

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5952825号  
(P5952825)

(45) 発行日 平成28年7月13日(2016.7.13)

(24) 登録日 平成28年6月17日(2016.6.17)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 1 D 3/37 (2006.01)** C 1 1 D 3/37  
**C 1 1 D 1/72 (2006.01)** C 1 1 D 1/72  
**C O 8 F 290/06 (2006.01)** C O 8 F 290/06  
**C O 8 F 220/02 (2006.01)** C O 8 F 220/02

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-540304 (P2013-540304)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年11月18日 (2011.11.18)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2014-500903 (P2014-500903A)		ア
(43) 公表日	平成26年1月16日 (2014.1.16)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/070413		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/069365		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年5月31日 (2012.5.31)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成26年11月12日 (2014.11.12)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	10192194.8	(74) 代理人	100118773
(32) 優先日	平成22年11月23日 (2010.11.23)		弁理士 藤田 節
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100122389
			弁理士 新井 栄一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗剤及び清浄剤へのスケール防止添加剤として使用するカルボン酸基、スルホン酸基及びポリアルキレンオキシド基を含有するコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

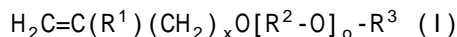
成分として

a) 共重合された形態で、

a1) アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーを30~90重量%、

a2) アリルスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選択されるスルホ基を含む少なくとも1種のモノマーを3~60重量%、

a3) 少なくとも1種の式Iの非イオン性モノマー



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチルであり、R<sup>2</sup>は同一である又は異なっている直鎖又は分岐C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>-アルキレン基であり、ブロック又はランダムに配列していてもよく、R<sup>3</sup>は水素又は直鎖もしくは分岐C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基であり、xは0、1又は2であり、oは5より大きく50までの自然数である)

を3~60重量%、

a4) a1)、a2)及びa3)と重合可能な1種又は複数のさらなるエチレン性不飽和モノマーを0~30重量%

含み、

a1)、a2)、a3)及びa4)の合計が100重量%である、

少なくとも1種のコポリマーを1~20重量%、

- b) 成分a)以外のポリカルボキシレートを0~20重量%、  
 c) 錯化剤を0.1~50重量%、  
 d) リン酸塩を0~70重量%、  
 e) さらなるビルダー及びコビルダーを0.1~60重量%、  
 f) 非イオン性界面活性剤を0.1~20重量%、  
 g) 漂白剤を0~30重量%、  
 h) 酵素を0.1~8重量%、  
 i) 陰イオン性又は両性イオン性界面活性剤、アルカリ担体、腐食防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、有機溶媒、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、溶解剤及び水からなる群から選択される1種又は複数の追加の添加剤を0.1~50重量%

10

含み、

成分a)からi)の合計が100重量%である、  
 機械食器洗浄用の洗剤配合物。

【請求項2】

成分g)が、漂白剤並びに漂白活性剤及び漂白触媒である、請求項1に記載の洗剤配合物

。

【請求項3】

式(1)中のxが、1である、請求項1又は2に記載の洗剤配合物。

【請求項4】

式(1)中のR<sup>1</sup>が、Hである、請求項3に記載の洗剤配合物。

20

【請求項5】

式(1)中のxが、2である、請求項1又は2に記載の洗剤配合物。

【請求項6】

式(1)中のR<sup>1</sup>が、メチルである、請求項5に記載の洗剤配合物。

【請求項7】

式(1)の非イオン性モノマーが、ブロック及び/又はランダムで共重合しているエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを含む、請求項1~6のいずれかに記載の洗剤配合物。

【請求項8】

式(1)の非イオン性モノマーが、平均8~40個のアルキレンオキシド単位を含む、請求項1~7のいずれかに記載の洗剤配合物。

30

【請求項9】

コポリマーが、モノマーa1)を40~90重量%、モノマーa2)を4~40重量%、及びモノマーa3)を4~40重量%含む、請求項1~8のいずれかに記載の洗剤配合物。

【請求項10】

コポリマーが、モノマーa1)を45~85重量%、モノマーa2)を6~35重量%、及びモノマーa3)を6~35重量%含む、請求項9に記載の洗剤配合物。

【請求項11】

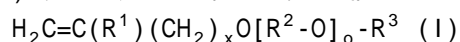
共重合された形態で、

a1) アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーを30~90重量%、

40

a2) アリルスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選択されるスルホ基を含む少なくとも1種のモノマーを3~60重量%、

a3) 少なくとも1種の式Iの非イオン性モノマー



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチルであり、R<sup>2</sup>は同一である又は異なっている直鎖又は分岐C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>-アルキレン基であり、ブロック又はランダムに配列していてもよく、R<sup>3</sup>は水素又は直鎖もしくは分岐C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基であり、xは2であり、oは5より大きく50までの自然数である)

を3~60重量%、

50

a4) a1)、a2)及びa3)と重合可能な1種又は複数のさらなるエチレン性不飽和モノマーを0～30重量%

含み、

a1)、a2)、a3)及びa4)の合計が100重量%である、  
コポリマー。

【請求項12】

式(1)中のR<sup>1</sup>が、メチルである、請求項11に記載のコポリマー。

【請求項13】

機械食器洗浄用のリン酸塩不含洗剤配合物又はリン酸塩含有洗剤配合物における、スケール防止添加剤としての、請求項11又は12記載のコポリマーの使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボン酸基、スルホ基及びポリアルキレンオキシド基を含むコポリマー、並びに洗浄剤製品及び清浄剤製品、とりわけ機械食器洗浄用のリン酸塩含有及びリン酸塩不含洗剤配合物へのスケール防止添加剤としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

機械食器洗浄は、申し分のない光沢表面を伴う、残留物のない清浄状態で被洗浄食器をもたらすべきであり、このため、洗剤、すすぎ助剤(rinse aid)及び軟水化用再生塩(regenerating salt)を、通常、使用しなければならない。「スリーインワン(3 in 1)」食器洗浄機用洗剤が2001年に上市されており、一つの製品中に、洗剤、すすぎ助剤及び再生塩の機能が一体にされている。上記洗剤は、食器(ware)の汚れを除くための洗剤成分の他に、すすぎ及び乾燥サイクル中に食器全面から水を切ることを確実にする一体型のすすぎ助剤用界面活性剤を含んでおり、こうしてスケール及び水染み(water spot)を防止する。さらに、上記洗剤は、硬度を形成する(hardness-forming)カルシウムイオン及びマグネシウムイオンを結合するための成分を含んでいる。その結果、消費者は、食器洗浄機内にすすぎ助剤及び塩を補充する必要がない。さらなる機能(例えば、ガラス腐食からの保護及び銀の変色からの保護)の組み込みは、Xインワン(例えば、X=6又は9)又は「オールインワン」製品の開発をもたらした。

