去する方法を提供し、この方法は、自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に、溶媒特性が異なる複数の有機溶媒組成物を放出することを含む。これには例えば、下洗いの工程時に第1の溶媒組成物、本洗いの工程時に第2の溶媒組成物を放出することなどがある。性能を最適にするために、異なる汚れ及び/又は基材に対する特異性を有するように、異なる有機溶媒組成物を設計する。異なる有機溶媒組成物は、食器洗い機の異なる工程時に放出することができる。このとき、異なる自動食器洗い洗剤組成物を添加しても、添加しなくてもよい。例えば、下洗いの工程時に第1の溶媒組成物及び第1の自動食器洗い洗剤組成物を放出し、本洗いの工程時に第2の溶媒組成物及び第2の自動食器洗い洗剤組成物を放出することができる。

【0013】

本発明の別の実施例では、有機溶媒組成物は1回用量の形態であることができ、1回以上繰り返される洗浄工程時において、組成物の放出を制御することができる(例えば、放出を遅らせたり、中断したり、開始したり、緩慢にすることができる)。好ましい1回用量の形態では、溶媒組成物はひとつの区画又は複数の区画を有する袋に詰める。本明細書に用いるのに好適な有機溶媒組成物は、有機アミン溶媒又は汚れの除去に有効なその他の添加剤を含有し、約24.5mN/m未満、好ましくは約24mN/m未満、更に好ましくは約23.5mN/m未満の液体表面張力を有する。

【0014】

好ましい実施例では、有機溶媒組成物は更に拡散補助剤を含有する。拡散補助剤は、有機溶媒と汚れの間の界面張力を減らすように働くため、有機溶媒は汚れの湿潤性を高めるこ

とができる。汚れの除去に有効な有機溶媒を含有する本明細書の組成物に拡散補助剤を添加すると、拡散補助剤は組成物の表面張力を下げることができる。このとき、拡散補助剤は、組成物の表面張力を拡散補助剤自身の表面張力より下げることができるものが好ましい。特に有用な拡散補助剤は、表面張力を約 30 mN/m 未満、好ましくは約 28 mN/m 未満、更に好ましくは約 26 mN/m 未満、とりわけ約 24 mN/m 未満に下げることができるものである。表面張力は、本明細書では 25 °C で測定する。本明細書に用いる拡散補助剤は、有機溶媒、湿潤剤、及びこれらの混合物から選択することができる。

【0015】

本発明は、单相の「一体型」製品に適用することもできる。この観点において、食品の調理汚れ、焼きつき、及び焦げつきを調理器具及び食器から除去する方法は、自動食器洗い洗剤組成物の存在で自動食器洗い機で調理器具／食器を洗浄することを含み、この自動食器洗い洗剤組成物は、界面活性剤（好ましくは低発泡非イオン性界面活性剤を含む）、洗浄ビルダー及び有機溶媒系を含有する。このとき、洗浄液体における濃度は、約 10 ～約 1,000 ppm の界面活性剤、約 100 ～約 5,000 ppm の洗浄ビルダー、及び約 100 ～約 10,000 ppm、好ましくは約 500 ～約 5,000 ppm の有機溶媒を十分に提供できる濃度である。

本発明の方法において、有機溶媒組成物は、液体、ペースト、クリーム又はゲルの形態であることができ、任意にカプセルに封入し、ひとつの区画又は複数の区画を有する袋に詰め、あるいは多孔質キャリア材料に吸収させることができる。溶媒組成物は水性であってもよいが、無水であるほうが好ましい。本明細書に用いるのに好ましい袋は、水溶性且つ耐溶媒性の部分加水分解性 PVA 袋である。

【0016】

本明細書に用いるのに最適な有機溶媒系は、非常に低い液体表面張力と、重合油脂でコーティングした基材上の接触角に特徴を有する。更に、これらの有機溶媒系は一般に、相乗作用のある接触角と低い表面張力を示す混合溶媒系から構成される。本明細書における有機溶媒系は、25 °C で約 27 mN/m 未満、好ましくは約 25 mN/m 未満の液体表面張力を有することが好ましい。本発明に好適な有機溶媒系は、複数の溶媒成分を含有し、その濃度は、有機溶媒系が各溶媒成分のいずれの表面張力より小さい（好ましくは約 1 mN/m 以上小さい）表面張力を有するような濃度である。接触角に関しては、溶媒系を含有する組成物が、重合油脂でコーティングしたガラス基材上で、25 °C において 20 ° 未満、好ましくは 10 ° 未満、更に好ましくは 5 ° 未満の前進接触角を示すことが好ましい。更に、混合溶媒系を含有する組成物の前進接触角は、溶媒系の個々の成分を含んだ同等の組成物の前進接触角より小さい必要がある。このような溶媒系及び組成物は、炭素含量の多い焦げつき汚れを調理器具及び食器から除去するのに最適であることが確認されている。

【0017】

接触角の測定方法は以下のとおりである。試料プレート（調製方法は以下に記載する）を液体に浸けた後、引き上げて、接触角を Wilhelmy 法に従って計算する。沈めた深さに応じて試料に加えた力を測定する（Krus K12 表面張力計及び System K121 ソフトウェアを使用する）。この力は固体表面上の液体の接触角に比例する。試料プレートは以下のように調製する。キャノーラ油 30 ～50 g をビーカー内にスプレーする。キャノーラ油にスライドガラス（3 × 9 × 0.1 cm）を浸け、表面を完全にコートする。これにより、表面上に均一に分散した油の層ができる。油約 0.5 g が放出され、油が均一に配置されるまで、スライドガラス表面上の製品の重量を調整する。調整後、スライドガラスを 450 ° F で 20 分焼き、室温まで放冷する。

【0018】

本明細書に用いるのに好適な有機溶媒は広範囲に及ぶが、アルコール、アミン、エステル、グリコールエーテル、グリコール、テルペン類及びこれらの混合物から選択されることが好ましい。有機溶媒系は、上述した揮発性溶媒成分の規定に適合するように処方されることが好ましい。非常に好ましい実施例では、溶媒系は、25 °C で約 0.1 mmHg より

大きく大気圧より大きい蒸気圧を有する溶媒成分を、約 50 % 未満、好ましくは 20 % 未満、更に好ましくは 10 % 未満含有すると考えられる。非常に好ましい実施例では、溶媒は、約 150 °C 未満の沸点、約 100 °C 未満の引火点、又は 25 °C で約 1 mmHg より大きく大気圧より大きい蒸気圧を有する溶媒成分を基本的に含まない（約 5 重量 % 未満）。

【0019】

本明細書に用いる有機溶媒系は、有機アミン溶媒（アルカノールアミン、アルキルアミン、アルキレンアミン及びこれらの混合物など）、アルコール溶媒（芳香族アルコール、脂肪族アルコール（好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ ）、環式脂肪族アルコール及びこれらの混合物など）、グリコール及びグリコール誘導体（ $C_2 \sim C_3$ の（ポリ）アルキレングリコール、グリコールエーテル、グリコールエステル及びこれらの混合物など）、並びに有機アミン溶媒、アルコール溶媒、グリコール及びグリコール誘導体から選択された混合物から選択されることが好ましい。ある好ましい実施例では、有機溶媒は、有機アミン（とりわけアルカノールアミン、更にとりわけ 2-アミノアルカノール）溶媒及びグリコールエーテル溶媒を、好ましくは約 3 : 1 ~ 約 1 : 3 の重量比で含有する。このとき、グリコールエーテル溶媒は、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル及びこれらの混合物から選択される。グリコールエーテルは、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及びプロピレングリコールブチルエーテルが、とりわけ約 1 : 2 ~ 約 2 : 1 の重量比で混合した混合物であることが好ましい。

10

20

【0020】

別の好ましい実施例では、好適な有機溶媒は、1 以上の水溶性又は分散性有機アミン溶媒（とりわけアルカノールアミン溶媒）を含有し、この有機アミン溶媒は、好ましくはヒドロキシ化されたものであり、8.8 以上、好ましくは 9.3 以上、更に好ましくは 9.8 以上の pK_a を有する。これらの実施例では、有機溶媒系は、 pK_a が約 9.5 以下の第 1 の有機アミン溶媒と pK_a が約 9.5 より大きい第 2 の有機アミン溶媒の混合物を含有することが好ましい。また、本明細書に用いるのに好ましい有機溶媒は有機アミンの塩を含有する。この塩は自動食器洗い機の洗浄液体の pH が有機アミンの最も高い pK_a より高くなるように洗浄液体に添加される。その結果、有機アミン溶媒の供給源として機能する。好適な塩の対イオンには、ハロゲン化物（塩化物、臭化物など）、オキシアニオン（硫酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩など）及び界面活性剤の陰イオンが含まれる。

30

【0021】

好ましい実施例では、有機溶媒は 1 つ以上の有機アミンを含有する。この有機アミンは、自動食器洗い機の洗浄液体の pH が有機アミンの最も高い pK_a より高くなるように、アンモニウム塩の形態で洗浄液体に添加される。

ある種の湿潤剤を添加すると、溶媒系の効果を更に向上させることができる。有機溶媒系は、溶媒系の表面張力を低下させるために有効な湿潤剤と共に使用することが好ましい。このとき、溶媒系の表面張力は、湿潤剤の表面張力より 1 mN/m 以上低くなることが好ましい。湿潤剤は、約 30 mN/m 未満、好ましくは約 28 mN/m 未満、更に好ましくは約 26 mN/m 未満の表面張力を有する有機界面活性剤から選択されることが好ましい。本明細書に用いるのに好ましい湿潤剤は、シリコーンポリエーテルコポリマー、とりわけシリコーンポリ（アルキレンオキシド）コポリマーであり、このときアルキレンは、エチレン、プロピレン及びこれらの混合物から選択される。

40

【0022】

溶媒パラメータに関して、有機溶媒は以下の a) ~ e) から選択することができる。

a) $20 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上のハンセン溶解度パラメータ、 $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上、好ましくは $12 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の極性パラメータ、及び $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ 以上の水素結合パラメータを有する極性の水素結合溶媒。

50

b) $20 (\text{Mpa})^{1/2}$ 以上のハンセン溶解度パラメータ、 $7 (\text{Mpa})^{1/2}$ 以上、好ましくは $12 (\text{Mpa})^{1/2}$ 以上の極性パラメータ、及び $10 (\text{Mpa})^{1/2}$ 以上の水素結合パラメータを有する極性の非水素結合溶媒。

c) $20 (\text{Mpa})^{1/2}$ 未満のハンセン溶解度パラメータ、 $7 (\text{Mpa})^{1/2}$ 以上の極性パラメータ、及び $10 (\text{Mpa})^{1/2}$ 以上の水素結合パラメータを有する両親媒性溶媒。

d) $7 (\text{Mpa})^{1/2}$ 未満の極性パラメータ、及び $10 (\text{Mpa})^{1/2}$ 未満の水素結合パラメータを有する非極性溶媒。

e) これらの混合物。

【0023】

本発明は、自動食器洗い機又は食器洗いの下洗いの工程で使用するのに好適な洗剤パック及び多成分製品にも関し、焼きつき及び焦げつき汚れの除去並びにその他の洗浄性の利点を提供する。ある実施例では、2つ又はそれ以上の自動食器洗い洗剤及び／又は補助製品を含有する自動食器洗い洗剤パックと、独立しているが連結できる2つ又はそれ以上の製品及び装置（例えば、電気ポンプ装置など）の部分を含む容器を提供している。これは、自動食器洗い機の同一又は異なる工程時に2つ又はそれ以上の製品の一定量を放出するためである。このパックは、容器から放出される2つ又はそれ以上の製品の相対分配率を制御する装置を含むこともできる。このパックは、有機溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤組成物を含み、調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するために使用されることが好ましい。好ましい実施例では、2つ又はそれ以上の自動食器洗い洗剤又は補助製品は、レオロジーが一致したゲルの形態である。組成物が、同じ剪断条件下で同等の降伏値（相違は約50%未満、好ましくは約20%未満）及び／又は同等の粘度（相違は約50%未満、好ましくは約20%未満）を有する場合、組成物のレオロジーが一致していると考えられる。

10

20

30

40

50

【0024】

本発明は、自動食器洗いに使用するのに好適な有機溶媒組成物にも関する。ある実施例では、有機溶媒組成物は、調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき又は焦げつきを除去するための有機溶媒系を約1～約99%、好ましくは約5～約90%含有し、漂白剤を約0.5～約50%、好ましくは約5～約25%、洗浄酵素を約0.0001～約10%含有する。組成物は好ましくはゲルの形態であり、増粘剤（メチルセルロース又はその他の非イオン性セルロース系増粘剤など）を含有する。溶媒組成物は好ましくは無水であり（水分含有量は約5%未満、好ましくは約1%未満）、平均粒子サイズが約10～約100 μm 、好ましくは約25～約75 μm の粒子状懸濁液の形態の漂白剤を含有する。組成物はビルダーを含まないか、ほとんどビルダーを含まないこともある。本発明の特徴として、本発明の溶媒組成物は、有機アミン溶媒を含めた広範囲の溶媒を使用することができ、組成物の水分含有量を注意して管理すれば、漂白剤の安定性を保つことができる。

【0025】

本発明は、自動食器洗いに使用するのに好適な洗剤組成物にも関する。ある実施例では、自動食器洗い洗剤組成物は、約0.05重量%～約10重量%の低発泡非イオン性界面活性剤、約1重量%～約30重量%の有機アミン（好ましくはアルカノールアミン、とりわけモノエタノールアミン）溶媒及び約5重量%以上の洗浄ビルダーを含有する。自動食器洗い洗剤組成物は、約2重量%～約20重量%、好ましくは約5重量%～約15重量%のアルカノールアミン、約5重量%以上の洗浄ビルダー及び約0.1重量%～約5重量%の低発泡非イオン性界面活性剤を含有するゲルの形態であることが好ましい。いずれの低発泡非イオン性界面活性剤（又は非イオン性界面活性剤及び石鹼泡抑制剤の組み合わせ）も本明細書において使用することができるが、末端保護された非イオン性界面活性剤や、アミノオキシド及び末端保護された非イオン性界面活性剤の組み合わせが好ましい。組成物は、約9.0以上、好ましくは約10.5以上、更に好ましくは約11以上のpH（1%水溶液）を有することが好ましい。

【0026】

ある実施例では、自動食器洗い洗剤組成物は、約 0.05 重量%～約 10 重量%の低発泡非イオン性界面活性剤、約 1 重量%～約 30 重量%の有機溶媒（好ましくはアルカノールアミン溶媒）、約 5 重量%以上の洗浄ビルダー及び湿潤剤（好ましくはシリコーンポリ（アルキレンオキシド）コポリマー）を含有する。

【0027】

好ましい実施例では、以下の i) 及び ii) を含有する自動食器洗い洗剤パックを提供する。i) 自動食器洗いに使用するのに好適な有機溶媒組成物であり、調理器具及び食器から食品の調理汚れ、焼きつき又は焦げつきを除去するための有機溶媒系を約 1～約 99%、好ましくは約 5～約 90%、とりわけ約 40～約 80% 含有し、漂白剤を約 0.5～約 50%、好ましくは約 5～約 25%、洗浄酵素を約 0.0001～約 10% 含有する。このとき、組成物は粒子状懸濁液の形態の漂白剤を含む無水ゲルの形態である。ii) 自動食器洗い洗剤組成物であり、約 0.05 重量%～約 10 重量%の低発泡非イオン性界面活性剤、任意に約 1 重量%～約 30 重量%の有機アミン（好ましくはアルカノールアミン溶媒）及び約 5 重量%以上の洗浄ビルダーを含有する。自動食器洗い洗剤組成物は、組成物の約 2 重量%～約 20 重量%、好ましくは約 5 重量%～約 15 重量%のアルカノールアミン、約 5 重量%以上の洗浄ビルダー（トリポリリン酸ナトリウムカリウムなど）及び約 0.1 重量%～約 5 重量%の低発泡非イオン性界面活性剤を含有するゲルの形態であることが好ましい。

10

【0028】

本発明の組成物は揮発性有機含量が低いことも特徴であり、約 20%未満、好ましくは約 10%未満、更に好ましくは約 5%未満の揮発性有機含量を有することが好ましい。

20

本明細書において溶媒組成物及び食器洗い洗剤組成物に使用するのに好適な増粘剤成分には、粘弾性且つ揺変性の増粘剤成分が挙げられ、その濃度は約 0.1 重量%～約 10 重量%、好ましくは約 0.25 重量%～約 5 重量%、最も好ましくは約 0.5 重量%～約 3 重量%である。好適な増粘剤成分には、分子量が約 500,000～約 10,000,000、好ましくは約 750,000～約 4,000,000 のポリマーが含まれる。好ましい架橋ポリカルボキシレートポリマーは、好ましくはカルボキシビニルポリマーである。このような化合物は、米国特許第 2,798,053 号（1957 年 7 月 2 日発行、Brown）に開示されている。この特許には、カルボキシビニルポリマーの製造方法も開示されている。カルボキシビニルポリマーは液体揮発性有機炭化水素に実質上不溶性であり、空気露出時に次元的に安定性である。