20

30

【0003】

カルボキシル含有及びスルホ含有モノマーからなるコポリマーは、長い間、リン酸塩含有及びリン酸塩不含機械食器洗浄用洗剤の重要な部分となってきた。しかし、上記コポリマーによる洗剤性能及びすすぎ性能への寄与、とりわけ食器上へのスケール防止への寄与には、依然として改善の必要性がある。

【0004】

(特許文献1)は、リン酸塩不含食器洗浄機用洗剤組成物における、アリルアルコールエトキシレートとアクリル酸とのコポリマーの使用を記載している。

【0005】

(特許文献2)は、スルホ含有コポリマー、該コポリマーの調製、並びにこのコポリマーの、洗浄剤製品、清浄剤製品及びすすぎ助剤製品への添加剤としての使用を開示している。このコポリマーは、(a)少なくとも2種の異なるモノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを70～100mol%、及び(b)1種又は複数の非イオン性モノマーを0～30mol%含んでいる。スルホ基は、アミノ-C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>-アルカンスルホン酸によるアミド化によって導入される。

40

【0006】

(特許文献3)は、機械食器洗浄におけるスケール防止添加剤として、アクリル酸、メタクリル酸及びアクリル酸アルコキシレートからなる特定のコポリマーの使用を記載している。

【0007】

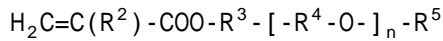
(特許文献4)は、洗浄剤製品及び清浄剤製品へのスケール防止添加剤として、30～95

50

mol%のモノエチレン性不飽和カルボン酸、3~35mol%の少なくとも1種のスルホ含有モノマー、及び2~35mol%の(メタ)アクリル酸アルコキシレートから形成されるスルホ含有コポリマーの使用を記載している。その実施例では、(メタ)アクリル酸、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート及びスルホエチルメタクリル酸ナトリウム塩から形成されるコポリマーが使用されている。さらなる実施例では、アクリル酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から形成される2成分コポリマーが使用されている。

【0008】

(特許文献5)は、リン酸カルシウム付着物の形成を防止するための食器洗浄機用洗剤へのスケール防止添加剤として、30~95mol%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、3~35mol%のスルホ含有モノマー並びに2~35mol%の下記式の非イオン性モノマー



から形成されるスルホ含有コポリマーの使用を記載している。

【0009】

(特許文献6)は、洗浄剤製品及び清浄剤製品への添加剤として、カルボキシレート含有モノマー、スルホネート含有ポリマー、及び1~5個のエチレンオキシド基を有するアリルエーテル又はアリルアルコールエトキシレートから形成されるコポリマーの使用を記載している。好ましいスルホネート含有モノマーは、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロパンスルホン酸である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0778340号明細書

【特許文献2】国際公開第05/08527号

【特許文献3】国際公開第2005/042684号

【特許文献4】独国特許第10225794号明細書

【特許文献5】国際公開第2008/132131号

【特許文献6】国際公開第2010/024468号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、リン酸塩含有又はリン酸塩不含食器洗浄機用洗剤における有利な使用特性、とりわけ機械食器洗浄分野におけるスケール防止作用及び広範な使用性の点で優れたコポリマーを提供することである。

【0012】

本発明のさらなる目的は、機械食器洗浄用のリン酸塩含有及びリン酸塩不含の、改善された洗剤配合物であって、洗浄結果の改善をもたらす配合物を提供することである。本発明のある特定の目的は、こうした配合物であって、追加のすすぎ助剤を使用することなく、筋(streak)、付着物及び水滴のない食器をもたらす、配合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

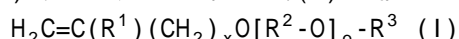
【0013】

本目的は、共重合された形態で、

a1) 少なくとも1種のモノエチレン性不飽和C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>-カルボン酸、又はその無水物もしくは塩を30~90重量%、

a2) スルホ基を含む少なくとも1種のモノマーを3~60重量%、

a3) 少なくとも1種の式(I)の非イオン性モノマー



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチルであり、R<sup>2</sup>は同一である又は異なっている直鎖又は分岐C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>-アルキレン基であり、ブロック又はランダムに配列していてもよく、R<sup>3</sup>は水素又は直鎖もしくは分岐C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基であり、xは0、1又は2であり、oは3から50の自然数である)

10

20

30

40

50

を3～60重量%、

a4) a1)、a2)及びa3)と重合可能な1種以上のさらなるエチレン性不飽和モノマーを0～30重量%

含み、

a1)、a2)、a3)及びa4)の合計が100重量%である、

コポリマーによって実現される。

【0014】

本目的はまた、洗浄剤製品及び清浄剤製品、とりわけ機械食器洗浄用のリン酸塩不含有又はリン酸塩含有洗剤配合物に、スケール防止添加剤として上記コポリマーを使用することによって実現される。

10

【0015】

リン酸塩含有及びリン酸塩不含有食器洗浄機用洗剤に、カルボン酸基、スルホ基及びポリアルキレンオキシド基を含む本発明のコポリマーを添加することによって、優れた清浄性能及びすすぎ助剤性能、並びに無機性及び有機性付着物の両方に対する優れたスケール防止を実現することができることを見出された。

【0016】

本目的は、成分として

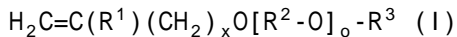
a) 少なくとも1種のコポリマーであって、共重合された形態で

a1) 少なくとも1種のモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ -カルボン酸、又はその無水物もしくは塩を30～90重量%、

20

a2) スルホ基を含むモノマーを3～60重量%、

a3) 少なくとも1種の式(1)の非イオン性モノマー



(式中、 $R^1$ は水素又はメチルであり、 $R^2$ は同一である又は異なっている直鎖又は分岐 $C_2 \sim C_6$ -アルキレン基であり、ブロック又はランダムに配列していてもよく、 $R^3$ は水素又は直鎖もしくは分岐 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基であり、 $x$ は0、1又は2であり、 $o$ は3から50の数である)

を3～60重量%、

a4) a1)、a2)及びa3)と重合可能な1種又は複数のエチレン性不飽和モノマーを0～30重量%

、

含み、

30

a1)、a2)、a3)及びa4)の合計が100重量%である、

コポリマーを1～20重量%、

b) 成分a)以外のポリカルボキシレート0～20重量%、

c) 錯化剤を0～50重量%、

d) リン酸塩を0～70重量%、

e) さらなるビルダー及びコビルダーを0～60重量%、

f) 非イオン性界面活性剤を0.1～20重量%、

g) 漂白剤並びに場合により漂白活性剤及び漂白触媒を0～30重量%、

h) 酵素を0～8重量%、

i) 陰イオン性又は両性イオン性界面活性剤、アルカリ担体、腐食防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、有機溶媒、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、溶解剤及び水等の1種以上の追加の添加剤を0～50重量%

40

含み、

成分a)からi)の合計が100重量%である、

機械食器洗浄用の洗剤配合物によって、さらに実現される。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本コポリマーは、成分a1)として、少なくとも1種のモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ -カルボン酸、又はその無水物もしくは塩を30～90重量%含む。

【0018】

50

適切な不飽和 $C_3 \sim C_8$ -カルボン酸は、特に、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸及びイタコン酸、並びにそれらの水溶性塩である。言及した不飽和 $C_3 \sim C_8$ -カルボン酸が無水物を形成することができる場合、無水物もまた、モノマーa1)として適切である(例えば、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物及びメタクリル酸無水物)。

【0019】

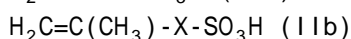
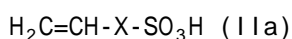
好ましいモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ -カルボン酸は、アクリル酸及びメタクリル酸、並びにそれらの水溶性塩である。水溶性塩は、とりわけ酸のナトリウム塩及びカリウム塩である。

【0020】

成分a2)として、コポリマーは、スルホ基を含む少なくとも1種のモノマーを3~60重量%含む。

【0021】

スルホ含有モノマーは、好ましくは式(IIa)及び(IIb)



(式中、Xは、 $-(CH_2)_n-$  ( $n=0 \sim 4$ )、 $-C_6H_4-$ 、 $-CH_2-O-C_6H_4-$ 、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-C(O)NH-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-C(O)NH-CH_2-$ 、 $-C(O)NH-CH_2CH_2-$ 及び $-C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ から選択することができる、場合により存在するスペーサー基である)

のものである。

【0022】

特に好ましいスルホ含有モノマーは、1-アクリルアミド-1-プロパンスルホン酸(式IIa中、 $X=-C(O)NH-CH(CH_2CH_3)-$ )、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸(式IIa中、 $X=-C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ )、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS、式IIa中、 $X=-C(O)NH-C(CH_3)_2CH_2-$ )、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(式IIb中、 $X=-C(O)NH-C(CH_3)_2CH_2-$ )、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(式IIb中、 $X=-C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ )、アリルスルホン酸(式IIa中、 $X=CH_2$ )、メタリルスルホン酸(式IIb中、 $X=CH_2$ )、アリルオキシベンゼンスルホン酸(式IIa中、 $X=-CH_2-O-C_6H_4-$ )、メタリルオキシベンゼンスルホン酸(式IIb中、 $X=-CH_2-O-C_6H_4-$ )、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸(式IIb中、 $X=CH_2$ )、スチレンスルホン酸(式IIa中、 $X=C_6H_4$ )、ビニルスルホン酸(式IIa中、Xが存在しない)、3-スルホプロピルアクリレート(式IIa中、 $X=-C(O)O-CH_2CH_2CH_2-$ )、2-スルホエチルメタクリレート(式IIb中、 $X=-C(O)O-CH_2CH_2-$ )、3-スルホプロピルメタクリレート(式IIb中、 $X=-C(O)O-CH_2CH_2CH_2-$ )、スルホメタクリルアミド(式IIb中、 $X=-C(O)NH-$ )、スルホメチルメタクリルアミド(式IIb中、 $X=-C(O)NH-CH_2-$ )、及び言及したこれらの酸の塩である。適切な塩は、一般に水溶性塩、好ましくは言及したこれらの酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩である。

【0023】

とりわけ好ましいのは、1-アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸(ALS)及びメタリルスルホン酸、並びに言及したこれらの酸の塩である。

【0024】

非常に特に好ましいスルホ含有モノマーは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)及びアリルスルホン酸、並びにそれらの水溶性塩、とりわけそれらのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩である。

【0025】

10

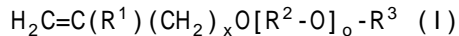
20

30

40

50

コポリマーは、成分a3)として、少なくとも1種の式(1)の非イオン性モノマー



(式中、 $R^1$ は水素又はメチルであり、 $R^2$ は同一である又は異なっている $C_2 \sim C_6$ -アルキレン基であり、直鎖又は分岐であり、ブロック又はランダムに配列していてもよく、 $R^3$ は水素又は直鎖もしくは分岐 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基であり、 $x$ は0、1、2であり、 $o$ は3から50である)

を3～60重量%含む。

【0026】

アルキレン基はまた、ブロック及びランダムに配列していてもよい。すなわち、同一のアルキレンオキシド基からなる一つ以上のブロックに配列し、二つ以上の異なるアルキレンオキシド基からなる一つ以上のブロック中でさらにランダムに配列していてもよい。これは、「ブロック又はランダムに配列している」という用語によっても包含される。

10

【0027】

好ましい非イオン性モノマーa3)は、アリルアルコール( $R^1=H$ ,  $x=1$ )系及びイソプレノール( $R^1=メチル$ ,  $x=2$ )系のものである。

【0028】

非イオン性モノマーa3)は、好ましくは平均が8～40個、より好ましくは10～30個、特に10～25個のアルキレンオキシド単位を含む。式(1)中の指数 $o$ は、アルキレンオキシド単位の平均個数に基づいている。

【0029】

20

好ましいアルキレンオキシド単位 $R^2-O$ は、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、及び1,2-ブチレンオキシドであり、特に好ましいのは、エチレンオキシド及び1,2-プロピレンオキシドである。

【0030】

特定の実施形態では、非イオン性モノマーa3)はエチレンオキシド単位だけを含む。さらなる特定の実施形態では、非イオン性モノマーa3)はエチレンオキシド単位及び1,2-プロピレンオキシド単位を含み、それらの単位はブロック又はランダムに配列することができる。

【0031】

$R^3$ は、好ましくは水素又はメチルである。

30

【0032】

コポリマーは、成分a4)として、a1)、a2)及びa3)と重合可能な、1種以上のさらなるエチレン性不飽和モノマーを0～30重量%含むことができる。

【0033】

さらなる有用なエチレン性不飽和モノマーa4)には、例えば、アクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、1-ビニルピロリドン、1-ビニルカプロラクタム、1-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、イソブテン、ジイソブテン、イソプレノール、1-オクテン等の1-アルケン、*N,N*-ジメチルアクリルアミド及びスチレンが含まれる。

40

【0034】

共重合したモノマーa1)、とりわけ共重合したアクリル酸、メタクリル酸又はこれらの酸の水溶性塩の割合は、好ましくは40～90重量%、より好ましくは45～85重量%、特に好ましくは50～85重量%である。共重合したモノマーa2)、特に共重合した2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の割合は、好ましくは4～40重量%、より好ましくは6～35重量%、特に好ましくは8～32重量%である。式(1)のモノマー単位のa3)の割合は、好ましくは4～40重量%、より好ましくは6～35重量%、特に8～32重量%である。

【0035】

モノマーa4)が本発明のコポリマー中に存在する場合、その割合は、好ましくは最大20重量%、より好ましくは最大15重量%、特に最大10重量%である。

50

## 【0036】

本発明のコポリマー-a)は、室温において、ポリアクリレート標準に対して溶離液として水を用いるゲル浸透クロマトグラフィーによって決定すると、平均分子量Mwが2000~200000g/mol、好ましくは3000~100000g/mol、より好ましくは10000~50000g/molを一般に有する。