30

【0029】

カルボキシビニルポリマーの製造に使用するのに好ましい多価アルコールには、オリゴ糖、カルボニル基がアルコール基に転化したオリゴ糖の還元誘導体、ペンタエリスリトールからなる群から選択される多価アルコールが含まれる。最も好ましい多価アルコールは、スクロース又はペンタエリスリトールである。変性多価アルコールのヒドロキシル基がアルキル基でエーテル化され、多価アルコールが多価アルコール分子当たり少なくとも 2 つのアリルエーテル基を有することが好ましい。ポリオールがスクロースである場合、スクロースはスクロース分子当たり少なくとも約 5 つのアリルエーテル基を有することが好ましい。ポリオールのポリエーテルは全モノマーの好ましくは約 0.1～約 4%、更に好ましくは約 0.2～約 2.5% である。

40

【0030】

本明細書に使用するカルボキシビニルポリマーの製造に使用するのに好ましいモノマーオレフィン性不飽和カルボン酸には、モノマー重合性 α - β モノオレフィン性不飽和低級脂肪族カルボン酸が含まれる。更に好ましいのは、以下の構造を有するモノマーモノオレフィン性アクリル酸である。



R は水素及び低級アルキル基からなる群より選択される置換基である。最も好ましいのはアクリル酸である。

【0031】

50

多様なカルボキシビニルポリマー、ホモポリマー及びコポリマーが、B. F. Goodrich Company (ニューヨーク) から Carbo pol (登録商標) の名前で市販されている。これらのポリマーはカルボマー又はポリアクリル酸としても知られている。本発明の処方には有用なカルボキシビニルポリマーには、Carbo pol 910 (分子量約750,000)、Carbo pol 941 (分子量約1,250,000)、並びにCarbo pol 934 (分子量約3,000,000) 及び940 (分子量約3,000,000及び4,000,000) が含まれる。更に好ましいCarbo pol シリーズは、製造工程で酢酸エチル及びシクロヘキサンを使用するCarbo pol 981、2984、980及び1382である。

【0032】

好ましいポリカルボキシレートポリマーは、非直鎖状で水分散性の、ポリアルケニルポリエーテルで架橋したポリアクリル酸 (分子量約750,000～約4,000,000) である。

これらのポリカルボキシレートポリマーのうち、本発明に使用するのに非常に好ましい例は、BASF Corporationから市販されているポリアクリル酸のSokalan PHC-25 (登録商標)、及びB. F. Goodrichから市販されているCarbo pol 600シリーズ樹脂であり、更に好ましくは3-V Chemical Corporationから市販されているPolygel DKである。本明細書において記述したポリカルボキシレートポリマーの混合物も、本発明において使用することができる。

【0033】

その他の好適な増粘剤成分には、無機粘土 (例えば、ラポナイト、ケイ酸アルミニウム、ベントナイト、燐蒸シリカ) が含まれる。好ましい粘土増粘剤成分は、天然産でも、合成品であってもよい。好ましい合成粘土には、Southern Clay Products, IncからLaponite (商標) の名前で市販されている合成スメクタイト型粘土がある。特に有用なものは、Laponite RDなどのゲル形成等級、及びLaponite RDSなどのゾル形成等級である。天然産粘土には、ある種のスメクタイト及びアタパルジャイト粘土が含まれる。粘土及び高分子増粘剤の混合物も本明細書に用いるのに好適である。

本組成物に使用可能なその他の種類の増粘剤には、キサンタンガム、イナゴマメゴム、グアーガムなどの天然ゴム類が含まれる。セルロースタイプの増粘剤では、ヒドロキシエチル及びヒドロキシメチルセルロース (Dow Chemicalから市販されているETHOCEL及びMETHOCEL (登録商標)) も使用することができる。

【0034】

洗浄に最適な本発明の溶媒系及び組成物の多くが、構造及び種類が既知の部分加水分解性PVA袋材料に優れた適合性を示すことも、本発明の特徴の1つである。既知の極性又は加水分解性結合溶媒物質 (例えば、エタノールアミン) の多くは、それ自体PVA材料との適合性が低く、製品の安定性に深刻な問題を与えるため、これは驚くべき事実である。極性水素結合溶媒 (有機アミンなど) と共溶媒の混合物を含有する溶媒系は、特にこの点において有益である。この共溶媒は、極性非水素結合溶媒、両親媒性溶媒、非極性溶媒及びこれらの混合物から選択される。組成物中にアミン塩の形態で有機アミンが存在することも、PVAの適合性向上にとって有益である。また、プロパノールアミン (2-アミノ-2-メチルプロパノールなど) に基づく溶媒系及び成分も、PVAの適合性向上にとって有益である。袋に詰めるのに好適な組成物は、通常、溶媒系成分の比率が大きく、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは70重量%以上の溶媒系を含有すると考えられる。

最後に、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを調理器具及び食器から除去するために、自動食器洗い機における有機溶媒系の使用も開示している。

【0035】

(発明の詳細な説明)

10

20

30

40

50

本発明は、従来の自動食器洗い洗剤組成物の添加物として、溶媒組成物の使用を想定している。また、専用の溶媒組成物と食器洗い洗剤組成物の組み合わせを含有する、多成分食器洗い製品も想定している。更に、本発明は、アルカリ性洗剤と溶媒機能の両方を有する、いわゆる「一体型」洗剤製品も想定している。添加物及び多成分製品の場合、2つの組成物は、本発明において同じ物理形態である必要はない。有機溶媒組成物は、例えば、液体、ペースト、クリーム、ゲル、粉末、顆粒又は錠剤といったいずれの物理形態であってもよく、同様に自動食器洗い洗剤組成物もこれらのいずれの形態であってもよい。ただし、両組成物が液体又はゲルの形態であるか、あるいは有機溶媒組成物が液体又はゲルの形態であり、自動食器洗い洗剤組成物が粉末、顆粒又は錠剤の形態であることが好ましい。本明細書に使用される組成物は、いずれか好適な容器から放出することができる。この容器には、例えば、ボトル（ポンプ付きボトル、スクイーズボトル）、ペーストディスペンサー、カプセル、複数の区画を有するボトル、複数の区画を有するカプセル、袋及び複数の区画を有する袋などがある。

10

【0036】

本明細書における溶媒組成物は1つ以上の有機溶媒を含有し、更に、界面活性剤、漂白剤、酵素、酵素安定化成分、増粘剤なども含有することができる。

有機溶媒は、調理器具／食器や自動食器洗い機の種々の部品と適合性を有するように選択することが必要である。更に、溶媒は、効率的で安全である必要があり、1 mmHg以上（好ましくは0.1 mmHg以上）において約50重量%未満、好ましくは約30重量%未満、更に好ましくは約10重量%未満の揮発性有機含量を有するものを使用する。また、溶媒系においては、極めてマイルドで心地良いものである必要がある。本明細書において使用される個々の有機溶媒は、一般に約150℃以上の沸点、約100℃以上の引火点、及び約1 mmHg未満（好ましくは25℃で0.1 mmHg未満且つ大気圧未満）の蒸気圧を有する。

20

【0037】

本明細書に使用可能な溶媒には、以下のi)～v)が含まれる。i) アルコール。例えば、ベンジルアルコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、フルフリルアルコール、1,2-ヘキサジオール及びその他類似の物質。ii) アミン。例えば、アルカノールアミン（例えば、一級アルカノールアミン（モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、β-アミノアルカノール）、二級アルカノールアミン（ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-(メチルアミノ)エタノール）、三級アルカノールアミン（トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン））、アルキルアミン（一級アルキルアミン（モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、シクロヘキシルアミン）、二級アルキルアミン（ジメチルアミン））、アルキレンアミン（一級アルキレンアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン））及びその他類似の物質。iii) エステル。例えば、乳酸エチル、メチルエステル、アセト酢酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート及びその他類似の物質。iv) グリコールエーテル。例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル及びその他類似の物質。v) グリコール。例えば、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコール（2-メチル-2,4-ペンタジオール）、トリエチレングリコール、組成物及びジプロピレングリコール及びその他類似の物質、及びこれらの混合物。

30

40

【0038】

食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを調理器具及び食器から除去するのに有効で、本明細書に使用される好ましい溶媒には、アルカノールアミン（とりわけモノエタノールア

50

ミン)、 β -アミノアルカノール(とりわけ2-アミノ-2-メチルプロパノール(第三炭素にアミン基を有する β -アミノアルカノールの中で最も分子量が小さいため、アミン基の反応性を最低限に抑える))、及びこれらの混合物が含まれる。

本明細書における洗剤及び洗浄性組成物は、従来の洗浄成分を含有することができ、洗浄機能を有する有機溶媒や、キャリア機能又は希釈機能、あるいはその他特定の機能を有する有機溶媒も含有することができる。組成物は一般にビルダーを含み、着色剤、漂白剤、界面活性剤、アルカリ性成分、酵素、増粘剤(液体、ペースト、クリーム又はゲル組成物の場合)、耐食剤(例えば、ケイ酸ナトリウム)、向水性物質(例えば、クメン硫酸ナトリウム)及び分解結合剤(粉末、顆粒又は錠剤の場合)から選択することができる1つ以上の洗剤活性成分を含有すると考えられる。非常に好ましい洗剤成分には、ビルダー化合物、アルカリ性成分、界面活性剤、酵素及び漂白剤が含まれる。

他に指定がない場合には、本明細書で以下に記述する成分は、有機溶媒組成物及び洗剤組成物(又は洗浄性組成物)の両方あるいはいずれか一方に添加することができる。

【0039】

界面活性剤

自動食器洗いに使用する本発明の方法において、洗剤界面活性剤は、単独でも、その他の成分(つまり、石鹼泡抑制剤)との組み合わせにおいても、低発泡性であることが好ましい。本発明の組成物及び方法において、硬質表面の洗浄又は食器洗いの下洗いに使用するために、洗剤界面活性剤は、直接適用するには発泡性であり、自動食器洗いに使用するには低発泡性であることが好ましい。本明細書に好適な界面活性剤には、陰イオン性界面活性剤(例えば、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルグリセリルスルホネート、アルキル及びアルケニルスルホネート、アルキルエトキシカルボキシレート、N-アシルサルコシネート、N-アシルタウレート、アルキルサクシネート及びスルホサクシネートなど。これらのアルキル、アルケニル又はアシル部分は、 $C_5 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_{10} \sim C_{18}$ の直鎖又は分岐鎖状である)、陽イオン性界面活性剤(例えば、塩素エステル(米国特許第4,228,042号、米国特許第4,239,660号、及び米国特許第4,260,529号)及びモノ $C_6 \sim C_{16}$ N-アルキル又はアルケニルアンモニウム界面活性剤など。これらの残存N位はメチル基、ヒドロキシエチル基又はヒドロキシプロピル基で置換されている)、低曇点及び高曇点の非イオン性界面活性剤及びそれらの混合物(例えば、非イオン性アルコキシル化界面活性剤(とりわけ $C_6 \sim C_{18}$ の一級アルコールから誘導されたエトキシレート)、エトキシル化~プロポキシル化アルコール(例えば、Olin CorporationのPoly-Tergent(登録商標)SLF18)、エポキシ末端保護ポリ(オキシアルキル化)アルコール(例えば、Olin CorporationのPoly-Tergent(登録商標)SLF18B、WO-A-94/22800参照)、エーテル末端保護ポリ(オキシアルキル化)アルコール界面活性剤及びブロックポリオキシエチレン~ポリオキシプロピレン高分子化合物(例えば、BASF-Wyandotte Corp. (ミシガン州ワイアンドット)から市販されているPLURONIC(登録商標)、REVERSED PLURONIC(登録商標)、及びTETRONIC(登録商標))、両性界面活性剤(例えば、 $C_{12} \sim C_{20}$ のアルキルアミンオキシド(本明細書に使用するのに好ましいアミンオキシドには、ラウリルジメチルアミンオキシド及びヘキサデシルジメチルアミンオキシドが含まれる)及びアルキル両性カルボン酸界面活性剤(例えば、Miranol(商標)C2M))、双性界面活性剤(例えば、ベタイン及びスルタイン)及びこれらの混合物が含まれる。本明細書において好適な界面活性剤は、例えば、米国特許第3,929,678号、米国特許第4,259,217号、欧州特許第0,414,549号、WO-A-93/08876号、及びWO-A-93/08874号に開示されている。界面活性剤は典型的に、組成物の約0.2重量%~約30重量%、更に好ましくは約0.5重量%~約10重量%、最も好ましくは約1重量%~約5重量%の割合で存在する。本明細書に用いるのに好ましい界面活性剤は低発泡性であり、低曇点非イオン性界面活性剤及び高発泡性界面活性剤と低曇点非イオン性界面活性剤(この場合

10

20

30

40

50

、石鹼泡抑制剤として働く）との混合物が含まれる。

【0040】

ビルダー

本明細書に用いるのに好適なビルダーには、水溶性ビルダー（例えば、クエン酸塩、炭酸塩及びポリリン酸塩（例えば、トリポリリン酸ナトリウム及びトリポリリン酸ナトリウム6水和物、トリポリリン酸カリウム及びトリポリリン酸ナトリウム及びカリウムの混合物））及び部分水溶性又は不溶性ビルダー（例えば、結晶性層状ケイ酸塩（欧州特許第0, 164, 514号及び欧州特許第0, 293, 640号）及びアルミノケイ酸塩（ゼオライトA、B、P、X、HS及びMAPなど））が含まれる。ビルダーは典型的に、組成物の約1重量%～約80重量%、好ましくは約10重量%～約70重量%、最も好ましくは約20重量%～約60重量%の割合で存在する。

SiO₂ : Na₂Oの比が1.8～3.0、好ましくは1.8～2.4、最も好ましくは2.0である非晶性ケイ酸ナトリウムも、本明細書において使用することができる。ただし、長期保存安定性の観点から、非常に好ましいのは、総ケイ酸塩（非晶性及び結晶性）を約22%未満、好ましくは約15%未満含有する組成物である。

【0041】

酵素

本明細書において好適な酵素には、細菌及び真菌セルラーゼ（例えば、Carezyme及びCelluzyme（Novo Nordisk A/S））、ペルオキシダーゼ、リパーゼ（例えば、Amano-P（Amano Pharmaceutical Co.））、M1 Lipase（登録商標）及びLipomax（登録商標）（Gist-Brocades）、並びにLipolase（登録商標）及びLipolase Ultra（登録商標）（Novo）、クチナーゼ、プロテアーゼ（例えば、Esperase（登録商標）、Alcalase（登録商標）、Durazym（登録商標）、及びSavinase（登録商標）（Novo）、並びにMaxatase（登録商標）、Maxacal（登録商標）、Properase（登録商標）、及びMaxapem（登録商標）（Gist-Brocades）、α及びβアミラーゼ（例えば、Purafect Ox Am（登録商標）（Genencor）、並びにTermamyl（登録商標）、Ban（登録商標）、Fungamyl（登録商標）、Duramyl（登録商標）、及びNatalase（登録商標）（Novo））及びこれらの混合物が含まれる。酵素は本明細書において小球状、粒状、又は共粒状の形態で添加され、純粋な酵素として典型的に組成物の約0.0001重量%～約2重量%の割合で存在することが好ましい。

【0042】

漂白剤

本明細書において好適な漂白剤には、塩素漂白剤及び酸素漂白剤が含まれ、とりわけ無機過水和物塩（例えば、過ホウ酸ナトリウム1水和物及び4水和物及び放出率を制御するために任意にコーティングした過炭酸ナトリウム）（例えば、硫酸塩／炭酸塩コーティングに関しては英国特許第1, 466, 799号を参照）、有機過オキシ酸漂白剤前駆体及び／又は遷移金属コーティング漂白剤触媒（とりわけマンガン又はコバルト）を有する前形成有機過オキシ酸及びこれらの混合物が含まれる。無機過水和物塩は典型的に、組成物の約1重量%～約40重量%、好ましくは約2重量%～約30重量%、更に好ましくは約5重量%～約25重量%の割合で添加する。本明細書に用いるのに好ましい過オキシ酸漂白剤前駆体には、過安息香酸及び置換型過安息香酸の前駆体、陽イオン性過オキシ酸前駆体、過酢酸前駆体（例えば、TAED、アセトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム及びペンタアセチルグルコース）、過ノナン酸前駆体（例えば、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム（イソーNOBS）及びノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム（NOBS））、アミド置換型アルキル過オキシ酸前駆体（欧州特許第0, 170, 386号）、及びベンゾオキサジン過オキシ酸前駆体（欧州特許第0, 332, 294号及び欧州特許第0, 482, 807号）が含まれる。漂白剤前駆体は典型的に、組成物の約0.5重量%～約25重量%、好ましくは約1重量%～約10重

量%の割合で添加する。一方、前形成有機過オキシ酸は典型的に、組成物の約0.5重量%～約25重量%、好ましくは約1重量%～約10重量%の割合で添加する。本明細書に用いるのに好ましい漂白剤触媒には、トリアザシクロノナンマンガン及び関連錯体（米国特許第4,246,612号、米国特許第5,227,084号）、ビスピリジルアミンCo、Cu、Mn、Fe及び関連錯体（米国特許第5,114,611号）、並びにペンタミンアセテートコバルト（III）及び関連錯体（米国特許第4,810,410号）が含まれる。

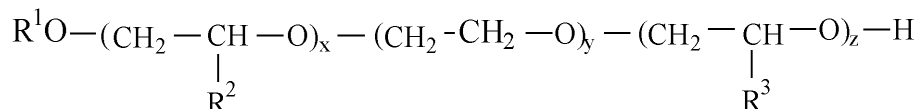
【0043】

低曇点非イオン性界面活性剤及び石鹼泡抑制剤

本明細書に用いるのに好適な石鹼泡抑制剤には、低曇点を有する非イオン性界面活性剤が含まれる。「曇点」とは、本明細書で使用する時、非イオン性界面活性剤の既知の特性であり、温度が上昇すると可溶性が低下する界面活性剤で生じるもので、異なる相が現れる温度を「曇点」と呼ぶ（Kirk Othmer、360～362頁参照）。本明細書で使用する時、「低曇点」非イオン性界面活性剤とは、30℃未満、好ましくは約20℃未満、更に好ましくは約10℃未満、最も好ましくは約7.5℃未満の曇点を有する非イオン性界面活性剤系成分として定義される。典型的な低曇点非イオン性界面活性剤には、非イオン性アルコキシル化界面活性剤（とりわけ一級アルコールから誘導されたエトキシレート）及びポリオキシプロピレン／ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン（PO／EO／PO）逆ブロックポリマーが含まれる。また、これらの低曇点非イオン性界面活性剤には、例えば、エトキシ化～プロポキシ化アルコール（例えば、Olin CorporationのPoly-Tergent（登録商標）SLF18）及びエポキシ末端保護ポリ（オキシアルキル化）アルコール（例えば、Olin CorporationのPoly-Tergent（登録商標）SLF18Bシリーズ、非イオン性物質として米国特許第5,576,281号に記述されている）が含まれる。好ましい低曇点界面活性剤は、以下の式を有するエーテル末端保護ポリ（オキシアルキル化）石鹼泡抑制剤である。

【0044】

【化1】



30

【0045】

R^1 は平均約7～約12個の炭素原子を有する直鎖アルキル炭化水素であり、 R^2 は約1～約4個の炭素原子を有する直鎖アルキル炭化水素であり、 R^3 は約1～約4個の炭素原子を有する直鎖アルキル炭化水素であり、 x は約1～約6の整数、 y は約4～約15の整数及び z は約4～約25の整数である。

その他の低曇点非イオン性界面活性剤は、以下の式を有するエーテル末端保護ポリ（オキシアルキル化）である。



40

R_1 は約7～約12個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖、飽和又は不飽和、置換型又は非置換型、脂肪族又は芳香族の炭化水素基から成る群から選択され、 R_{11} は同じ基でも異なる基でもよく、上記のいずれかの分子のうち、分岐鎖又は直鎖状 $C_2 \sim C_7$ のアルキレンから成る群から独立して選択され、 n は1～約30の数であり、 R_{111} は以下の群から選択される。

【0046】

(i) 1～3個のヘテロ原子を有する4～8員環の置換型又は非置換型複素環、及び
(ii) 約1～約30個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖、飽和又は不飽和、置換型又は非置換型、環式又は非環式、脂肪族又は芳香族の炭化水素基。

(b) R^2 が(ii)の場合、(A) R^1 の少なくとも1つが $C_2 \sim C_3$ アルキレン以外 50

のものであるか、あるいは (B) R^2 が 6 ~ 30 個の炭素原子を有し、更に R^2 が 8 ~ 18 個の炭素原子を有する場合、R は $C_1 \sim C_5$ アルキル以外のものである。

【0047】

本明細書に好適なその他の成分には、分散性、再付着防止性、汚れ放出性又はその他の洗浄特性の発明を有する有機ポリマーが含まれる。その割合は、組成物の約 0.1 重量% ~ 約 30 重量%、好ましくは約 0.5 重量% ~ 約 15 重量%、最も好ましくは約 1 重量% ~ 約 10 重量% である。本明細書において好ましい再付着防止ポリマーには、ポリマー含有アクリル酸（例えば、Sokalan PA30、PA20、PA15、PA10 及び Sokalan CP10 (BASF GmbH)、Acusol 45N、480N、460N (Rohm and Haas)）、アクリル酸/マレイン酸コポリマー（例えば、Sokalan CP5）及びアクリル/メタクリルコポリマーが含まれる。本明細書において好ましい汚れ放出ポリマーには、アルキル及びヒドロキシアルキルセルロース（米国特許第 4,000,093 号）、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン及びこれらのコポリマー、並びにエチレングリコール、プロピレングリコール及びこれらの混合物のテレフタレートエステルに基づく非イオン性及びアニオン性ポリマーが含まれる。

10

【0048】

重金属イオン封鎖剤及び結晶成長阻害剤は、一般に組成物の約 0.005 重量% ~ 約 20 重量%、好ましくは約 0.1 重量% ~ 約 10 重量%、更に好ましくは約 0.25 重量% ~ 約 7.5 重量%、最も好ましくは約 0.5 重量% ~ 約 5 重量% の割合で本明細書に用いるのに好適である。これらには、例えば、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホネート）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホネート）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホネート）、エチレンジホスホネート、ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホネート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミノテトラアセテート、エチレンジアミン-N, N'-ジサクシネートの塩及び遊離酸の形態が挙げられる。

20

【0049】

本明細書における組成物は、腐食防止剤を含有することができる。これには、例えば、組成物の約 0.05 重量% ~ 約 10 重量%、好ましくは約 0.1 重量% ~ 約 5 重量% の割合で含有される有機銀コーティング剤（とりわけ、Wintershall（ドイツ、ザルツバーゲン）から市販されている Winog 70 などのパラフィン）、窒素含有腐食防止剤化合物（例えば、ベンゾトリアゾール及びベンズイマダゾール-英国特許第 1,137,741 号参照）及び組成物の約 0.005 重量% ~ 約 5 重量%、好ましくは約 0.01 重量% ~ 約 1 重量%、更に好ましくは約 0.02 重量% ~ 約 0.4 重量% の割合で含有される Mn(II) 化合物（とりわけ、有機配位子の Mn(II) 塩）が挙げられる。

30

本明細書におけるその他の好適な成分には、着色剤、約 0.01 ~ 約 5 % の割合で含有される水溶性ビスマス化合物（例えば、酢酸ビスマス及びクエン酸ビスマス）、約 0.01 ~ 約 6 % の割合で含有される酵素安定剤（例えば、カルシウムイオン、ホウ酸、プロピレングリコール及び塩素漂白剤捕捉剤）、石灰石鹼分散剤 (WO-A-93/08877 号参照)、石鹼泡抑制剤 (WO-A-93/08876 号及び欧州特許第 0,705,324 号参照)、ポリマー染料転移阻害剤、光学的光沢剤、香料、充填剤及び粘土が含まれる。

40

【0050】

液体洗剤組成物は、キャリアとして水及びその他の揮発性溶媒を含有することができる。本発明の液体洗剤には、少量の低分子量一級又は二級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロパノール）を使用することができる。少量で使用されるその他の好適なキャリア溶媒には、グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ソルビトール及びこれらの混合物が含まれる。

【0051】

（実施例）

実施例に使用されている略語

50

実施例において、成分名の略語は次の意味を有する。

【 0 0 5 2 】

【 表 1 】

炭酸塩	: 無水炭酸ナトリウム	
STPP	: トリポリリン酸ナトリウム	
SKTP	: トリポリリン酸ナトリウムカリウム	
ケイ酸塩3. 2	: 非晶性ケイ酸ナトリウム($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ の比が3:2)	
ケイ酸塩	: 非晶性ケイ酸ナトリウム($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ の比が2. 0)	
SKS-6	: $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ という式で表される結晶性層状ケイ酸塩	
KOH	: 水酸化カリウム	
H_2SO_4	: 硫酸	
HEDP	: エタン1-ヒドロキシ-1, 1ジホスホン酸	10
PB1	: 過ホウ酸ナトリウム1水和物、平均粒子サイズ770 μm	
PBI-50	: 過ホウ酸ナトリウム1水和物、平均粒子サイズ50 μm	
Termamyl	: α -アミラーゼ、Novo Nordisk A/S から市販されている	
FN3	: プロテアーゼ、Genencor から市販されている	
Savinase	: プロテアーゼ、Novo Nordisk A/S から市販されている	
LF404	: 低発泡性界面活性剤、Olin Corporation から市販されている	
SLF18	: 低発泡性界面活性剤、Olin Corporation から市販されている	
ACNI	: $\text{C}_{9/11}\text{H}_{19/23}\text{EO}_8$ -シクロヘキシルアセタールという式で表されるアルキル末端保護非イオン性界面活性剤	
C_{16}AO	: ヘキサデシルジメチルアミノオキシド	
PA30	: ポリアクリレートホモポリマー、分子量約8, 000、BASF から市販されている	20
ProxelGXL	: 防腐剤(1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン)、Zeneca, Inc から市販されている	
Polygel プレミックス	: 5%活性 PolygelDKP水溶液、3V Inc.から市販されている	
CaCl_2	: 塩素カルシウム	
CHDM	: シクロヘキサジメタノール	
BTA	: ベンゾトリアゾール	
Winog	: パラフィン油、Wintershall から市販されている	
Vivapur	: 微結晶セルロース、平均粒子サイズ0. 18mm	
トリアセテート	: 酢酸ナトリウム3水和物	
Duramyl	: α -アミラーゼ、Novo Nordisk A/S から市販されている	
クエン酸塩	: クエン酸3カリウム1水和物	
クエン酸	: 無水クエン酸	30
重炭酸塩	: 炭酸水素ナトリウム	
PEG400	: ポリエチレングリコール、分子量約400、Hoechst から市販されている	
PEG4000	: ポリエチレングリコール、分子量約4000、Hoechst から市販されている	
PVPVI	: ポリビニルピロリドンビニルイミダゾールコポリマー、分子量約15, 000、BASFから市販されている	
MEA	: モノエタノールアミン	
MAE	: 2-(メチルアミノ)エタノール	
SF1488	: ポリジメチルシロキサンコポリマー	
DowanolPNB	: プロピレングリコールブチルエーテル	
SilwetL7600	: シロキサン界面活性剤、Witco から市販されている	

【 0 0 5 3 】

以下の実施例では、割合はすべて重量で表す。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 ~ 5

食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきで汚れた調理器具及び食器を洗浄するために、溶媒組成物及び自動食器洗い洗剤の合成物を使用する。洗い物は、140℃で2時間焼いたパイレックス容器のラザーニャ、150℃で2時間調理したステンレススチール容器のラザーニャ、150℃で2時間調理したステンレススチール容器のポテトとチーズ、150℃で2時間調理したステンレススチール容器の卵黄、及び120℃で1時間調理した後、180℃で1時間調理したソーセージといった異なる汚れと異なる基材から構成される。実施例1~5の組成物の存在で、洗い物を51容量のBosch6032食器洗い機で洗浄する(55℃、下洗いは行わない)。実施例1~5は、2相錠剤型自動食器洗い洗剤及

10

20

30

40

50

び有機溶媒組成物の組み合わせを使用し、食器洗い機の本洗いの工程時で別々に添加する方法について説明する。実施例 1～5 の 2 成分組成物は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきに対して、優れた除去能力を示した。

【 0 0 5 5 】

【 表 2 】

実施例	1	2	3	4	5
食器洗い洗剤組成物					
相1					
炭酸塩	3. 5	3. 4	5. 030	3. 375	5. 063
STPP	10. 1	10. 1	9. 49	9. 85	8. 73
ケイ酸塩	1. 1	1. 0	1. 58	1. 61	1. 548
SKS-6	1. 5	1. 4	2. 16	1. 425	2. 138
HEDP	0. 18	0. 18	0. 27	0. 18	0. 27
PB1	2. 45	2. 45	3. 53	2. 4	3. 6
Termamyl	0. 11	0. 11	0. 16	0. 11	0. 165
FN3			0. 15		
Savinase	0. 12	0. 12	0. 17	0. 12	0. 18
LF404	0. 60	0. 60	0. 86		
SLF18				0. 60	0. 90
C ₁₆ AO				0. 16	0. 24
PA30		0. 1		0. 1	0. 15
CHDM				0. 02	0. 03
BTA	0. 06	0. 03	0. 09	0. 045	0. 068
PEG4000	0. 26	0. 26	0. 44		
Winog	0. 1	0. 07	0. 09	0. 065	0. 098
Vivapur			0. 48	0. 32	0. 48
トリアセート			0. 72		
香料	0. 02	0. 02	0. 01		
総計	20. 1g	19. 84g	25. 23g	21. 05g	24. 663g
相2					
FN3	0. 29	0. 499	0. 29	0. 499	0. 499
Termamyl	0. 29	0. 29	0. 29	0. 29	0. 29
クエン酸	0. 23	0. 1	0. 23	0. 1	0. 1
重炭酸塩	0. 62	0. 289	0. 62	0. 289	0. 289
PEG400	0. 02	0. 01	0. 02	0. 01	0. 01%
PEG4000	0. 07	0. 2	0. 07	0. 2	0. 2
PVPVI		0. 095		0. 095	0. 095
クエン酸塩		0. 2		0. 2	0. 2
総計	1. 52g	1. 683g	1. 52g	1. 683g	1. 683g
有機溶媒組成物					
MEA	10		4	5	5
MAE		10	4	5	
SF1488			4		5
総計	10ml	10ml	12ml	10ml	10ml

【 0 0 5 6 】

自動食器洗い洗剤組成物として上記と同じものを使用し、有機溶媒組成物として 1 0 m l の 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール及び 2 m l の S i l w e t L 7 6 0 0 の存在で、実施例 1～5 を繰り返した。組成物は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきに対して、優れた除去能力を示した。

【 0 0 5 7 】

実施例 6～1 0

実施例 6～1 0 は、調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するために、自動食器洗い液体洗剤及び有機溶媒組成物の組み合わせを使用する方法について説明する。実施例 6～1 0 の 2 成分組成物を使用し、上記の方法（実施例 1～5）に従って、調理器具及び食器の汚れを洗浄する。食器洗い洗剤 3 0 m l 及び溶媒組成物 1 0 m l を、5 l 容量の B o s c h

10

20

30

40

50

6032 食器洗い機の本洗いの工程時に別々に放出する（55℃、前洗浄は行わない）。実施例6～10の組成物は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきに対して、優れた除去能力を示す。

【0058】

【表3】

実施例	6	7	8	9	10
食器洗い洗剤組成物					
KOH	14.31	14.31	14.31	11.45	4.67
H ₂ SO ₄	11.26	11.26	11.26	9.00	
STPP	16.00	16.00	16.00	20.00	
SKTP					30.00
1,2-プロパンジオール	0.50	0.50	0.50	0.5	6.00
ホウ酸	3.00	3.00	3.00	3.0	4.00
Polygel プレミックス	24.40	24.40	24.40	24.00	24.40
PVPVI	0.02				
SLF18	1.0		1.0	1.00	
C ₁₆ AO	0.6	0.6		2.00	2.00
ACNI	0.3	0.3			3.00
CaCl ₂	0.04	0.04	0.04	0.37	0.37
安息香酸ナトリウム	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
ProxelGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
FN3	0.60	0.60	0.60	0.60	0.90
Duramyl	0.27	0.27	0.27		
Termamyl	0.3			0.17	0.26
香料	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
染料	0.4	0.4	0.3	0.24	0.64
水	総量が100に達する量				
有機溶媒組成物					
MEA	100		33	50	50
MAE		100	33	50	
SF1488			34		50

10

20

30

40

【0059】

自動食器洗い洗剤組成物として上記と同じものを使用し、有機溶媒組成物として10mlの2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール及び2mlのSilwet L7600の存在で、実施例6～10を繰り返した。組成物は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきに対して、優れた除去能力を示した。