## 【0037】

そのK値は、H.FikentscherによるCellulose-Chemie volume 13、58~64ページ及び71~74ページ(1932)に準拠してpH7において25%の1重量%水溶液中で測定すると、15~100、好ましくは20~80、より好ましくは30~50である。

## 【0038】

本発明のコポリマーは、モノマーのフリーラジカル重合によって調製することができる。公知のフリーラジカル重合方法のいずれかによって行うことが可能である。塊状重合の他に、特に溶液重合法及び乳化重合法を挙げるべきであり、溶液重合法が好ましい。

## 【0039】

この重合は、溶媒としての水の中で好ましくは実施される。しかし、この重合は、アルコール性溶媒、とりわけ、メタノール、エタノール及びイソプロパノール等のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコール、又は水とこれらの溶媒との混合物中で行うこともできる。

## 【0040】

適切な重合開始剤は、レドックス機構によって熱的に、又は光化学的(光開始剤)に分解してフリーラジカルを形成する化合物である。

## 【0041】

熱的に活性化可能な重合開始剤の中で、20~180℃、特に50~90℃の範囲の分解温度を有する開始剤が好ましい。適切な熱的開始剤の例は、ペルオキシ二硫酸塩(ペルオキシ二硫酸アンモニウム及び好ましくはペルオキシ二硫酸ナトリウム)、ペルオキシ硫酸塩、過炭酸塩及び過酸化水素等の無機ペルオキシ化合物、過酸化ジアセチル、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジアミルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス(o-トリル)ペルオキシド、スクシニルペルオキシド、tert-ブチルペルネオデカノエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルピバレート、tert-ブチルペルオクトエート、tert-ブチルペルネオデカノエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート及びジイソプロピルペルオキシジカルバメート等の有機ペルオキシ化合物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)及びアゾビス(2-アミドプロパン)二塩酸等のアゾ化合物である。

## 【0042】

これらの開始剤は、還元性化合物と組み合わせて、開始剤/調節剤システムとして使用することができる。こうした還元性化合物の例には、亜リン酸、次亜リン酸塩及びホスフィン酸塩等のリン化合物、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム及びホルムアルデヒド-スルホキシル酸ナトリウム等の硫黄化合物、及びヒドラジンが含まれる。

## 【0043】

ペルオキシ化合物、金属塩及び還元剤からなるレドックス開始剤システムも頻用される。適切なペルオキシ化合物の例は、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸塩(アンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩として)、ペルオキシ硫酸塩、及びtert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド又はジベンゾイルペルオキシド等の有機ペルオキシ化合物である。適切な金属塩は、特に硫酸鉄(II)七水和物等の鉄(II)塩である。適切な還元剤は、亜硫酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸又はそれらの混合物である。

## 【0044】

10

20

30

40

50

適切な光開始剤の例は、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジルジアルキルケトン及びそれらの誘導体である。

【0045】

熱的開始剤を使用することが好ましく、無機のペルオキシ化合物、とりわけペルオキシ二硫酸ナトリウムが好ましい。ペルオキシ化合物は、レドックス開始剤システムとして、硫黄含有還元剤、とりわけ亜硫酸水素ナトリウムと組み合わせ、特に有利に使用される。この開始剤/調節剤システムを使用する場合、末端基として $-SO_3^-Na^+$ 及び/又は $-SO_4^-Na^+$ を含むコポリマーが得られ、このコポリマーは、並外れた清浄力及びスケール防止作用で注目に値する。

【0046】

あるいは、リン含有開始剤/調節剤システム、例えば次亜リン酸塩/ホスフィン酸塩を使用することも可能である。

【0047】

光開始剤、及び開始剤/調節剤システムの量は、各場合において使用する物質と調和させるべきである。例えば、好ましいペルオキシ二硫酸塩/亜硫酸水素塩システムを使用する場合、各場合におけるモノマーa1)、a2)、a3)及び場合によりa4)を基準にして、ペルオキシ二硫酸塩を通常2~6重量%、好ましくは3~5重量%、及び亜硫酸水素塩を一般に5~30重量%、好ましくは5~10重量%使用する。

【0048】

所望の場合、重合調節剤を使用することも可能である。適切な例は、メルカプトエタノール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、チオグリコール酸及びドデシルメルカプタン等の硫黄化合物である。重合調節剤を使用する場合、その使用量は一般に、モノマーa1)、a2)、a3)及び場合によりa4)を基準にして、0.1~15重量%、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.1~2.5重量%である。

【0049】

重合温度は、一般に20~200℃、好ましくは20~150℃、より好ましくは20~120℃である。

【0050】

重合は、大気圧下で実施することができるが、好ましくは、発生する自己発生性の圧力下、密閉系で行われる。

【0051】

コポリマーは酸性状態で得ることができるが、その用途によって望まれる場合は、早ければ重合中、又は重合が終了した後に、塩基、とりわけ水酸化ナトリウム溶液を添加することによって中和することも、部分的に中和することもできる。コポリマー水溶液の好ましいpHは、3~8.5の範囲にある。

【0052】

本発明により使用されるコポリマーは、水中での溶媒重合による調製過程で得られた水溶液の形態で直接使用することができ、又は、(例えば、噴霧乾燥、噴霧造粒、流動噴霧乾燥(fluidized spray drying)、ローラー乾燥もしくは凍結乾燥によって得られる)乾燥形態で使用することができる。

【0053】

本発明の洗剤配合物は、成分a)に加えて、成分b)として、成分a)以外のポリカルボキシレートを0~20重量%含んでもよい。これらのポリカルボキシレートは、親水的に修飾されていても、又は疎水的に修飾されていてもよい。

【0054】

成分a)以外のポリカルボキシレートが存在する場合、それらは0.1~20重量%の量で一般に存在する。

【0055】

適切な例は、アクリル酸又はメタクリル酸のホモポリマー及びコポリマーのアルカリ金属塩である。マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びシトラコン酸等の

10

20

30

40

50

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸が、共重合に適している。適切なポリマーはとりわけ、好ましくは2000～40000g/molのモル質量を有するポリアクリル酸である。この群の中でも、その優れた溶解度により、2000～10000g/mol、とりわけ3000～8000g/molのモル質量を有する短鎖ポリアクリル酸が好ましいことがある。さらに、コポリマー状のポリカルボキシレート、とりわけアクリル酸とメタクリル酸とのもの、及びアクリル酸又はメタクリル酸とマレイン酸及び/又はフマル酸とのものが適切である。

【0056】

以後に挙げるように、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、及びシトラコン酸等のモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ -モノ-もしくはジカルボン酸又はそれらの無水物からなる群からの少なくとも1種のモノマーと、少なく