【0060】

実施例11～15

実施例11～15も、調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するために、自動食器洗い液体洗剤及び有機溶媒組成物の組み合わせを使用する方法について説明する。実施例11～15の2成分組成物を使用し、上記の方法（実施例1～5）に従って、調理器具及び食器の汚れを洗浄する。自動食器洗い液体洗剤及び有機溶媒組成物を、1回用量（食器洗い洗剤30ml及び溶媒組成物10ml）の部分加水分解性PVA水溶性袋の個々の区画に放出する。パウチは、Bosch 6032 食器洗い機の本洗いの工程時に放出する（55℃、下洗いは行わない）。実施例11～15の2成分組成物は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきに対して、優れた除去能力を示す。同時に、これらの組成物は、PVAパウチ材料との優れた適合性も示す。

【0061】

【表4】

実施例	11	12	13	14	15
食器洗い洗剤組成物					
KOH	14.31	14.31	14.31	11.45	4.67
H ₂ SO ₄	11.26	11.26	11.26	9.00	
STPP	16.00	16.00	16.00	20.00	
SKTP					30.00
1,2-プロパンジオール	0.50	0.50	0.50	0.5	6.00
ホウ酸	3.00	3.00	3.00	3.0	4.00
Polygel プレミックス	24.40	24.40	24.40	24.00	24.40
PVPVI	0.02				
SLF18	1.0		1.0	1.00	
C ₁₆ AO	0.6	0.6		2.00	2.00
ACNI	0.3	0.3			3.00
CaCl ₂	0.04	0.04	0.04	0.37	0.37
安息香酸ナトリウム	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
ProxelGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
FN3	0.60	0.60	0.60	0.60	0.90
Duramyl	0.27	0.27	0.27		
Termamyl	0.3			0.17	0.26
香料	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
染料	0.4	0.4	0.3	0.24	0.64
水	総量が100に達する量				
有機溶媒組成物					
MEA	50		20	30	30
MAE		50	20	30	
ベンジルアルコール	50	50	40	40	30
SF1488			20		40

10

20

30

40

【0062】

自動食器洗い洗剤組成物として上記と同じものを使用し、有機溶媒組成物として10mlの2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール及び2mlのSilwet L7600の存在で、実施例1～5を繰り返した。組成物は、食品の調理汚れ、焼きつき、及び焦げつきに対して、優れた除去能力を示した。

【0063】

実施例16～19

実施例16～19は、調理汚れ、焼きつき及び焦げつきを除去するために、自動食器洗い液体洗剤及び有機溶媒組成物の組み合わせを使用する方法について説明する。2つの成分から成る組成物を電動ポンプを有する2つの区画を有するボトルに詰め、3：1の供給率（食器洗い液体洗剤：有機溶媒組成物）で放出する。実施例16～19の組成物を使用し、上記の方法（実施例1～5）に従って、洗い物を洗浄する。食器洗い洗剤30ml及び溶媒組成物10mlは、2つの区画を有するボトルから、Bosch 6032 食器洗い機の本洗いの工程時に別々に放出する（55℃、下洗いは行わない）。実施例16～19の2成分組成物は、食品の調理汚れ、焼きつき及び焦げつきに対して、優れた除去能力を示す。食器洗い液体洗剤：有機溶媒組成物の比が4：1の組み合わせの存在で、上記の実施例16～19を繰り返した。結果は、同等の結果が得られた。

【0064】

【表5】

実施例	16	17	18	19
食器洗い洗剤組成物				
STPP	28.00	28.00	28.00	28.00
KOH	5.30	5.30	5.30	5.30
ケイ酸塩3.2	1.0	1.0	1.0	1.0
PolygelDKP	0.55	0.55	0.55	0.55
SLF18	1.25		1.25	
C ₁₆ AO		0.40		0.40
ACNI		3.00		3.00
水	総量100に達する量			
有機溶媒組成物				
MEA	74.00		37.00	37.00
MAE		74.00	37.00	37.00
PBI-50	18.5	18.5	18.5	18.5
FN3	2.60	2.60	2.60	2.60
Termamyl	3.34	3.34	3.34	3.34
増粘剤	1.56	1.56	1.56	1.56

10

【0065】

実施例20～24

実施例20～24は、「一体型」の溶媒含有自動食器洗い洗剤組成物について説明する。実施例20～24の組成物を使用し、上記の方法（実施例1～5）に従って、洗い物を洗浄する。食器洗い組成物40mlをBosch6032食器洗い機の本洗いの工程時に放出する（55℃、下洗いは行わない）。実施例20～24の「一体型」組成物は、焼きつき汚れに対して、優れた除去能力を示す。

20

【0066】

【表6】

実施例	20	21	22	23	24
食器洗い洗剤溶媒組成物					
KOH	4.60	5.65	2.10	1.47	1.05
H ₂ SO ₄	3.94	3.94			
MEA		4.00		4.00	8.00
STPP	22.00	22.00		22.00	22.00
SKTP			30.00		
1,2-プロパンジオール	0.5	0.5	6.00	5.5	5.5
ホウ酸	3.00	3.00	4.00	3.4	3.4
Polygel プレミックス	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
SLF18	1.0	1.0			
ACNI			3.0	2.1	2.1
C ₁₆ AO			0.40	0.308	0.308
CaCl ₂	0.2	0.2	0.22	0.2	0.2
安息香酸ナトリウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
ProxelGXL	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01
FN3	0.60	0.60	0.90	0.76	0.76
Duramyl	0.27				
Termamyl		0.17	0.26	0.23	0.23
香料	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
染料	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
水	総量100に達する量				

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
31 January 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/08375 A1

(51) International Patent Classification: C11D 3/43, 7/50

(21) International Application Number: PCT/US00/34908

(22) International Filing Date:
21 December 2000 (21.12.2000)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
PCT/US00/19619 19 July 2000 (19.07.2000) US
PCT/US00/20255 25 July 2000 (25.07.2000) US(71) Applicant (for all designated States except US): **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY** [US/US], One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **BENNIE, Brenda, Frances I.**—(GB), 34A Delamere Crescent, Cramlington, Northumberland NE23 9FS (GB), **CAMPBELL, Mairi** [GB/GB], 17 Coniston Avenue, Newcastle upon Tyne NE2 3BY (GB), **ALAM, Elizabeth, Ann** [GB/US], 6091 Indian Trail, West Chester, OH 45069 (US), **KAPUR, Neha** [GB/GB], 4 Melbourne Crescent, Monkseaton, Tyne & Wear NE25 8TG (GB), **SCHEPER, William, Michael** [US/US], 2393 Picnic Woods Drive, Lawrenceburg, IN 47025 (US), **JORDAN, Glenn, Thomas, IV** [US/US], 5750 Ridgeview Drive, Indian Springs, OH 45011 (US), **GHOSH, Chanchal, Kumar** [US/US], 7005 Pinemill Drive, West Chester, OH 45069 (US), **KASTURI, Chandrika** [US/US], 10044 Cliffwood Court, Cincinnati, OH45241 (US), **DENOME, Frank, William** [US/US], 3125 Diehl Road, Cincinnati, OH 45211 (US), **SONG, Brian, Xiaoping** [US/US], 6594 Tylers Crossing, West Chester, OH 45069 (US), **KINLOCH, James, Iain** [GB/GB], 21 Horton Drive, Hartford Lea, Cramlington, Northumberland NE23 3QS (GB).(74) Agents: **REED, T., David et al.**, The Procter & Gamble Company, 5299 Spring Grove Avenue, Cincinnati, OH 45217-1087 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/08375 A1

(54) Title: CLEANING COMPOSITION

(57) Abstract: A method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware comprising washing the cookware/tableware in an automatic dishwashing machine in the presence of an organic solvent system having a volatile organic content of less than about 50 % by weight and a wash liquor concentration of from about 100 ppm to about 10000 ppm. The method includes the storage and delivery of organic solvent compositions and dishwashing detergent composition from multi-compartment containers. The method provides excellent removal of stubborn soils which are very difficult to remove in a conventional automatic dishwashing process.

WO 02/08375

PCT/US00/34908

CLEANING COMPOSITION

Technical field

5

The present invention is in the field of dishwashing, in particular it relates to dishwashing methods suitable for the removal of cooked-, baked- and burnt-on soils from cookware and tableware.

Background of the invention

10

Cooked-, baked- and burnt-on soils are amongst the most severe types of soils to remove from surfaces. Traditionally, the removal of cooked-, baked- and burnt-on soils from cookware and tableware requires soaking the soiled object prior to a mechanical action. Apparently, the automatic dishwashing process alone does not provide a satisfactory removal of cooked-, baked- and burnt-on soils. Manual dishwashing process requires a tremendous rubbing effort to remove cooked-, baked- and burnt-on soils and this can be detrimental to the safety and condition of the cookware/tableware.

The use of cleaning compositions containing solvent for helping in the removal of cooked-, baked- and burnt-on solids is known in the art. For example, US-A-5,102,573 provides a method for treating hard surfaces soiled with cooked-on, baked-on or dried-on food residues comprising applying a pre-spotting composition to the soiled article. The composition applied comprises surfactant, builder, amine and solvent. US-A-5,929,007 provides an aqueous hard surface cleaning composition for removing hardened dried or baked-on grease soil deposits. The composition comprises nonionic surfactant, chelating agent, caustic, a glycol ether solvent system, organic amine and anti-redeposition agents. WO-A-94/28108 discloses an aqueous cleaner concentrate composition, that can be diluted to form a more viscous use solution comprising an effective thickening amount of a rod micelle thickener composition, lower alkyl glycol ether solvent and hardness sequestering agent. The application also describes a method of cleaning a food preparation unit having at least one substantially vertical surface having a baked food soil

WO 02/08375

PCT/US00/34908

2

coating. In practice, however, none of the art has been found to be very effective in removing baked-on, polymerized soil from metal and other substrates.

The use of solvents in the automatic dishwashing context is also known. JP-A-10,017,900 discloses an automatic dishwashing auxiliary composition comprising non-ionic low foaming surfactant, organic solvent and water. The composition delivers detergency and drying benefits. JP-A-11,117,000 discloses a cleaning assistant composition for automatic dishwashing machines comprising surfactant, organic high-molecular polyelectrolyte, water-soluble solvent and water. The claimed assistant composition helps in the cleaning of stubborn dirt such as that due to oil or lipstick.

There is still the need for a method and products having improved efficacy for the removal of cooked-, baked- and burnt-on soils from cookware and tableware using an automatic dishwashing machine and avoiding the use of a pre-treatment step.

15

Summary of the invention

According to a first aspect of the present invention, there is provided a method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil (such as grease, meat, dairy, fruit, pasta and any other food especially difficult to remove after the cooking process) from cookware and tableware (including stainless steel, glass, plastic, wood and ceramic objects). The method comprises washing the cookware/tableware in an automatic dishwashing machine in the presence of an organic solvent system (comprising a single solvent compound or a mixture of solvent compounds) having a volatile organic content above 1 mm Hg of less than about 50%, preferably less than about 20% and more preferably less than about 10% by weight of the solvent system. Herein volatile organic content of the solvent system is defined as the content of organic components in the solvent system having a vapor pressure higher than the prescribed limit at 25°C and atmospheric pressure.

30

WO 02/08375

PCT/US00/34908

3

The optimum concentration of the solvent in the wash liquor is from about 100 ppm to about 10000 ppm, preferably from about 200 to about 8000 and more preferably from about 500 to about 5000 ppm.

- 5 The washing process herein is preferably undertaken at low wash liquor surface tension, this being valuable, in conjunction with the defined solvent levels from the viewpoint of providing optimum cleaning performance of cooked-, baked- and burnt-on soils. Preferably, the surface tension of the wash liquor is less than about 35 mN/m, preferably less than about 32 mN/m more preferably less than about 30 mN/m and especially less
10 than about 28 mN/m.

- Thus, according to another aspect of the invention there is provided a method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware comprising washing the cookware/tableware in an automatic dishwashing machine in the presence of an
15 organic solvent system having a wash liquor concentration of from about 100 ppm to about 10000 ppm, preferably from about 200 to about 8000 and more preferably from about 500 to about 5000 ppm, and at a wash liquor surface tension of less than about 35 mN/m, preferably less than about 32 mN/m more preferably less than about 30 mN/m and especially less than about 28 mN/m.

- 20 The organic solvent system is preferably used in combination with a surfactant, especially a low foaming non-ionic surfactant and a detergency builder. Thus another embodiment of the invention provides a method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware comprising washing the cookware/tableware in an
25 automatic dishwashing machine in the presence of surfactant, detergency builder and an organic solvent system wherein the surfactant has a wash liquor concentration of from about 10 to about 1000, preferably from about 100 to about 600 ppm, the detergency builder has a wash liquor concentration of about 100 to about 5000, preferably from about 1000 to about 3000 ppm and the organic solvent system has a wash liquor
30 concentration of from about 100 to about 10000 ppm, preferably from about 200 to about 8000 ppm and more preferably from about 500 to about 5000 ppm. The pH of the wash

WO 02/08375

PCT/US00/34908

4

liquor will generally be in the alkaline range, preferably at least 10.5 or more preferably at least 11.0, this pH being provided by means of an alkalinity source or sources in one or more compositions used for delivery of the solvent, surfactant and builder.

5 The methods of the invention can be performed using a purpose-designed organic solvent composition, but in a preferred aspect, the invention envisages the use of a plurality of compositions including at least one organic solvent composition. The compositions can be delivered into the same or different cycles of the automatic dishwashing machine. The soiled cookware/tableware is washed in the resulting solvent-containing wash liquor.

10

Thus, according to another aspect of the invention, the removal of cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware can be carried out by the use of one or more organic solvent compositions (wherein "solvent composition" is understood to comprise the organic solvent system and optional additional active ingredients and diluents) and one or more automatic dishwashing detergent compositions. The organic solvent composition can be built, unbuilt or generally unbuilt, but when used as an additive composition in conjunction with a dishwashing detergent composition, the solvent composition will normally be relatively unbuilt by comparison with the detergent composition. By "relatively unbuilt" is meant that under normal use conditions, the solvent composition will deliver a minor proportion (less than 50%, preferably less than 25%, more preferably less than 10% by weight) of the total builder delivered to the wash liquor by the one or more solvent compositions and the one or more detergent compositions. By "generally unbuilt" is meant that the composition contains less than about 5% by weight of detergency builder.

25

According to different embodiments of the present invention, the solvent compositions and automatic dishwashing detergent compositions can be delivered either at the same or at different points of the dishwashing cycle, for example: i) solvent composition and automatic dishwashing detergent composition are independently delivered in the pre-wash cycle and in the main-wash cycle, respectively; ii) a solvent composition and a first automatic dishwashing detergent composition are delivered in the pre-wash cycle and a

30

WO 02/08375

PCT/US00/34908

5

second automatic dishwashing detergent composition in the main-wash cycle; iii) a first solvent composition and a first automatic dishwashing detergent composition are delivered in the pre-wash cycle and a second solvent composition and a second automatic dishwashing detergent composition in the main-wash cycle; iv) a solvent composition and an automatic dishwashing detergent composition are delivered simultaneously in the main-wash cycle; and v) a solvent composition and an automatic dishwashing detergent composition are delivered in the pre-wash and in the main-wash cycle.

Another embodiment provides a method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware comprising washing the cookware/tableware in the pre-wash cycle of an automatic dishwashing machine in the presence of an organic solvent composition and thereafter rinsing the cookware/tableware in the rinse cycle of the automatic dishwashing machine in the presence of an automatic dishwashing rinse composition.

15

In preferred embodiments, the organic solvent composition and the automatic dishwashing detergent composition are delivered either i) from separate storage means (e.g. different bottles in the case of liquid compositions, different pouches, etc.) into the same cycle of an automatic dishwashing machine. Preferably, the organic solvent composition provides a wash liquor concentration of organic solvent as prescribed herein and preferably in the range from about 100 to about 10000 ppm, preferably from about 500 to about 5000; or ii) from separate zones of a multi-zone storage means (e.g. multi-compartment bottle in the case of liquid compositions) into the same or different cycles of an automatic dishwashing machine. Suitably, the organic solvent composition and the automatic dishwashing detergent composition are delivered from separate zones of a multi-zone storage means at a feed ratio (solvent composition: detergent composition) in the range from about 5:1 to about 1:50, preferably from about 2:1 to about 1:6 and more preferably from about 1:1 to about 1:5 to provide a wash liquor concentration of organic solvent in the range preferably from about 100 to about 10000, more preferably from about 500 to about 5000 ppm. Alternatively, the organic solvent composition and the automatic dishwashing detergent composition are delivered from separate zones of a

20
25
30

WO 02/08375

PCT/US00/34908

6

multi-zone storage means sequentially into the pre-wash and main wash cycle, respectively. This can be valuable in the case of product incompatibility to reduce interaction between the organic solvent composition and the automatic dishwashing detergent composition. Where, the organic solvent composition and the automatic
5 dishwashing detergent composition are delivered simultaneously from separate zones of a multi-zone storage means, the physical form of the organic solvent composition and/or automatic dishwashing detergent composition is preferably such as to prevent intimate mixing of the compositions prior to contact thereof with the wash liquor.

10 The invention can be also reduced to practice using multi-phase, "all-in-one" products. Thus, according to another embodiment of the invention, there is provided a method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware comprising delivering separate portions of a multi-phase detergent composition into the same or different cycles of an automatic dishwashing machine, wherein the multi-phase
15 detergent composition comprises at least a first phase containing an organic solvent composition and at least a second phase containing an automatic dishwashing detergent composition. The multiphase detergent composition, for example could take the form of a multi-layer liquid (e.g. coacervate) or gel contained in a bottle, or a multiphase tablet incorporating the solvent composition in the form of a gel contained within a preformed
20 cavity or recess within the main tablet body. In either instance, the level of solvent delivered to the wash process should be such as to deliver the benefits on cooked-, baked- or burnt-on food soils.

The present invention also envisages the use of multiple organic solvent compositions.
25 Thus according to a further aspect of the invention, there is provided a method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware comprising delivering a plurality of organic solvent compositions of different solvent characteristics into the same or different cycles of an automatic dishwashing machine, for example, a first solvent composition in the pre-wash cycle and a second solvent
30 composition in the main-wash cycle. For optimum performance, the different organic solvent compositions are designed to be specific to different soil and/or substrates. They

WO 02/08375

PCT/US00/34908

7

can be delivered into different cycles of a dishwashing machine, with or without different automatic dishwashing detergent compositions, such that, for example, a first solvent composition and a first automatic dishwashing detergent composition are delivered into the pre-wash cycle and a second solvent composition and a second automatic dishwashing detergent composition are delivered into the main-wash cycle.

In another embodiment of the invention the organic solvent composition can be in a unit dose form allowing controlled release (for example delayed, sustained, triggered or slow release) of the composition during one or more repeated washing cycles. In preferred unit dose forms, the solvent composition is contained in a single or multi-compartment pouch.

Preferably organic solvent compositions for use herein comprise an organoamine solvent or other agent effective in removing the soil and have a liquid surface tension of less than about 24.5 mN/m, preferably less than about 24 mN/m, more preferably less than about 23.5 mN/m.

In preferred embodiments the organic solvent composition additionally comprises a spreading auxiliary. The function of the spreading auxiliary is to reduce the interfacial tension between the organic solvent and the soil, therefore increasing the wettability of soils by organic solvents. The spreading auxiliary when added to the compositions herein containing organic solvents effective in removing the soil leads to a lowering in the surface tension of the compositions, preferred spreading auxiliaries being those which lower the surface tension below that of the auxiliary itself. Especially useful are spreading auxiliaries able to render a surface tension below about 30 mN/m, preferably below about 28 mN/m and more preferably below about 26 mN/m, and especially below about 24 mN/m. Surface tensions are measured herein at 25°C. Spreading auxiliaries for use herein can be selected from organic solvents, wetting agents and mixtures thereof.

The invention can also be applied to single-phase "all-in-one" products. According to this aspect, a method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware comprises washing the cookware/tableware in an automatic dishwashing machine with an automatic dishwashing detergent composition comprising surfactant

WO 02/08375

PCT/US00/34908

8

(preferably comprising low-foaming nonionic surfactant), detergency builder and organic solvent system in levels sufficient to provide a wash liquor concentration of from about 10 ppm to about 1000 ppm surfactant, from about 100 ppm to about 5000 ppm detergency builder, and about 100 ppm to about 10,000, preferably from about 500 ppm to about 5000 ppm of organic solvent.

In the methods of the invention the organic solvent composition can be in the form of a liquid, paste, cream or gel and can be optionally encapsulated, packaged in a single- or multi-compartment pouch, or absorbed onto a porous carrier material. The solvent composition can be aqueous but preferably is anhydrous. Preferred pouches for use herein are water-soluble, solvent-resistant partially hydrolysed PVA pouches.

The optimum organic solvent systems for use herein are characterised by extremely low liquid surface tensions and contact angles on polymerised grease-coated substrates. Moreover, they generally consist of mixed solvent systems displaying synergistic contact angle and low surface tension. The organic solvent system herein preferably has a liquid surface tension at 25°C of less than about 27 mN/m, preferably less than 25 mN/m. Suitable for the present invention are organic solvent systems comprising a plurality of solvent components in levels such that the solvent system has a surface tension less than, and preferably at least 1 mN/m less than that of any of the individual solvent components.

In terms of contact angle, compositions containing the solvent system preferably display an advancing contact angle on a polymerised grease-coated substrate at 25°C of less than 20°, preferably less than 10° and more preferably less than 5°. Furthermore, the advancing contact angle for compositions based on mixed solvent systems should be less than that of any of the corresponding compositions containing the individual components of the solvent system. Such solvent systems and compositions are found to be optimum for the removal of burnt-on soils having a high carbon content from cookware and tableware.

The method for determining contact angle is as follows. A sample plate (prepared as described below) is dipped into and pulled out of a liquid and contact angles calculated

WO 02/08375

PCT/US00/34908

9

after Wilhelmy Method. The force exerted on the sample according to the immersion depth is measured (using a Kruss K12 tensiometer and System K121 software) and is proportional to the contact angle of the liquid on the solid surface. The sample plate is prepared as follows: Spray 30-50 grams of Canola Oil into a beaker. Dip a glass slide
5 (3x9x0.1 cm) into the Oil and thoroughly coat the surface. This results in an evenly dispersed layer of oil on the surface. Adjust the weight of product on the slide's surface until approximately 0.5 g of oil has been delivered and evenly distributed. At this point, bake the slides at 450F for 20 minutes, and allow to cool to room temperature.

10 A broad range of organic solvents are suitable for use herein but preferably the organic solvent is selected from alcohols, amines, esters, glycol ethers, glycols, terpenes and mixtures thereof. The organic solvent system is preferably formulated to meet the constraints on volatile solvent components described above and in highly preferred
15 embodiments the solvent system will contain less than about 50%, preferably less than 20% and more preferably less than 10% of solvent components having a vapor pressure above about 0.1 mm Hg at 25°C and atmospheric pressure. In highly preferred embodiments, the solvent is essentially free (contains less than about 5% by weight) of solvent components having a boiling point below about 150°C, flash point below about 100°C or a vapor pressure above about 1 mm Hg at 25°C and atmospheric pressure.

20 The organic solvent system for use herein is preferably selected from organoamine solvents, inclusive of alkanolamines, alkylamines, alkyleneamines and mixtures thereof; alcoholic solvents inclusive of aromatic, aliphatic (preferably C₄-C₁₀) and cycloaliphatic alcohols and mixtures thereof; glycols and glycol derivatives inclusive of C₂-C₃
25 (poly)alkylene glycols, glycol ethers, glycol esters and mixtures thereof; and mixtures selected from organoamine solvents, alcoholic solvents, glycols and glycol derivatives. In one preferred embodiment the organic solvent comprises organoamine (especially alkanolamine, more especially 2-aminalkanol) solvent and glycol ether solvent, preferably in a weight ratio of from about 3:1 to about 1:3, and wherein the glycol ether solvent is
30 selected from ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol

WO 02/08375

PCT/US00/34908

10

monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monobutyl ether, and mixtures thereof. Preferably, the glycol ether is a mixture of diethylene glycol monobutyl ether and propylene glycol butyl ether, especially in a weight ratio of from about 1:2 to about 2:1.

5

In other preferred embodiments, suitable organic solvents include one or more water-soluble or dispersible, preferably hydroxylated organoamine solvents, especially alkanolamine solvents having a pKa of at least 8.8, preferably at least 9.3 and more preferably at least 9.8. In these embodiments, the organic solvent system preferably
10 comprises a mixture of a first organoamine solvent having a pKa of about 9.5 or less and a second organoamine solvent having a pKa greater than about 9.5. Also preferred for use herein are organic solvents comprising salts of organoamines which are introduced into the wash liquor of the automatic dishwashing machine at a wash liquor pH above the highest pKa of the organoamine and which thereby act as a source of organoamine
15 solvent. Suitable salt counterions include halides such as chloride and bromide, oxyanions such as sulphate, borate, phosphate, pyrophosphate and polyphosphate and surfactant anions.

In a preferred embodiment the organic solvent comprises one or more organoamines
20 which is/are introduced into the wash liquor of an automatic dishwashing machine in the form of their ammonium salt at a wash liquor pH above the highest pKa of the organoamine/s.

The effect of the solvent system can be further improved by the addition of certain wetting
25 agents. Preferably, the organic solvent system is used in conjunction with a wetting agent effective in lowering the surface tension of the solvent system, preferably to at least 1 mN/m less than that of the wetting agent, the wetting agent preferably being selected from organic surfactants having a surface tension less than about 30 mN/m, more preferably less than about 28 mN/m and specially less than about 26 mN/m. Preferred wetting
30 agents for use herein are silicone polyether copolymers, especially silicone

WO 02/08375

PCT/US00/34908

11

poly(alkyleneoxide) copolymers wherein alkylene is selected from ethylene, propylene and mixtures thereof.

In terms of solvent parameters, the organic solvent can be selected from:

- 5 a) polar, hydrogen-bonding solvents having a Hansen solubility parameter of at least 20 $(\text{Mpa})^{1/2}$, a polarity parameter of at least 7 $(\text{Mpa})^{1/2}$, preferably at least 12 $(\text{Mpa})^{1/2}$ and a hydrogen bonding parameter of at least 10 $(\text{Mpa})^{1/2}$
- b) polar non-hydrogen bonding solvents having a Hansen solubility parameter of at least 20 $(\text{Mpa})^{1/2}$, a polarity parameter of at least 7 $(\text{Mpa})^{1/2}$, preferably at least 12 $(\text{Mpa})^{1/2}$
- 10 c) amphiphilic solvents having a Hansen solubility parameter below 20 $(\text{Mpa})^{1/2}$, a polarity parameter of at least 7 $(\text{Mpa})^{1/2}$ and a hydrogen bonding parameter of at least 10 $(\text{Mpa})^{1/2}$
- d) non-polar solvents having a polarity parameter below 7 $(\text{Mpa})^{1/2}$ and a hydrogen
- 15 bonding parameter below 10 $(\text{Mpa})^{1/2}$ and
- e) mixtures thereof.

The invention also relates to detergent packs and multi-component products suitable for use in an automatic dishwashing machine or dishwashing pretreatment to provide baked and burnt-on soil removal and other cleaning benefits. In one embodiment, there is provided an automatic dishwashing detergent pack comprising two or more automatic dishwashing detergent and/or auxiliary products, storage means comprising separate but associated portions of the two or more products and means, for example electric pump means, for delivering quantities of the two or more products into the same or different

20 cycles of an automatic dishwashing machine. The pack can also comprise means for controlling the relative dispensing rate of the two or more products from the storage means. The pack preferably comprises an organic solvent composition and an automatic dishwashing detergent composition and is used for removing cooked-, baked-, and burnt-on food soil from cookware and tableware. In a preferred embodiment the two or more

25 automatic dishwashing detergent or auxiliary products are in rheology-matched gel-form. Compositions are considered to be rheology-matched if they have similar yield values

30

WO 02/08375

PCT/US00/34908

12

(differing by less than about 50%, preferably by less than about 20%) and/or similar viscosities (differing by less than about 50%, preferably by less than about 20%) under the same shear conditions.

5 The invention also relates to organic solvent compositions suitable for use in automatic dishwashing. In one embodiment, an organic solvent composition comprises about 1% to about 99%, preferably from about 5% to about 90% of an organic solvent system for removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware, from about 0.5% to about 50%, preferably from about 5% to about 25% of bleach and from
10 about 0.0001% to about 10% of detergency enzyme. The compositions preferably are in gel-form and contain a thickener such as methylcellulose or other nonionic cellulosic thickener. The solvent compositions are preferably anhydrous (containing less than about 5%, preferably less than about 1% of water) and comprise bleach in the form of a particulate suspension having an average particle size in the range from about 10 to about
15 100 μ m, preferably from about 25 to about 75 μ m. The compositions are also builder free or generally builder free. It is a feature of the invention that a broad range of solvents, including organoamine solvents can be incorporated in the solvent compositions of the invention with acceptable bleach stability provided the water content of the composition is carefully controlled.

20 The invention also relates to detergent compositions suitable for use in automatic dishwashing. In one embodiment, an automatic dishwashing detergent composition comprises from about 0.05% to about 10% by weight of a low-foaming non-ionic surfactant, from about 1% to about 30% of an organoamine, preferably alkanolamine
25 (especially monoethanolamine) solvent and at least about 5% by weight of a detergency builder. Preferably, the automatic dishwashing detergent composition is in the form of a gel comprising from about 2% to about 20%, preferably from 5% to 15% by weight of an alkanolamine, at least about 5% by weight of detergency builder, and from about 0.1% to about 5% by weight of a low foaming non-ionic surfactant. Although any non-ionic low
30 foaming surfactant (or combination of non-ionic surfactants and suds suppressers) can be used herein, capped nonionic surfactants and combinations or amine oxide and capped

WO 02/08375

PCT/US00/34908

13

non-ionic surfactants are preferred. The compositions also preferably have a pH (1% aqueous solution) in excess of about 9.0, preferably in excess of about 10.5 and more preferably greater than about 11.

5 In one embodiment, an automatic dishwashing detergent composition comprises from about 0.05% to about 10% by weight of a low-foaming non-ionic surfactant, from about 1% to about 30% of an organic solvent, preferably alkanolamine solvent, at least about 5% by weight of a detergency builder and a wetting agent, preferably a silicone-poly(alkyleneoxide) copolymers.

10 In a preferred embodiment an automatic dishwashing detergent pack is provided, comprising: i) an organic solvent composition suitable for use in automatic dishwashing comprising from about 1% to about 99%, preferably from about 5% to about 90%, especially from about 40% to about 80% of an organic solvent system for removing
15 cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware, from about 0.5% to about 50%, preferably from about 5% to about 25% of bleach, from about 0.0001% to about 10% of detergency enzyme, and wherein the composition is in the form of an anhydrous gel comprising bleach in the form of a particulate suspension; and ii) an automatic dishwashing detergent composition comprising from about 0.05% to about
20 10% by weight of a low-foaming non-ionic surfactant, optionally from about 1% to about 30% of an organoamine, preferably alkanolamine solvent, and at least about 5% by weight of a detergency builder. Preferably, the automatic dishwashing detergent composition is in the form of a gel comprising from about 2% to about 20%, preferably from about 5% to about 15% by weight of the composition of an alkanolamine, at least about 5% by weight
25 of detergency builder (such as sodium potassium tripolyphosphate), and from about 0.1% to about 5% by weight of the composition of a low foaming non-ionic surfactant.

The compositions of the invention are also characterised by having a low volatile organic content, preferably with a volatile organic content less than about 20%, preferably less
30 than about 10% and more preferably less than about 5%.

WO 02/08375

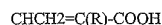
PCT/US00/34908

14

Suitable thickening agents for use in the solvent compositions and dishwashing detergent compositions herein include viscoelastic, thixotropic thickening agents at levels of from about 0.1% to about 10%, preferably from about 0.25% to about 5%, most preferably from about 0.5% to about 3% by weight. Suitable thickening agents include polymers with a molecular weight from about 500,000 to about 10,000,000, more preferably from about 750,000 to about 4,000,000. The preferred cross-linked polycarboxylate polymer is preferably a carboxyvinyl polymer. Such compounds are disclosed in U.S. Pat. No. 2,798,053, issued on Jul. 2, 1957, to Brown. Methods for making carboxyvinyl polymers are also disclosed in Brown. Carboxyvinyl polymers are substantially insoluble in liquid, volatile organic hydrocarbons and are dimensionally stable on exposure to air.

Preferred polyhydric alcohols used to produce carboxyvinyl polymers include polyols selected from the class consisting of oligosaccharides, reduced derivatives thereof in which the carbonyl group is converted to an alcohol group, an pentaerythritol; most preferred is sucrose or pentaerythritol. It is preferred that the hydroxyl groups of the modified polyol be etherified with alkyl groups, the polyol having at least two allyl ether groups per polyol molecule. When the polyol is sucrose, it is preferred that the sucrose have at least about five allyl ether groups per sucrose molecule. It is preferred that the polyether of the polyol comprise from about 0.1% to about 4% of the total monomers, more preferably from about 0.2% to about 2.5%.

Preferred monomeric olefinically unsaturated carboxylic acids for use in producing carboxyvinyl polymers used herein include monomeric, polymerizable, alpha-beta monoolefinically unsaturated lower aliphatic carboxylic acids; more preferred are monomeric monoolefinic acrylic acids of the structure:



where R is a substituent selected from the group consisting of hydrogen and lower alkyl groups; most preferred is acrylic acid.