10

【0057】

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

【0058】

適切な親水性モノマーは、スルホネート基又はホスホネート基を有するモノマー、及びヒドロキシル官能基又はアルキレンオキシド基を有する非イオン性モノマーである。例には、アリルアルコール、イソプレノール、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(プロピレンオキシド-コ-エチレンオキシド)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート及びエトキシポリ(プロピレンオキシド-コ-エチレンオキシド)(メタ)アクリレートが含まれる。ポリアルキレングリコールは3～50個、とりわけ5～40個、特に10～30個のアルキレンオキシド単位を含む。

20

【0059】

特に好ましいスルホ含有モノマーは、1-アクリルアミド-1-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3-スルホプロピルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、スルホメタクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミド、及びそれらのナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩等の、言及したこれらの酸の塩である。

30

40

【0060】

ビニルホスホン酸及びその塩が、特に好ましいホスホネート基含有モノマーである。

【0061】

さらに、両性ポリマー及び陽イオン性ポリマーを追加的に使用することも可能である。

【0062】

本発明の洗剤配合物は、成分c)として、一つ又は複数の錯化剤を0～50重量%含んでもよい。錯化剤が存在する場合、それらは0.1～50重量%、好ましくは1～45重量%、より好ましくは1～40重量%の量で存在する。好ましい錯化剤は、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸及びメチルグリシン二酢酸、グルタミン酸-二酢酸、イミノニコハク酸、ヒドロキシイミノニコ

50

ハク酸、エチレンジアミンニコハク酸、アスパラギン酸-二酢酸、及びそれらの塩からなる群から選択される。特に好ましい錯化剤c)は、メチルグリシン二酢酸及びその塩である。

【0063】

本発明の洗剤は、成分d)として、リン酸塩を0~70重量%含むことができる。洗剤がリン酸塩を含む場合、その洗剤は一般に、リン酸塩を1~70重量%、好ましくは5~60重量%、より好ましくは20~55重量%の量で含む。

【0064】

洗浄剤製品及び清浄剤製品の産業界において、市販の多くのリン酸塩の中でも、アルカリ金属リン酸塩(三リン酸五ナトリウム又は三リン酸五カリウム(トリポリリン酸ナトリウム又はトリポリリン酸カリウム)が特に好ましい)が、最も重要である。

10

【0065】

食器洗浄用組成物に適したリン酸塩は、とりわけ、アルカリ金属リン酸塩及びポリマー状のアルカリ金属リン酸塩であり、これらは、アルカリ、中性又は酸性のナトリウム塩又はカリウム塩の形態で存在することができる。そのようなリン酸塩の例は、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸二水素二ナトリウム、トリポリリン酸五ナトリウム、いわゆるヘキサメタリン酸ナトリウム、オリゴ重合度が5~1000、好ましくは5~50を有するオリゴマー状のリン酸三ナトリウム及びその対応するカリウム塩、又はヘキサメタリン酸ナトリウムとその対応するカリウム塩との混合物、又はナトリウム塩とカリウム塩との混合物である。とりわけ好ましいのは、トリポリリン酸塩である。

20

【0066】

本発明の洗剤は、成分e)として、ビルダー及びコビルダーを0~60重量%含んでもよい。洗剤がビルダー及びコビルダーを含む場合、洗剤は一般に、それらを0.1~60重量%の量で含む。ビルダー及びコビルダーは水溶性又は非水溶性の物質であり、それらの主な役割は、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンの結合にある。

【0067】

これらは、アルカリ金属クエン酸塩、とりわけ無水クエン酸三ナトリウム又はクエン酸三ナトリウム二水和物、アルカリ金属コハク酸塩、アルカリ金属マロン酸塩、脂肪酸スルホネート、オキシジコハク酸塩、アルキル又はアルケニルジコハク酸塩、グルコン酸、オキサ二酢酸塩、カルボキシメチルオキシコハク酸塩、酒石酸モノコハク酸塩、酒石酸ジコハク酸塩、酒石酸モノ酢酸塩、酒石酸二酢酸塩、及び  $\alpha$ -ヒドロキシプロピオン酸等の低分子量カルボン酸、並びにそれらの塩とすることができる。

30

【0068】

本発明の洗剤中に存在することができるコビルダー特性を有するさらなる物質群は、ホスホン酸塩の群である。これらはとりわけ、ヒドロキسالカンホスホン酸塩又はアミノアルカンホスホン酸塩である。ヒドロキسالカンホスホン酸塩の中でも、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸塩(HEDP)がコビルダーとして特に重要である。1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸塩は、ナトリウム塩の形態で好ましくは使用され、その二ナトリウム塩は中性であり、また四ナトリウム塩はアルカリ性(pH9)である。有用なアミノアルカンホスホン酸塩には、好ましくはエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸(EDTMP)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸(DTPMP)、又はそれより高級な同族体が含まれる。それらは、中性ナトリウム塩の形態、例えば、EDTMPの六ナトリウム塩として又はDTPMPの七ナトリウム塩及び八ナトリウム塩として使用されるのが好ましい。ホスホン酸塩の群から使用されるビルダーは、好ましくはHEDPである。アミノアルカンホスホン酸塩は、さらに、際立つ重金属結合能力を有している。従って、とりわけ本組成物が漂白剤も含む場合、アミノアルカンホスホン酸塩、とりわけDTPMPを使用するか、又は言及したホスホン酸塩の混合物を使用することが好ましいことがある。

40

【0069】

ビルダーシステムにおけるさらなる物質群は、ケイ酸塩の群である。一般式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+y}\text{H}_2\text{O}$ (Mはナトリウム又は水素であり、xは1.9~22、好ましくは1.9~4であり、xの特に好

50

ましい値は2、3又は4であり、yは0~33、好ましくは0~20である)を有する層型結晶ケイ酸塩が存在してもよい。さらに、 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比が1:3.5、好ましくは1.6:3、とりわけ2:2.8であるアモルファスのケイ酸ナトリウムを使用することができる。

【0070】

さらに、炭酸塩及び炭酸水素塩が使用され、これらの中でもアルカリ金属塩、とりわけナトリウム塩が好ましい。

【0071】

本発明の洗剤配合物は、成分f)として、非イオン性界面活性剤、通常、弱発泡成形性又は低発泡成形性の非イオン性界面活性剤を0.1~20重量%含む。これらは、好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは0.25~10重量%の割合で存在する。

10

【0072】

適切な非イオン性界面活性剤は、一般式(III)の界面活性剤



(式中、 $\text{R}^{18}$ は8~22個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキル基であり、 $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{19}$ は、各々独立に、水素、又は1~10個の炭素原子もしくは水素を有する直鎖もしくは分岐アルキル基であり、 $\text{R}^{17}$ は、好ましくはメチルであり、p及びmは、各々独立に0~300である)を含む。好ましくは、 $p=1\sim100$ であり、 $m=0\sim30$ である。

【0073】

式(III)の界面活性剤は、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーのいずれか、好ましくはブロックコポリマーとすることができる。