WO 02/08375

PCT/US00/34908

15

Various carboxyvinyl polymers, homopolymers and copolymers are commercially available from B. F. Goodrich Company, New York, N.Y., under the trade name Carbopol®. These polymers are also known as carbomers or polyacrylic acids.

Carboxyvinyl polymers useful in formulations of the present invention include Carbopol 910 having a molecular weight of about 750,000, Carbopol 941 having a molecular weight of about 1,250,000, and Carbopols 934 and 940 having molecular weights of about 3,000,000 and 4,000,000, respectively. More preferred are the series of Carbopols which use ethyl acetate and cyclohexane in the manufacturing process, Carbopol 981, 2984, 980, and 1382.

Preferred polycarboxylate polymers are non-linear, water-dispersible, polyacrylic acid cross-linked with a polyalkenyl polyether and having a molecular weight of from about 750,000 to about 4,000,000.

Highly preferred examples of these polycarboxylate polymers for use in the present invention are Sokalan PHC-25®, a polyacrylic acid available from BASF Corporation, the Carbopol 600 series resins available from B. F. Goodrich, and more preferred is Polygel DK available from 3-V Chemical Corporation. Mixtures of polycarboxylate polymers as herein described may also be used in the present invention.

Other suitable thickening agents include inorganic clays (e.g. laponites, aluminium silicate, bentonite, fumed silica). The preferred clay thickening agent can be either naturally occurring or synthetic. Preferred synthetic clays include the synthetic smectite-type clay sold under the trademark Laponite by Southern Clay Products, Inc. Particularly useful are gel forming grades such as Laponite RD and sol forming grades such as Laponite RDS. Natural occurring clays include some smectite and attapulgite clays. Mixtures of clays and polymeric thickeners are also suitable for use herein.

Other types of thickeners which can be used in this composition include natural gums, such as xanthan gum, locust bean gum, guar gum, and the like. The cellulosic type

WO 02/08375

PCT/US00/34908

16

thickeners: hydroxyethyl and hydroxymethyl cellulose (ETHOCEL and METHOCEL® available from Dow Chemical) can also be used.

It is a feature of the invention that many of the solvent systems and compositions of the invention that are optimum for cleaning also demonstrate improved compatibility with partially hydrolysed PVA pouch materials of known construction and type. This is particularly surprising given that many well-known polar/or hydrolysed bonding solvent materials (for example the ethanolamines) in themselves have low compatibility with PVA materials and present serious issues for product stability. Solvent systems comprising mixtures of polar hydrogen bonding solvents (such as the organoamines) with a cosolvent selected from polar non-hydrogen bonding, amphiphilic and non-polar solvents and mixtures thereof are particularly valuable in this respect. Also valuable for improved PVA compatibility are organoamines present in composition in the form of amine salt. Also valuable for improved PVA compatibility are solvent systems and components based on propanolamines such as 2-amino-2-methyl propanol. Compositions suitable for inclusion in pouches will normally comprise a major proportion of solvent system components, preferably at least 50% by weight, more preferably at least 70% by weight or even higher.

Finally, there is also disclosed the use of an organic solvent system in an automatic dishwashing machine to remove cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware.

Detailed description of the invention

The present invention envisages the use of solvent compositions as additives for conventional automatic dishwashing detergent compositions. It also envisages multi-component dishwashing products containing purpose-designated combination of solvent compositions and dishwashing detergent compositions. The invention also envisages so called "all-in-one" detergent products having both an alkaline detergent and a solvent functionality. In the case of additive and multi-component products, the invention does

WO 02/08375

PCT/US00/34908

17

not require the two compositions to be in the same physical form. The organic solvent composition can be in any physical form, e.g. liquid, paste, cream, gel, powder, granules or tablets and similarly the automatic dishwashing detergent composition can be in any of these forms. Preferably, however, both compositions are in the form of liquids or gels or
5 the organic solvent composition is in the form of liquid or gel and the automatic dishwashing detergent composition is in the form of powder, granules or tablet. The compositions used herein can be dispensed from any suitable device, such as bottles (pump assisted bottles, squeeze bottles), paste dispensers, capsules, multi-compartment bottles, multi-compartment capsules, pouches, and multi-compartment pouches, etc.

10

The solvent compositions herein comprise one or more organic solvents and can additionally comprises surfactant, bleach, enzyme, enzyme stabilising components, thickener, etc.

15 The organic solvents should be selected so as to be compatible with the tableware/cookware as well as with the different parts of an automatic dishwashing machine. Furthermore, the solvent system should be effective and safe to use having a volatile organic content above 1 mm Hg (and preferably above 0.1 mm Hg) of less than about 50%, preferably less than about 30%, more preferably less than about 10% by
20 weight of the solvent system. Also they should have very mild pleasant odours. The individual organic solvents used herein generally have a boiling point above about 150°C, flash point above about 100°C and vapor pressure below about 1 mm Hg, preferably below 0.1 mm Hg at 25°C and atmospheric pressure.

25 Solvents that can be used herein include: i) alcohols, such as benzyl alcohol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 2-ethyl-1-hexanol, furfuryl alcohol, 1,2-hexanediol and other similar materials; ii) amines, such as alkanolamines (e.g. primary alkanolamines: monoethanolamine, monoisopropanolamine, diethylethanolamine, ethyl diethanolamine, beta-aminoalkanol; secondary alkanolamines: diethanolamine, diisopropanolamine, 2-
30 (methylamino)ethanol; ternary alkanolamines: triethanolamine, triisopropanolamine); alkylamines (e.g. primary alkylamines: monomethylamine, monoethylamine,

WO 02/08375

PCT/US00/34908

18

monopropylamine, monobutylamine, monopentylamine, cyclohexylamine), secondary alkylamines: (dimethylamine), alkylene amines (primary alkylene amines: ethylenediamine, propylenediamine) and other similar materials; iii) esters, such as ethyl lactate, methyl ester, ethyl acetoacetate, ethylene glycol monobutyl ether acetate, 5 diethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monobutyl ether acetate and other similar materials; iv) glycol ethers, such as ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol butyl ether and other similar materials; v) glycols, such as propylene 10 glycol, diethylene glycol, hexylene glycol (2-methyl-2, 4 pentanediol), triethylene glycol, composition and dipropylene glycol and other similar materials; and mixtures thereof.

Preferred solvents effective in removing cooked-, baked- or burnt-on food soil to be used herein comprise alkanolamines, especially monoethanolamine, beta-aminoalkanol, 15 especially 2-amino-2-methyl-propanol (since it has the lowest molecular weight of any beta-aminoalkanol which has the amine group attached to a tertiary carbon, therefore minimize the reactivity of the amine group) and mixtures thereof.

The detergent and cleaning compositions herein can comprise traditional detergency 20 components and can also comprise organic solvents having a cleaning function and organic solvents having a carrier or diluent function or some other specialised function. The compositions will generally be built and comprise one or more detergent active components which may be selected from colorants, bleaching agents, surfactants, alkalinity sources, enzymes, thickeners (in the case of liquid, paste, cream or gel 25 compositions), anti-corrosion agents (e.g. sodium silicate), hydrotropes (e.g. sodium cumene sulfate) and disrupting and binding agents (in the case of powder, granules or tablets). Highly preferred detergent components include a builder compound, an alkalinity source, a surfactant, an enzyme and a bleaching agent.

30 Unless otherwise specified, the components described hereinbelow can be incorporated either in the organic solvent compositions and/or the detergent or cleaning compositions.

WO 02/08375

PCT/US00/34908

19

Surfactant

In the methods of the present invention for use in automatic dishwashing the detergent surfactant is preferably low foaming by itself or in combination with other components (i.e. suds suppressers). In compositions and methods of the present invention for use in hard surface cleaning or pretreatment prior to dishwashing, the detergent surfactant is preferably foamable in direct application but low foaming in automatic dishwashing use. Surfactants suitable herein include anionic surfactants such as alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkyl benzene sulfonates, alkyl glyceryl sulfonates, alkyl and alkenyl sulphonates, alkyl ethoxy carboxylates, N-acyl sarcosinates, N-acyl taurates and alkyl succinates and sulfosuccinates, wherein the alkyl, alkenyl or acyl moiety is C₅-C₂₀, preferably C₁₀-C₁₈ linear or branched; cationic surfactants such as chlorine esters (US-A-4228042, US-A-4239660 and US-A-4260529) and mono C₆-C₁₆ N-alkyl or alkenyl ammonium surfactants wherein the remaining N positions are substituted by methyl, hydroxyethyl or hydroxypropyl groups; low and high cloud point nonionic surfactants and mixtures thereof including nonionic alkoxyated surfactants (especially ethoxylates derived from C₆-C₁₈ primary alcohols), ethoxylated-propoxylated alcohols (e.g., Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF18), epoxy-capped poly(oxyalkylated) alcohols (e.g., Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF18B - see WO-A-94/22800), ether-capped poly(oxyalkylated) alcohol surfactants, and block polyoxyethylene-polyoxypropylene polymeric compounds such as PLURONIC®, REVERSED PLURONIC®, and TETRONIC® by the BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan; amphoteric surfactants such as the C₁₂-C₂₀ alkyl amine oxides (preferred amine oxides for use herein include lauryldimethyl amine oxide and hexadecyl dimethyl amine oxide), and alkyl amphocarboxylic surfactants such as Miranol™ C2M; and zwitterionic surfactants such as the betaines and sultaines; and mixtures thereof. Surfactants suitable herein are disclosed, for example, in US-A-3,929,678, US-A- 4,259,217, EP-A-0414 549, WO-A-93/08876 and WO-A-93/08874. Surfactants are typically present at a level of from about 0.2% to about 30% by weight, more preferably from about 0.5% to about 10% by weight, most preferably from about 1% to about 5% by weight of composition. Preferred

WO 02/08375

PCT/US00/34908

20

surfactant for use herein are low foaming and include low cloud point nonionic surfactants and mixtures of higher foaming surfactants with low cloud point nonionic surfactants which act as suds suppresser therefor.

5

Builder

Builders suitable for use herein include water-soluble builders such as citrates, carbonates and polyphosphates e.g. sodium tripolyphosphate and sodium tripolyphosphate hexahydrate, potassium tripolyphosphate and mixed sodium and potassium tripolyphosphate salts; and partially water-soluble or insoluble builders such as crystalline layered silicates (EP-A-0164514 and EP-A-0293640) and aluminosilicates inclusive of Zeolites A, B, P, X, HS and MAP. The builder is typically present at a level of from about 1% to about 80% by weight, preferably from about 10% to about 70% by weight, most preferably from about 20% to about 60% by weight of composition.

15

Amorphous sodium silicates having an $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio of from 1.8 to 3.0, preferably from 1.8 to 2.4, most preferably 2.0 can also be used herein although highly preferred from the viewpoint of long term storage stability are compositions containing less than about 22%, preferably less than about 15% total (amorphous and crystalline) silicate.

20

Enzyme

Enzymes suitable herein include bacterial and fungal cellulases such as Carezyme and Celluzyme (Novo Nordisk A/S); peroxidases; lipases such as Amano-P (Amano Pharmaceutical Co.), M1 Lipase^R and Lipomax^R (Gist-Brocades) and Lipolase^R and Lipolase Ultra^R (Novo); cutinases; proteases such as Esperase^R, Alcalase^R, Durazym^R and Savinase^R (Novo) and Maxatase^R, Maxacal^R, Properase^R and Maxapem^R (Gist-Brocades); and α and β amylases such as Purafect Ox Am^R (Genencor) and Termamyl^R, Ban^R, Fungamyl^R, Duramyl^R, and Natalase^R (Novo); and mixtures thereof. Enzymes are preferably added herein as prills, granulates, or cogranulates at levels typically in the range from about 0.0001% to about 2% pure enzyme by weight of composition.

30

WO 02/08375

PCT/US00/34908

21

Bleaching agent

Bleaching agents suitable herein include chlorine and oxygen bleaches, especially inorganic perhydrate salts such as sodium perborate mono- and tetrahydrates and sodium percarbonate optionally coated to provide controlled rate of release (see, for example, GB-A-1466799 on sulfate/carbonate coatings), preformed organic peroxyacids and mixtures thereof with organic peroxyacid bleach precursors and/or transition metal-containing bleach catalysts (especially manganese or cobalt). Inorganic perhydrate salts are typically incorporated at levels in the range from about 1% to about 40% by weight, preferably from about 2% to about 30% by weight and more preferably from about 5% to about 25% by weight of composition. Peroxyacid bleach precursors preferred for use herein include precursors of perbenzoic acid and substituted perbenzoic acid; cationic peroxyacid precursors; peracetic acid precursors such as TAED, sodium acetoxylbenzene sulfonate and pentaacetylglucose; permonanoic acid precursors such as sodium 3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzene sulfonate (iso-NOBS) and sodium nonanoyloxybenzene sulfonate (NOBS); amide substituted alkyl peroxyacid precursors (EP-A-0170386); and benzoxazin peroxyacid precursors (EP-A-0332294 and EP-A-0482807). Bleach precursors are typically incorporated at levels in the range from about 0.5% to about 25%, preferably from about 1% to about 10% by weight of composition while the preformed organic peroxyacids themselves are typically incorporated at levels in the range from 0.5% to 25% by weight, more preferably from 1% to 10% by weight of composition. Bleach catalysts preferred for use herein include the manganese triazacyclononane and related complexes (US-A-4246612, US-A-5227084); Co, Cu, Mn and Fe bispyridylamine and related complexes (US-A-5114611); and pentamine acetate cobalt(III) and related complexes (US-A-4810410).

25

Low cloud point non-ionic surfactants and suds suppressers

The suds suppressers suitable for use herein include nonionic surfactants having a low cloud point. "Cloud point", as used herein, is a well known property of nonionic surfactants which is the result of the surfactant becoming less soluble with increasing temperature, the temperature at which the appearance of a second phase is observable is referred to as the "cloud point" (See Kirk Otfmer, pp. 360-362). As used herein, a "low

30

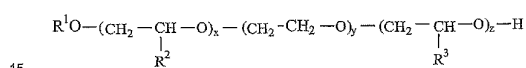
WO 02/08375

PCT/US00/34908

22

cloud point" nonionic surfactant is defined as a nonionic surfactant system ingredient having a cloud point of less than 30° C., preferably less than about 20° C., and even more preferably less than about 10° C., and most preferably less than about 7.5° C. Typical low cloud point nonionic surfactants include nonionic alkoxylated surfactants, especially
 5 ethoxylates derived from primary alcohol, and polyoxypropylene/polyoxyethylene/polyoxypropylene (PO/EO/PO) reverse block polymers. Also, such low cloud point nonionic surfactants include, for example, ethoxylated-propoxylated alcohol (e.g., Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF18) and epoxy-capped poly(oxyalkylated) alcohols (e.g., Olin Corporation's Poly-Tergent®
 10 SLF18B series of nonionics, as described, for example, in US-A-5,576,281).

Preferred low cloud point surfactants are the ether-capped poly(oxyalkylated) suds suppresser having the formula:



wherein R¹ is a linear, alkyl hydrocarbon having an average of from about 7 to about 12 carbon atoms, R² is a linear, alkyl hydrocarbon of about 1 to about 4 carbon atoms, R³ is a linear, alkyl hydrocarbon of about 1 to about 4 carbon atoms, x is an integer of about 1 to
 20 about 6, y is an integer of about 4 to about 15, and z is an integer of about 4 to about 25.

Other low cloud point nonionic surfactants are the ether-capped poly(oxyalkylated) having the formula:



wherein, R_I is selected from the group consisting of linear or branched, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted, aliphatic or aromatic hydrocarbon radicals having from about 7 to about 12 carbon atoms; R_{II} may be the same or different, and is independently selected from the group consisting of branched or linear C₂ to C₇ alkylene

WO 02/08375

PCT/US00/34908

23

in any given molecule; n is a number from 1 to about 30; and R_{III} is selected from the group consisting of:

- (i) a 4 to 8 membered substituted, or unsubstituted heterocyclic ring containing from 1 to 3 hetero atoms; and
- 5 (ii) linear or branched, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted, cyclic or acyclic, aliphatic or aromatic hydrocarbon radicals having from about 1 to about 30 carbon atoms;
- (b) provided that when R² is (ii) then either: (A) at least one of R¹ is other than C₂ to C₃ alkylene; or (B) R² has from 6 to 30 carbon atoms, and with the further
- 10 proviso that when R² has from 8 to 18 carbon atoms, R is other than C₁ to C₅ alkyl.

Other suitable components herein include organic polymers having dispersant, anti-redeposition, soil release or other detergency properties invention in levels of from about 0.1% to about 30%, preferably from about 0.5% to about 15%, most preferably from about 1% to about 10% by weight of composition. Preferred anti-redeposition polymers herein include acrylic acid containing polymers such as Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 and Sokalan CP10 (BASF GmbH), Acusol 45N, 480N, 460N (Rohm and Haas), acrylic acid/maleic acid copolymers such as Sokalan CP5 and acrylic/methacrylic copolymers. Preferred soil release polymers herein include alkyl and hydroxyalkyl celluloses (US-A-4,000,093), polyoxyethylenes, polyoxypropylenes and copolymers thereof, and nonionic and anionic polymers based on terephthalate esters of ethylene glycol, propylene glycol and mixtures thereof.

Heavy metal sequestrants and crystal growth inhibitors are suitable for use herein in levels generally from about 0.005% to about 20%, preferably from about 0.1% to about 10%, more preferably from about 0.25% to about 7.5% and most preferably from about 0.5% to about 5% by weight of composition, for example diethylenetriamine penta (methylene phosphonate), ethylenediamine tetra(methylene phosphonate) hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonate), ethylene diphosphonate, hydroxy-ethylene-1,1-

WO 02/08375

PCT/US00/34908

24

diphosphonate, nitrilotriacetate, ethylenediaminetetracetate, ethylenediamine-N,N'-disuccinate in their salt and free acid forms.

The compositions herein can contain a corrosion inhibitor such as organic silver coating agents in levels of from about 0.05% to about 10%, preferably from about 0.1% to about 5% by weight of composition (especially paraffins such as Winog 70 sold by Wintershall, Salzbergen, Germany), nitrogen-containing corrosion inhibitor compounds (for example benzotriazole and benzimidazole - see GB-A-1137741) and Mn(II) compounds, particularly Mn(II) salts of organic ligands in levels of from about 0.005% to about 5%, preferably from about 0.01% to about 1%, more preferably from about 0.02% to about 0.4% by weight of the composition.

Other suitable components herein include colorants, water-soluble bismuth compounds such as bismuth acetate and bismuth citrate at levels of from about 0.01% to about 5%, enzyme stabilizers such as calcium ion, boric acid, propylene glycol and chlorine bleach scavengers at levels of from about 0.01% to about 6%, lime soap dispersants (see WO-A-93/08877), suds suppressors (see WO-93/08876 and EP-A-0705324), polymeric dye transfer inhibiting agents, optical brighteners, perfumes, fillers and clay.

Liquid detergent compositions can contain water and other volatile solvents as carriers. Low quantities of low molecular weight primary or secondary alcohols such as methanol, ethanol, propanol and isopropanol can be used in the liquid detergent of the present invention. Other suitable carrier solvents used in low quantities includes glycerol, propylene glycol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, sorbitol and mixtures thereof.

25

Examples

Abbreviations used in Examples

In the examples, the abbreviated component identifications have the following meanings:

30

Carbonate : Anhydrous sodium carbonate

WO 02/08375

PCT/US00/34908

25

STPP	: Sodium tripolyphosphate
SKTP	: Sodium potassium tripolyphosphate
Silicate 3.2	: Amorphous Sodium Silicate ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio = 3:2)
Silicate	: Amorphous Sodium Silicate ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio = 2.0)
SKS-6	: Crystalline layered silicate of formula $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
KOH	: Potassium hydroxide
H ₂ SO ₄	: Sulphuric acid
HEDP	: Ethane 1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid
PB1	: Sodium perborate monohydrate average particle size 770 μm
PB1-50	: Sodium perborate monohydrate average particle size 50 μm
Termamyl	: α -amylase available from Novo Nordisk A/S
FN3	: protease available from Genencor
Savinase	: protease available from Novo Nordisk A/S
LF404	: low foaming surfactant available from Olin Corporation
SLF18	: low foaming surfactant available from Olin Corporation
ACNI	: alkyl capped non-ionic surfactant of formula $\text{C}_{9/11} \text{H}_{19/23}$ EO_8 -cyclohexyl acetal
C ₁₆ AO	: hexadecyl dimethyl amine oxide
PA30	: Polyacrylate homo-polymer of molecular weight approximately 8,000 available from BASF
Proxel GXL	: preservative(1,2-benzisothiazolin-3-one) available from Zeneca, Inc
Polygel premix	: 5% active Polygel DKP in water available from 3V Inc.
CaCl ₂	: Calcium chlorine
CHDM	: Cyclohexane dimethanol
BTA	: Benzotriazole
Winog	: Paraffin oil sold by Wintershall.

WO 02/08375

PCT/US00/34908

26

Vivapur	: Microcrystalline cellulose of average particle size 0.18 mm
Triacetate	: Sodium acetate trihydrate
Duramyl	: α -amylase available from Novo Nordisk A/S
Citrate	: Tripotassium citrate monohydrate
Citric Acid	: Anhydrous Citric acid
Bicarbonate	: Sodium hydrogen carbonate
PEG 400	: Polyethylene Glycol molecular weight approximately 400 available from Hoechst
PEG 4000	: Polyethylene Glycol molecular weight approximately 4000 available from Hoechst
PVPVI	: Polyvinylpyrrolidone vinylimidazole copolymer molecular weight approximately 15,000 available from BASF
MEA	: Monoethanolamine
MAE	: 2-(methlamino)ethanol
SF1488	: Polydimethylsiloxane copolymer
Dowanol PNB	: Propylene glycol butyl ether
Silwet L7600	: Siloxane surfactant available from Witco

In the following examples all levels are quoted as parts by weight.

Examples 1 to 5

- 5 A combination of solvent compositions and automatic dishwashing detergents are used to wash a load of tableware and cookware having cooked-on, baked-on and burnt-on food soils. The load comprises different soils and different substrates: lasagne baked for 2 hours at 140°C on Pyrex, lasagne cooked for 2 hours at 150°C on stainless steel, potato and cheese cooked for 2 hours at 150°C on stainless steel, egg yolk cooked for 2 hours at 150°C on stainless steel and sausage cooked for 1 hour at 120°C followed by 1 hour at 180°C. The load is washed in a 5 litre liquor capacity Bosch 6032 dishwashing machine, at 55°C without prewash, using the compositions given in Examples 1 to 5. Examples 1

WO 02/08375

PCT/US00/34908

27

to 5 illustrate the use of a combination of a two-phase automatic dishwashing detergent tablet and an organic solvent composition added separately to the main-wash cycle of the dishwashing machine. The two-component compositions of examples 1 to 5 provided excellent removal of cooked-on, baked-on and burnt-on food soils.

5

Example	1	2	3	4	5
<u>Dishwashing detergent composition</u>					
<u>Phase I</u>					
Carbonate	3.5	3.4	5.030	3.375	5.063
STPP	10.1	10.1	9.49	9.85	8.73
Silicate	1.1	1.0	1.58	1.61	1.548
SKS-6	1.5	1.4	2.16	1.425	2.138
HEDP	0.18	0.18	0.27	0.18	0.27
PB1	2.45	2.45	3.53	2.4	3.6
Termamyl	0.11	0.11	0.16	0.11	0.165
FN3			0.15		
Savinase	0.12	0.12	0.17	0.12	0.18
LF404	0.60	0.60	0.86		
SLF18				0.60	0.90
C ₁₆ AO				0.16	0.24
PA30		0.1		0.1	0.15
CHDM				0.02	0.03
BTA	0.06	0.03	0.09	0.045	0.068
PEG 4000	0.26	0.26	0.44		
Winog	0.1	0.07	0.09	0.065	0.098
Vivapur			0.48	0.32	0.48
Triacetate			0.72		
Perfume	0.02	0.02	0.01		
<u>Total</u>	20.1g	19.84g	25.23g	21.05g	24.663g

WO 02/08375

PCT/US00/34908

28

Phase 2					
FN3	0.29	0.499	0.29	0.499	0.499
Termamyl	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
Citric acid	0.23	0.1	0.23	0.1	0.1
Bicarbonate	0.62	0.289	0.62	0.289	0.289
PEG 400	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
PEG 4000	0.07	0.2	0.07	0.2	0.2
PVPVI		0.095		0.095	0.095
Citrate		0.2		0.2	0.2
Total	1.52g	1.683g	1.52g	1.683g	1.683g
Organic solvent composition					
MEA	10		4	5	5
MAE		10	4	5	
SF1488			4		5
Total	10 ml	10 ml	12 ml	10 ml	10 ml

Examples 1 to 5 were repeated using the same automatic dishwashing detergent compositions but using an organic solvent composition comprising 10 ml of 2-amino-2-methyl-1-propanol and 2ml of Silwet L7600. The compositions provided excellent removal of cooked-on, baked-on and burnt-on food soils.

Examples 6 to 10

Examples 6 to 10 illustrate the use of a combination of an automatic dishwashing liquid detergent and an organic solvent composition for removing cooked-, baked- and burnt-on soils. The two-component compositions of examples 6 to 10 are used to wash a load of cookware and tableware according to the procedure described hereinabove (Examples 1 to 5). 30 ml of the dishwashing detergent and the 10 ml of the solvent composition are separately delivered to the main-wash cycle of a 5 litre liquor capacity Bosch 6032

WO 02/08375

PCT/US00/34908

29

dishwashing machine, at 55°C without prewash. The compositions of examples 6 to 10 provide excellent removal of cooked-on, baked-on and burnt-on food soils.

Example	6	7	8	9	10
<u>Dishwashing detergent composition</u>					
KOH	14.31	14.31	14.31	11.45	4.67
H ₂ SO ₄	11.26	11.26	11.26	9.00	
STPP	16.00	16.00	16.00	20.00	
SKTP					30.00
1,2-Propanediol	0.50	0.50	0.50	0.5	6.00
Boric acid	3.00	3.00	3.00	3.0	4.00
Polygel premix	24.40	24.40	24.40	24.00	24.40
PVPVI	0.02				
SLF18	1.0		1.0	1.00	
C ₁₆ AO	0.6	0.6		2.00	2.00
ACNI	0.3	0.3			3.00
CaCl ₂	0.04	0.04	0.04	0.37	0.37
Na benzoate	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
FN3	0.60	0.60	0.60	0.60	0.90
Duramyl	0.27	0.27	0.27		
Termamyl	0.3			0.17	0.26
Perfume	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Dye	0.4	0.4	0.3	0.24	0.64
Water	to 100				
<u>Organic solvent composition</u>					
MEA	100		33	50	50
MAE		100	33	50	

WO 02/08375

PCT/US00/34908

30

SF1488			34		50
--------	--	--	----	--	----

Examples 6 to 10 were repeated using the same automatic dishwashing detergent compositions but using an organic solvent composition comprising 10 ml of 2-amino-2-methyl-1-propanol and 2ml of Silwet L7600. The compositions provided excellent
 5 removal of cooked-on, baked-on and burnt-on food soils.

Examples 11 to 15

Examples 11 to 15 further illustrate the use of a combination of an automatic dishwashing
 10 liquid detergent and an organic solvent composition for removing cooked-, baked- and burnt-on soils. The two-component compositions of examples 11 to 15 are used to wash a load of cookware and tableware according to the procedure described hereinabove (Examples 1 to 5). The automatic dishwashing liquid detergent and the organic solvent composition are delivered in separate compartments of a unit dose (30 ml of the
 15 dishwashing detergent and the 10 ml of the solvent composition) partially hydrolysed PVA water-soluble pouch. The pouch is delivered to the main-wash cycle of a Bosch 6032 dishwashing machine, at 55°C without prewash. The two-component compositions of examples 11 to 15 provide excellent removal of cooked-on, baked-on and burnt-on food soils. At the same time, they provide excellent compatibility with the PVA pouch
 20 material.

Example	11	12	13	14	15
<u>Dishwashing detergent composition</u>					
KOH	14.31	14.31	14.31	11.45	4.67
H ₂ SO ₄	11.26	11.26	11.26	9.00	
STPP	16.00	16.00	16.00	20.00	
SKTP					30.00
1,2-Propanediol	0.50	0.50	0.50	0.5	6.00

WO 02/08375

PCT/US00/34908

31

Boric acid	3.00	3.00	3.00	3.0	4.00
Polygel premix	24.40	24.40	24.40	24.00	24.40
PVPVI	0.02				
SLF18	1.0		1.0	1.00	
C ₁₆ AO	0.6	0.6		2.00	2.00
ACNI	0.3	0.3			3.00
CaCl ₂	0.04	0.04	0.04	0.37	0.37
Na benzoate	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
FN3	0.60	0.60	0.60	0.60	0.90
Duramyl	0.27	0.27	0.27		
Termamyl	0.3			0.17	0.26
Perfume	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Dye	0.4	0.4	0.3	0.24	0.64
Water	to 100				
<u>Organic solvent composition</u>					
MEA	50		20	30	30
MAE		50	20	30	
Benzyl alcohol	50	50	40	40	30
SF1488			20		40

Examples 1 to 5 were repeated using the same automatic dishwashing detergent compositions but using an organic solvent composition comprising 10 ml of 2-amino-2-methyl-1-propanol and 2ml of Silwet L7600. The compositions provided excellent
5 removal of cooked-on, baked-on and burnt-on food soils.

Examples 16 to 19

Examples 16 to 19 illustrate the use of a combination of an automatic dishwashing liquid detergent and an organic solvent composition for removing cooked-, baked- and burnt-on

WO 02/08375

PCT/US00/34908

32

soils. The two-component compositions are stored in a dual-compartment bottle having an electrically operated pump and delivered at a feed ratio (dishwashing liquid detergent: organic solvent composition) of 3:1. The compositions of examples 16 to 19 are used to wash a dishware load according to the procedure described hereinabove (Examples 1 to 5). 30 ml of the dishwashing detergent and 10 ml of the solvent composition are separately delivered from the dual-compartment bottle to the main-wash cycle of a Bosch 6032 dishwashing machine, at 55°C without prewash. The two-component compositions of examples 16 to 19 provide excellent removal of cooked-on, baked-on and burnt-on food soils. The above examples 16 to 19 were repeated using a dishwashing liquid detergent: organic solvent composition ratio of 4:1 with similar results.

Example	16	17	18	19
<u>Dishwashing detergent composition</u>				
STPP	28.00	28.00	28.00	28.00
KOH	5.30	5.30	5.30	5.30
Silicate 3.2	1.0	1.0	1.0	1.0
Polygel DKP	0.55	0.55	0.55	0.55
SLF18	1.25		1.25	
C ₁₆ AO		0.40		0.40
ACNI		3.00		3.00
Water	to 100			
<u>Organic solvent composition</u>				
MEA	74.00		37.00	37.00
MAE		74.00	37.00	37.00
PB1-50	18.5	18.5	18.5	18.5
FN3	2.60	2.60	2.60	2.60
Termamyl	3.34	3.34	3.34	3.34
Thickener	1.56	1.56	1.56	1.56

Examples 20 to 24

Examples 20 to 24 illustrate "all-in-one" solvent-containing automatic dishwashing detergent compositions. The compositions of examples 20 to 24 are used to wash a dishware load following the procedure described hereinabove (Examples 1 to 5). 40 ml of the dishwashing composition are delivered to the main-wash cycle of a Bosch 6032 dishwashing machine, at 55°C without prewash. The "all-in-one" compositions of examples 20 to 24 provide excellent removal of baked-on soils.

Example	20	21	22	23	24
<u>Dishwashing detergent solvent composition</u>					
KOH	4.60	5.65	2.10	1.47	1.05
H ₂ SO ₄	3.94	3.94			
MEA		4.00		4.00	8.00
STPP	22.00	22.00		22.00	22.00
SKTP			30.00		
1,2-Propanediol	0.5	0.5	6.00	5.5	5.5
Boric acid	3.00	3.00	4.00	3.4	3.4
Polygel premix	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
SLF18	1.0	1.0			
ACNI			3.0	2.1	2.1
C ₁₆ AO			0.40	0.308	0.308
CaCl ₂	0.2	0.2	0.22	0.2	0.2
Na benzoate	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Proxel GXL	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01
FN3	0.60	0.60	0.90	0.76	0.76
Duramyl	0.27				
Termamyl		0.17	0.26	0.23	0.23
Perfume	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

WO 02/08375

PCT/US00/34908

34

Dye	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
Water	to 100				

WO 02/08375

PCT/US00/34908

35

Claims:

1. A method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and
5 tableware comprising washing the cookware/tableware in an automatic dishwashing
machine in the presence of an organic solvent system having a volatile organic content
of less than about 50% by weight and a wash liquor concentration of from about 100
ppm to about 10000 ppm.
- 10 2. A method according to claim 1 wherein the wash liquor has a liquid surface tension of
less than about 35 mN/m, preferably less than about 32 mN/m more preferably less
than about 30 mN/m and especially less than about 28 mN/m.
3. A method of removing cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and
15 tableware comprising washing the cookware/tableware in an automatic dishwashing
machine in the presence of an organic solvent system having a wash liquor
concentration of from about 100 ppm to about 10000 ppm and at a wash liquor surface
tension of less than about 35 mN/m, preferably less than about 32 mN/m more
preferably less than about 30 mN/m and especially less than about 28 mN/m.
- 20 4. A method according to any preceding claim comprising washing the
cookware/tableware in the additional presence of surfactant and detergency builder and
wherein the surfactant and detergency builder have a wash liquor concentration of from
about 10 ppm to about 1000 ppm and from about 100 ppm to about 5000 ppm
25 respectively.
5. A method according to any preceding claim wherein the wash liquor concentration of
organic solvent is in the range from about 100 ppm to about 10000 ppm, preferably
from about 200 ppm to about 8000 ppm, more preferably from about 500 ppm to about
30 5000 ppm.