20

【0074】

さらに、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとから形成されるジ-及びマルチブロックコポリマーを使用することが可能であり、これらのコポリマーは、例えば、Pluronic(登録商標)(BASF SE)又はTetronic(登録商標)(BASF Corporation)という名称で商業的に入手可能である。さらに、ソルビタンエステルと、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドとから形成される反応生成物を使用することが可能である。同様に、アミノオキシド又はアルキルグリコシドが適切である。適切な非イオン性界面活性剤の概要は、欧州特許出願公開第851023号明細書及び独国特許出願公開第19819187号明細書によって示されている。

30

【0075】

異なる数種の非イオン性界面活性剤の混合物が存在することも可能である。

【0076】

本発明の洗剤配合物は、成分g)として、漂白剤、場合により漂白活性剤、及び場合により漂白触媒を0~30重量%含んでもよい。洗剤配合物が漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒を含む場合、その配合物は、これらを0.1~30重量%、好ましくは1~30重量%、より好ましくは5~30重量%の総量で含む。

【0077】

漂白剤は、酸素系漂白剤及び塩素系漂白剤に分類される。使用される酸素系漂白剤には、アルカリ金属過ホウ酸塩及びその水和物、並びにアルカリ金属過炭酸塩が含まれる。この文脈における好ましい漂白剤は、一水和物もしくは四水和物の形態の過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム又は過炭酸ナトリウム水和物である。

40

【0078】

同様に、過硫酸塩及び過酸化水素が、酸素系漂白剤として使用可能である。

【0079】

典型的な酸素系漂白剤はまた、有機過酸、例えば、過安息香酸、ペルオキシ-アルファ-ナフトエ酸、ペルオキシラウリル酸、ペルオキシステアリン酸、フタルイミドペルオキシカプロン酸、1,12-ジペルオキシドデカン二酸、1,9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシソフタル酸、又は2-デシルジペルオキシブタン-1,4-二酸である。

【0080】

50

さらに、以下の酸素系漂白剤もまた、洗剤配合物における使用を見出すことができる。

【0081】

カチオン性ペルオキシ酸は、特許出願である米国特許第5,422,028号明細書、米国特許第5,294,362号明細書及び米国特許第5,292,447号明細書に記載されており、また、スルホニルペルオキシ酸は、特許出願である米国特許第5,039,447号明細書に記載されている。

【0082】

塩素系漂白剤、及び塩素系漂白剤と過酸化物漂白剤との組合せも同様に使用することができる。公知の塩素系漂白剤は、例えば1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、N-クロロスルファミド、クロラミンT、ジクロラミンT、クロラミンB、N,N'-ジクロロベンゾイル尿素、ジクロロ-p-トルエンスルホンアミド又はトリクロロエチルアミンである。好ましい塩素系漂白剤は、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸マグネシウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム又はジクロロイソシアヌル酸ナトリウムである。

10

【0083】

塩素系漂白剤は、一般に、洗剤配合物全体を基準にして、0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、より好ましくは0.3~8重量%の量で使用される。

【0084】

漂白剤の安定化剤、例えば、ホスホン酸塩、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、メタケイ酸塩、又はマグネシウム塩を、少量加えることがさらに可能である。

20

【0085】

漂白活性剤は、過加水分解条件下で、好ましくは1~10個の炭素原子、とりわけ2~4個の炭素原子を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸、及び/又は置換過安息香酸を生じる化合物である。適切な化合物は、一つ又は複数のN-又はO-アシル基、及び/又は場合により置換されたベンゾイル基を含むもの、例えば、無水物、エステル、イミド、アシル化イミダゾール又はアシル化オキシムの群からの物質を含むものである。例は、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、テトラアセチルメチレンジアミン(TAMD)、テトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、テトラアセチルヘキシレンジアミン(TAHD)、N-アシルイミド(例えばN-ノナニールスクシンイミド(NOSI))、アシル化フェノールスルホネート(例えば、n-ノナニール-又はイソノナニールオキシベンゼンスルホネート(n-又はイソ-NOBS))、ペンタ

30

【0086】

優先的に適切な漂白活性剤は、ポリアシル化アルキレンジアミン、より好ましくはTAED、N-アシルイミド、より好ましくはNOSI、アシル化フェノールスルホネート、より好ましくはn-又はイソ-NOBS、MMA及びTMAQからなる群からのものである。

【0087】

漂白活性剤は、一般に、洗剤配合物全体を基準にして、0.1~10重量%、好ましくは1~9重量%、より好ましくは1.5~8重量%の量で使用される。

40

【0088】

従来の漂白活性剤の他に、又はそれらの代わりに、漂白触媒と呼ばれるものが存在することも可能である。こうした物質は、漂白力を高める遷移金属塩又は遷移金属錯体、例えば、マンガ-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-又はモリブデン-サレン錯体又は-カルボニル錯体である。使用可能な漂白触媒はまた、窒素含有トリポッド型配位子を有するマンガ-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-、モリブデン-、チタン-、バナジウム及び銅の錯体、並びにコバルト-、鉄-、銅-及びルテニウム-アミン錯体でもある。

【0089】

本発明の洗剤配合物は、成分h)として、酵素を0~8重量%含んでもよい。洗剤配合物が

50

酵素を含む場合、その配合物は一般に、酵素を0.1~8重量%の量で含む。洗剤の性能を向上するため、又はより温和な条件下でも同質の清浄性能を確保するため、酵素を洗剤に加えることが可能である。最も頻用される酵素には、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ及びプロテアーゼが含まれる。さらに、例えば、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼも使用することが可能である。

【0090】

さらに、本発明の洗剤は、成分i)として、陰イオン性又は両性イオン性界面活性剤、アルカリ担体、腐食防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、有機溶媒、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、溶解剤及び水等の1種又は複数のさらなる添加剤を0~50重量%含むことができる。洗剤配合物がさらなる添加剤を含む場合、これらの添加剤は0.1~50重量%の量で一般に存在する。

10

【0091】

配合物は、好ましくは非イオン性界面活性剤とのブレンド中に、陰イオン性又は両性イオン性界面活性剤を含むことができる。適切な陰イオン性及び両性イオン性界面活性剤は、欧州特許出願公開第851023号明細書及び独国特許出願公開第19819187号明細書において特定されている。

【0092】

洗剤配合物のさらなる構成成分として、アルカリ担体が存在してもよい。ビルダー物質について既述の、アンモニウム又はアルカリ金属炭酸塩、アンモニウム又はアルカリ金属炭酸水素塩、及びアンモニウム又はアルカリ金属セスキ炭酸塩の他に、使用されるアルカリ担体は、アンモニウム又はアルカリ金属水酸化物、アンモニウム又はアルカリ金属ケイ酸塩、及びアンモニウム又はアルカリ金属メタケイ酸塩、並びに前述の物質の混合物とすることもできる。

20

【0093】

使用される腐食防止剤は、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ビスベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アルキルアミノトリアゾール、及び遷移金属塩又は遷移金属錯体の群からの銀の防食剤とすることができる。

【0094】

ガラス上の曇り、真珠光沢、筋及び線によって現れる、ガラスの腐食を防止するために、ガラス腐食防止剤が使用される。好ましいガラス腐食防止剤は、マグネシウム、亜鉛及びビスマスの塩及び錯体の群に由来する。