WO 02/08375

PCT/US00/34908

36

6. A method according to any of claims 1 to 5 comprising delivering a plurality of compositions including at least one organic solvent composition into the same or different cycles of the automatic dishwashing machine and washing the soiled cookware/tableware in the resulting solvent-containing wash liquor.
- 5 7. A method according to claim 6 wherein the plurality of compositions includes at least one organic solvent composition and at least one automatic dishwashing detergent composition or wherein the plurality of compositions includes two or more solvent compositions.
- 10 8. A method according to claim 6 comprising delivering an organic solvent composition in the pre-wash cycle of an automatic dishwashing machine and thereafter delivering an automatic dishwashing detergent composition in the main-wash cycle of the automatic dishwashing machine.
- 15 9. A method according to claim 6 comprising delivering an organic solvent composition and a first automatic dishwashing detergent composition in the pre-wash cycle of an automatic dishwashing machine and thereafter delivering a second automatic dishwashing detergent composition in the main-wash cycle of the automatic dishwashing machine.
- 20 10. A method according to claim 6 comprising delivering an organic solvent composition and an automatic dishwashing detergent composition in the pre-wash and thereafter in the main-wash cycle of an automatic dishwashing machine.
- 25 11. A method according to claim 6 comprising delivering an organic solvent composition and an automatic dishwashing detergent composition in the main-wash cycle of an automatic dishwashing machine.
- 30 12. A method according to claim 6 comprising washing the cookware/tableware in the pre-wash cycle of an automatic dishwashing machine in the presence of an organic solvent composition and thereafter rinsing the cookware/tableware in the rinse cycle of

WO 02/08375

PCT/US00/34908

37

the automatic dishwashing machine in the presence of an automatic dishwashing rinse composition.

13. A method according to claim 6 comprising delivering an organic solvent composition
5 and an automatic dishwashing detergent composition from separate storage means into the same cycle of an automatic dishwashing machine.
14. A method according to claim 6 comprising delivering one or both of an organic
10 solvent composition and an automatic dishwashing detergent composition contained in separate zones of a multi-zone storage means into the same or different cycles of an automatic dishwashing machine.
15. A method according to claim 14 comprising simultaneously delivering the organic
15 solvent composition and automatic dishwashing detergent composition into the main wash cycle of the automatic dishwashing machine at a feed ratio (solvent composition: detergent composition) in the range from about 5:1 to about 1:50.
16. A method according to claim 14 comprising sequentially delivering the organic
20 solvent composition and automatic dishwashing detergent composition into the pre-wash and main-wash cycles respectively.
17. A method according to claim 14 wherein the multi-zone storage means is a multi-
compartment container and wherein the physical form of the organic solvent
composition and/or automatic dishwashing detergent compositions is such as to
25 prevent intimate mixing of the compositions prior to contact thereof with the wash liquor.
18. A method according to claim 6 comprising delivering separate portions of a multi-
30 phase detergent composition into the same or different cycles of an automatic dishwashing machine, wherein the multi-phase detergent composition comprises at least a first phase containing an organic solvent composition and at least a second phase containing an automatic dishwashing detergent composition.

WO 02/08375

PCT/US00/34908

38

19. A method according to claim 6 comprising delivering a plurality of organic solvent compositions of different solvent characteristics into the same or different cycles of an automatic dishwashing machine.
- 5 20. A method according to claim 19 comprising delivering a first organic solvent composition into the pre-wash cycle of the automatic dishwashing machine and a second organic solvent composition into the main wash cycle of the automatic dishwashing machine, and wherein the first and second organic solvent compositions have differing soil and/or substrate specificities.
- 10 21. A method according to claim 19 or 20 comprising delivering a first organic solvent composition and a first automatic dishwashing detergent composition in the pre-wash cycle and a second solvent composition and a second automatic dishwashing detergent composition in the main-wash cycle of the automatic dishwashing machine.
- 15 22. A method according to any preceding claim comprising washing the cookware/tableware in the presence of an organic solvent composition and wherein the organic solvent composition is in a unit dose form adapted to provide controlled release of organic solvent during one or more repeated washing cycles.
- 20 23. A method according to any preceding claim comprising washing the cookware/tableware in the presence of an organic solvent composition and wherein the organic solvent composition is in a unit dose form adapted to provide delayed release of organic solvent until after the pre-wash cycle.
- 25 24. A method according to any of claims 6 to 23 wherein the organic solvent composition is in the form of a liquid, paste, cream or gel which is optionally encapsulated, packaged in a single- or multi-compartment pouch, or absorbed onto a porous carrier material.
- 30

WO 02/08375

PCT/US00/34908

39

25. A method according to any of claims 6 to 23 wherein the organic solvent composition comprises an organoamine solvent effective in removing the soil and has a liquid surface tension of less than about 24.5 mN/m, preferably less than about 24 mN/m, more preferably less than about 23.5 mN/m.
- 5 26. A method according to claim 25 wherein the organic solvent composition additionally comprises a spreading auxiliary selected from organic solvents, wetting agents and mixtures thereof.
- 10 27. A method according to claim 26 wherein the spreading auxiliary has a liquid surface tension of less than about 30 mN/m, preferably less than about 28 mN/m, and more preferably less than about 26 mN/m.
- 15 28. A method according to any of claims 6 to 27 wherein the organic solvent composition has an advancing contact angle on a polymerised grease-coated glass substrate of less than 20°, preferably less than 10° and more preferably less than 5°, and for mixed solvent systems is less than the advancing contact angle of any of the corresponding compositions containing the individual components of the solvent system.
- 20 29. A method according to any preceding claim comprising washing the cookware/tableware in an automatic dishwashing machine in the presence of an automatic dishwashing detergent composition comprising surfactant (preferably comprising low-foaming nonionic surfactant), detergency builder and organic solvent system in levels sufficient to provide a wash liquor concentration of from about 10 ppm to about 1000 ppm surfactant, from about 100 ppm to about 5000 ppm detergency builder, and about 100 ppm to about 10,000, preferably from about 200 ppm to about 5000 ppm of organic solvent.
- 25 30. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent system has a liquid surface tension of less than about 27 mN/m, preferably less than about 25 mN/m, or wherein the organic solvent system comprises a plurality of solvent
- 30

WO 02/08375

PCT/US00/34908

40

components in levels such that the solvent system has a surface tension less than, and preferably at least 1 mN/m less than that of any of the individual solvent components.

31. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent system is
5 selected from alcohols, amines, esters, glycol ethers, glycols, terpenes and mixtures thereof.
32. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent system is selected from organoamine solvents, inclusive of alkanolamines, alkylamines, alkyleneamines and mixtures thereof; alcoholic solvents inclusive of aromatic, 10 aliphatic (preferably C₄-C₁₀) and cycloaliphatic alcohols and mixtures thereof; glycols and glycol derivatives inclusive of C₂-C₃ (poly)alkylene glycols, glycol ethers, glycol esters and mixtures thereof; and mixtures selected from organoamine solvents, alcoholic solvents, glycols and glycol derivatives.
33. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent comprises organoamine (especially alkanolamine, more especially 2-aminoalkanol) solvent and glycol ether solvent, preferably in a weight ratio of from about 3:1 to about 1:3, and 15 wherein the glycol ether solvent is selected from ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol phenyl ether and mixtures thereof.
34. A method according to claim 33 wherein the glycol ether is a mixture of diethylene glycol monobutyl ether and propylene glycol butyl ether, preferably in a weight ratio of 20 from about 1:2 to about 2:1.
35. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent system 30 comprises an organoamine solvent having a pK_a of at least 8.8, preferably at least 9.3, more preferably at least 9.8.

WO 02/08375

PCT/US00/34908

41

36. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent system comprises a mixture of a first organoamine solvent having a pKa of 9.5 or less and a second organoamine solvent having a pKa greater than 9.5.
- 5 37. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent comprises one or more organoamines which is/are introduced into the wash liquor of an automatic dishwashing machine in the form their ammonium salt at a wash liquor pH above the highest pKa of the organoamine/s.
- 10 38. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent system is used in conjunction with a wetting agent effective in lowering the surface tension of the solvent system, the wetting agent preferably being selected from organic surfactants having a surface tension less than about 30 mN/m, preferably less than about 28 mN/m, more preferably less than about 26 mN/m.
- 15 39. A method according to claim 38 wherein the wetting agent is selected from silicone polyether copolymers, especially silicone-poly(alkyleneoxide) copolymers.
40. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent has a volatile organic content above 1 mm Hg of less than about 20%, more preferably less than about 10%.
- 20 41. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent is essentially free of solvent components having a boiling point below about 150°C, flash point below about 100°C or vapor pressure above about 1 mm Hg.
- 25 42. A method according to any preceding claim wherein the organic solvent is selected from:
- a) polar, hydrogen-bonding solvents having a Hansen solubility parameter of at least 20 (Mpa)^{1/2}, a polarity parameter of at least 7 (Mpa)^{1/2}, preferably at least 12 (Mpa)^{1/2} and
- 30 a hydrogen bonding parameter of at least 10 (Mpa)^{1/2}

WO 02/08375

PCT/US00/34908

42

- b) polar non-hydrogen bonding solvents having a Hansen solubility parameter parameter of at least $20 \text{ (Mpa)}^{1/2}$, a polarity parameter of at least $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$, preferably at least $12 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ and a hydrogen bonding parameter of less than $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$
- c) amphiphilic solvents having a Hansen solubility parameter below $20 \text{ (Mpa)}^{1/2}$, a polarity parameter of at least $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ and a hydrogen bonding parameter of at least $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$
- d) non-polar solvents having a polarity parameter below $7 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ and a hydrogen bonding parameter below $10 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ and
- e) mixtures thereof.
43. Use of an organic solvent system in an automatic dishwashing machine to remove cooked-, baked-, or burnt-on food soil from cookware and tableware.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/US 00/34908
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D3/43 C11D7/50		
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) IPC 7 C11D A47L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 19 45 038 A (MIELE & CIE) 11 March 1971 (1971-03-11) claim 1	43 1-3, 5-24, 26, 27, 29-33, 38, 42
X A	US 5 750 487 A (BROZE GUY ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) column 6, line 57 - line 58 column 13, line 5 - line 26; example I	43 1-23, 29-34, 38, 42
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 April 2001		Date of mailing of the international search report 25/04/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5510 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2340, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 00/34908
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 95 06102 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 2 March 1995 (1995-03-02) page 21, line 8 - line 10; claim 1; example 1A	43 1-24, 26, 27, 29-34, 38, 42
X A	EP 0 460 810 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 11 December 1991 (1991-12-11) example 3	43 1-24, 26, 27, 29-32, 38, 42
A	WO 99 24539 A (PROCTER & GAMBLE) 20 May 1999 (1999-05-20) page 3, paragraph 2 - paragraph 6 page 47, paragraph 5 - page 49, paragraph 2; example IIF	1-6, 25-27, 29-38, 42, 43
A	US 5 102 573 A (HAN SHAW-LIN ET AL) 7 April 1992 (1992-04-07) cited in the application abstract; table III	1-6, 25-27, 29-38, 42, 43
A	WO 94 28108 A (ECOLAB INC) 8 December 1994 (1994-12-08) cited in the application abstract page 30, line 15 - line 19; examples 7D, 7G	1-6, 25-27, 29-33, 35-38, 42, 43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
Information on patent family members			International Application No. PCT/US 00/34908	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 1945038 A	11-03-1971	NONE		
US 5750487 A	12-05-1998	AU 671895 B AU 5794094 A BR 9401459 A CA 2120115 A EP 0620270 A FI 941663 A GR 1002010 B HU 69075 A, B JP 6306400 A NO 941296 A NZ 260144 A PL 175122 B PT 101485 A ZA 9402052 A	12-09-1996 13-10-1994 25-10-1994 13-10-1994 19-10-1994 13-10-1994 30-10-1995 28-08-1995 01-11-1994 13-10-1994 26-10-1995 30-11-1998 01-03-1995 26-09-1995	
WO 9506102 A	02-03-1995	US 5374372 A US 5435936 A AU 7563094 A	20-12-1994 25-07-1995 21-03-1995	
EP 0460810 A	11-12-1991	AT 103323 T AU 637902 B AU 7636491 A BR 9101818 A CA 2041902 A DE 69101467 D DE 69101467 T IE 911544 A MX 172418 B NO 911762 A NZ 238047 A PL 290147 A PT 97573 A	15-04-1994 10-06-1993 07-11-1991 17-12-1991 08-11-1991 28-04-1994 14-07-1994 20-11-1991 15-12-1993 08-11-1991 23-12-1993 13-01-1992 31-01-1992	
WO 9924539 A	20-05-1999	EP 1051470 A	15-11-2000	
US 5102573 A	07-04-1992	AU 608589 B AU 1444188 A CA 1306921 A DK 194888 A EP 0286075 A FI 881655 A MX 167442 B NO 881526 A NZ 224148 A PT 87179 A, B ZA 8802423 A	11-04-1991 13-10-1988 01-09-1992 11-10-1988 12-10-1988 11-10-1988 23-03-1993 11-10-1988 26-02-1991 01-05-1988 27-12-1989	
WO 9428108 A	08-12-1994	AT 194380 T AU 676066 B AU 7091894 A CA 2164127 A DE 69425142 D DE 69425142 T EP 0701601 A JP 8510772 T NZ 268148 A	15-07-2000 27-02-1997 20-12-1994 08-12-1994 10-08-2000 22-03-2001 20-03-1996 12-11-1996 26-11-1996	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/43	C 1 1 D 3/43	
C 1 1 D 7/22	C 1 1 D 7/22	
C 1 1 D 7/26	C 1 1 D 7/26	
C 1 1 D 7/32	C 1 1 D 7/32	
C 1 1 D 7/50	C 1 1 D 7/50	

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

パイレックス

- (74)代理人 100110423
弁理士 曾我 道治
- (74)代理人 100084010
弁理士 古川 秀利
- (74)代理人 100094695
弁理士 鈴木 憲七
- (74)代理人 100111648
弁理士 梶並 順
- (72)発明者 ベニー、ブレンダ フランシス
イギリス国、ノーサンバーランド、エヌイー 2 3、9 エフエス、クレムリントン、デラメア、クレセント 3 4 エイ
- (72)発明者 キャンベル、メイリ
イギリス国、ニューカッスル、アポン、タイン、エヌイー 2、3 イーワイ、コニストン、アベニュー 1 7
- (72)発明者 アラム、エリザベス アン
アメリカ合衆国オハイオ州、ウエスト、チェスター、インディアン、トレイル 6 0 9 1
- (72)発明者 カプル、ネハ
イギリス国、タイン、アンド、ウェア、エヌイー 2 5、8 ティジー、モンクスイートン、メルボーン、クレセント 4
- (72)発明者 シェパー、ウィリアム マイケル
アメリカ合衆国インディアナ州、ローレンスバーグ、ピクニック、ウッズ、ドライブ 2 3 9 3
- (72)発明者 ジョーダン、グレン トーマス ザ フォース
アメリカ合衆国オハイオ州、インディアン、スプリングス、リッジビュー、ドライブ 5 7 5 0
- (72)発明者 ゴーシュ、チャンチャル クマル
アメリカ合衆国オハイオ州、ウエスト、チェスター、パインミル、ドライブ 7 0 0 5
- (72)発明者 カスツリ、チャンドリカ
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、クリフウッド、コート 1 0 0 4 4
- (72)発明者 デノーム、フランク ウィリアム
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ディール、ロード 3 1 2 5
- (72)発明者 ソン、ブライアン シャオキン
アメリカ合衆国オハイオ州、ウエスト、チェスター、タイラーズ、クロシング 6 5 9 4
- (72)発明者 キンロック、ジェイムズ アイアン

イギリス国、ノーサンバーランド、エヌイー２３、３キューエス、クレムリントン、ハートフォード、リー、ホートン、ドライブ ２１

Fターム(参考) 3B082 CC02

4H003	AC07	AC15	AC23	BA12	DA05	DA17	DA19	DC02	EA09	EA15
	EA16	EA20	EB08	EB09	EB13	EB14	EB20	EB24	EB28	EB30
	EB37	EB42	EC01	EC02	ED03	ED28	ED29	EE05	FA04	