30

【0095】

消泡剤として、並びにプラスチック表面及び金属表面の保護のために、パラフィン油及びシリコン油を場合により使用することができる。消泡剤は一般に0.001~5重量%の割合で使用される。加えて、染料、例えばパテントブルー、保存剤、例えばKathon CG、香水及びそれ以外の芳香剤を、本発明の洗剤配合物に添加することができる。

【0096】

適した充填剤の例は、硫酸ナトリウムである。

【0097】

本発明の洗剤配合物は、液体又は固体の形態で、一つ以上の相で、錠剤として又は他の投入量単位の形態で、パッケージ又は非パッケージの形態で、提供することができる。

40

【実施例】

【0098】

本発明は、以下の実施例によって詳細に例示される。

【0099】

[実施例]

すべての場合において、分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって決定した。GPCは、35 において0.8ml/分の流速で、2本のカラム(Suprema Linear M)及び1本のプレカラム(Suprema precolumn)(カラムはすべて、Polymer Standard Services(Mainz、ドイツ)からのSuprema-Gelブランド(HEMA)である)を用いて行った。溶離液は、0.15M NaCl

50

及び0.01M Na<sub>3</sub>を加えた、TRISを含むpH7の緩衝水溶液であった。較正はNa-PAA標準により実施し、その全体の分子量分布曲線は、M.J.R.Cantowらの較正方法(J.Polym.Sci., A-1、5(1967)1391~1394)による、連結したSECレーザー光散乱によって決定したが、その文献中で提案されている濃度補正は行わなかった。サンプルはすべて、50%水酸化ナトリウム溶液によりpH7に調節し、この溶液の一部を、脱イオン水により固体含量1.5mg/mlとなるように希釈し、この混合物を12時間攪拌した。続いて、サンプルをろ過した。各場合において、Sartorius Minisart RC 25(0.2µm)によって、100µlを注入した。

【0100】

[比較例C1]

最初に、50重量%の亜リン酸水溶液2.36gと一緒に503.9gの脱イオン水を反応器に投入した。続いて、この混合物を窒素雰囲気下、内部温度100 に加熱した。この温度で、10.0重量%のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液58.9g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液39.2g、並びに蒸留アクリル酸10.9重量%、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(Mw=1086g/mol)11.2重量%、蒸留メタクリル酸11.9重量%、2-スルホエチルメタクリル酸ナトリウム塩4.5重量%及び脱イオン水61.5%からなる混合物394.0gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入(metered in)した。このモノマー混合物は5時間以内、ペルオキシ二硫酸ナトリウムは5.25時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは5時間以内に計量投入した。この後、さらに2時間100 で重合を続けた。その後、この混合物を室温まで冷却し、次に50重量%の水酸化ナトリウム水溶液90.0gを使用してpH7.4にした。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

【0101】

[比較例C2]

最初に、50重量%の亜リン酸水溶液2.36gと一緒に904.6gの脱イオン水を反応器に投入した。続いて、この混合物を窒素雰囲気下、内部温度100 に加熱した。この温度で、10.2重量%のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液117.8g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液78.4g、並びに蒸留アクリル酸11.4重量%、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(Mw=1086g/mol)11.8重量%、蒸留メタクリル酸12.5重量%及び脱イオン水64.3重量%からなる混合物752.8g、並びに25重量%のビニルスルホン酸ナトリウム溶液140.8gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は5時間以内、ペルオキシ二硫酸ナトリウムは5.25時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは5時間以内に計量投入した。この後、さらに2時間100 で重合を続けた。その後、この混合物を室温まで冷却し、次に50重量%水酸化ナトリウム水溶液1gを使用してpH7.2にした。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

【0102】

[実施例1]

最初に、式CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>O-(EO<sub>4.1</sub>)(EO<sub>12.3</sub>PO<sub>5.5</sub>)-Hのアリルアルコールアルコキシレート225.0gと一緒に脱イオン水225.0gを反応器に投入した。続いて、この混合物を窒素雰囲気下、内部温度90 に加熱した。この温度で、7重量%のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液107.1g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液46.9g、並びに蒸留アクリル酸30.1重量%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸22.9重量%、4-メトキシフェノール溶液0.006重量%、水酸化ナトリウム溶液4.4重量%及び脱イオン水42.6重量%からなる混合物994.8gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は3時間以内、ペルオキシ二硫酸ナトリウムは4.5時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは2.75時間以内に計量投入した。モノマー供給の終了後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液110.0gを、内部温度90 において、1.5時間以内に加えた。この後、さらに1時間90 で重合を続けた。その後、脱イオン水382.7gを加え、そうすることによってポリマー溶液を室温まで冷却した。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

【0103】

[実施例2]

最初に、式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{4.1})(\text{EO}_{12.3}\text{PO}_{5.5})-\text{H}$ のアリルアルコールアルコキシレート120.0gと一緒に脱イオン水300.0gを反応器に投入した。続いて、この混合物を窒素雰囲気下、内部温度90 に加熱した。この温度で、7重量%のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液85.7g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液45.0g、並びに蒸留アクリル酸40.9重量%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸13.8重量%、4-メトキシフェノール溶液0.003重量%、水酸化ナトリウム溶液5.3重量%及び脱イオン水40.0重量%からなる混合物880.5gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は3時間以内、ペルオキシ二硫酸ナトリウムは4.5時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは2.75時間以内に計量投入した。モノマー供給の終了後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液148.9gを、内部温度90 において、1.5時間以内に加えた。その後、さらに1時間90 で重合を続けた。その後、脱イオン水132.7gを加え、そうすることによってポリマー溶液を室温まで冷却した。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

10

【0104】

[実施例3]

最初に、式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{4.1})(\text{EO}_{12.3}\text{PO}_{5.5})-\text{H}$ のアリルアルコールアルコキシレート60.0gと一緒に脱イオン水300.0gを反応器に投入した。続いて、この混合物を窒素雰囲気下、内部温度90 に加熱した。この温度で、7重量%のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液85.7g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液75.0g、並びに蒸留アクリル酸52.4重量%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸6.6重量%、4-メトキシフェノール溶液0.002重量%、水酸化ナトリウム溶液2.5重量%及び脱イオン水38.5重量%からなる混合物915.3gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は3時間以内、ペルオキシ二硫酸ナトリウムは4.5時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは2.75時間以内に計量投入した。モノマー供給の終了後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液148.9gを、内部温度90 において、1.5時間以内に加えた。その後、さらに1時間90 で重合を続けた。その後、脱イオン水132.7gを加え、そうすることによってポリマー溶液を室温まで冷却した。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

20

【0105】

[実施例4]

最初に、式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{4.1})(\text{EO}_{12.3}\text{PO}_{5.5})-\text{H}$ のアリルアルコールアルコキシレート25.0gと一緒に脱イオン水225.0gを反応器に投入した。続いて、この混合物を窒素雰囲気下、内部温度90 に加熱した。この温度で、7重量%のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液112.0g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液103.1g、並びに蒸留アクリル酸48.3重量%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸8.1重量%、4-メトキシフェノール溶液0.002重量%、水酸化ナトリウム溶液3.1重量%及び脱イオン水40.5重量%からなる混合物931.4gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は3時間以内、ペルオキシ二硫酸ナトリウムは4.5時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは2.75時間以内に計量投入した。モノマー供給の終了後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液188.7gを、内部温度90 において、1.5時間以内に加えた。その後、さらに1時間90 で重合を続けた。その後、脱イオン水350.0gを加え、そうすることによってポリマー溶液を室温まで冷却した。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

30

40

【0106】

[実施例5]

最初に、式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{16})-\text{H}$ のアリルアルコールアルコキシレート50.0gと一緒に脱イオン水150.0gを反応器に投入した。続いて、この混合物を窒素雰囲気下、内部温度90 に加熱した。この温度で、7重量%のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液214.0g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液50.0g、並びに蒸留アクリル酸36.7重量%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸18.5重量%、4-メトキシフェノール溶液0.001重量%、水酸

50

化ナトリウム溶液7.5重量%及び脱イオン水37.7重量%からなる混合物818.7gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は3時間以内、ペルオキソ二硫酸ナトリウムは4.5時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは2.75時間以内に計量投入した。モノマー供給の終了後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液162.2gを、内部温度90において、1.5時間以内に加えた。この後、さらに1時間90で重合を続けた。その後、ポリマー溶液を室温まで冷却した。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

【0107】

[実施例6]

最初に、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{7.7}\text{PO}_{3.0})-\text{H})$ のアリルアルコールアルコキシレート50.0gと一緒に脱イオン水250.0gを反応器に投入した。続いて、混合物を窒素雰囲気下、内部温度90に加熱した。この温度で、7重量%のペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液75.0g、30.7重量%の次亜リン酸ナトリウム水溶液50.0g、並びに蒸留アクリル酸39.5重量%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸20.0重量%、4-メトキシフェノール溶液0.002重量%、水酸化ナトリウム溶液7.6重量%及び脱イオン水32.9重量%からなる混合物760.4gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は3時間以内、ペルオキソ二硫酸ナトリウムは4.5時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは2.75時間以内に計量投入した。モノマー供給の終了後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液120.0gを、内部温度90において、1.5時間以内に加えた。この後、さらに1時間90で重合を続けた。その後、脱イオン水75.0gを加えて、ポリマー溶液を室温まで冷却した。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

【0108】

[実施例7]

最初に、式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_6)(\text{EO}_{5.1}\text{PO}_{3.6})-\text{H}$ のアリルアルコールアルコキシレート50.0gと一緒に脱イオン水250.0gを反応器に投入した。続いて、混合物を窒素雰囲気下、内部温度90に加熱した。この温度で、7重量%のペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液75.0g、40重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液50.0g、並びに蒸留アクリル酸39.4重量%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸19.9重量%、4-メトキシフェノール溶液0.002重量%、水酸化ナトリウム溶液7.6重量%及び脱イオン水33.1重量%からなる混合物760.4gを、攪拌しながら、個別に並行して、同時に計量投入した。このモノマー混合物は3時間以内、ペルオキソ二硫酸ナトリウムは4.5時間以内、及び亜硫酸水素ナトリウムは2.75時間以内に計量投入した。モノマー供給の終了後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液132.0gを、内部温度90において、1.5時間以内に加えた。この後、さらに1時間90で重合を続けた。その後、脱イオン水50.0gを加えて、ポリマー溶液を室温まで冷却した。pH及びK値、分子量Mn及びMw、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

【0109】

[実施例8]

最初に、攪拌機、温度計、pH電極及びいくつかの供給装置を備えたガラス反応器に、脱イオン水30g、アリルスルホン酸ナトリウム水溶液(35重量%アリルスルホン酸ナトリウム)59g及び硫酸鉄(II)七水和物0.01gを投入し、重合開始温度20に調節した(初期投入物)。別の供給用容器中で、アクリル酸72gを脱イオン水72gと均一に混合した(溶液A)。さらに別の供給用容器中で、式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{EO}_{11.3})-\text{H}$ のイソプレノールポリエチレングリコール10.5gを、脱イオン水10.5gと均一に混合した(溶液B)。混合後、2-メルカプトエタノール0.75gを溶液Bに加えた。並行して、水45g中にヒドロキシメタンサルフィン酸ナトリウム(Bruggemann GmbHからのBruggolit SFS)5gを溶解した、第3の溶液を調製した(溶液C)。

【0110】

溶液A、B及びCの調製後、初期投入混合物に、過酸化水素(30重量%水溶液)6gを加えた。同時に、攪拌している初期投入物に、溶液A、溶液B及び溶液Cの添加を開始した。

【0111】

10

20

30

40

50

溶液Aを、60分間かけて144g/hの供給速度で加えた。

【0112】

並行して、溶液Bを同じ60分間で21.75g/hの供給速度で加えた。

【0113】

並行して、溶液Cを同じ60分間で10g/hの供給速度で加えた。続いて、溶液Cの供給速度を50g/hに上げて、10分間かけて、攪拌しながら初期投入混合物にポンプ注入した。溶液A、B及びCの添加完了後、過酸化物は反応器内で認められなかった。

【0114】

続いて、得られたポリマー溶液を、50重量%の水酸化ナトリウム溶液約2.8gによって、pH2.6に調節した。

【0115】

生じたコポリマーが、37.0%の固体含量を有する無色溶液中で得られた。このコポリマーの平均分子量は、 $M_w 18\,000\text{g/mol}$ であった。

【0116】

pH及びK値、分子量 $M_n$ 及び $M_w$ 、並びに固体含量を測定し、また、生成混合物を目視で評価した。

【0117】

ポリマーの組成を、表1に示す。

【表1】

表1

実施例	コポリマーのモノマー組成	モノマー割合 [重量%]
C1	AS/MAS/SEMA/MPEGMA(1000)	28.3 : 31.0 : 29.2 : 11.6
C2	AS/MAS/VS/MPEGMA(1000)	28.3 : 31.0 : 29.2 : 11.6
1	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4.1</sub> )(EO <sub>12.3</sub> PO <sub>5.5</sub> )-H	40 : 30 : 30
2	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4.1</sub> )(EO <sub>12.3</sub> PO <sub>5.5</sub> )-H	60 : 20 : 20
3	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4.1</sub> )(EO <sub>12.3</sub> PO <sub>5.5</sub> )-H	80 : 10 : 10
4	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4.1</sub> )(EO <sub>12.3</sub> PO <sub>5.5</sub> )-H	60 : 10 : 30
5	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>16</sub> )-H	60 : 30 : 10
6	AS/AMPS/ CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>7.7</sub> PO <sub>3.0</sub> ) -H	60 : 30 : 10
7	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>6.0</sub> )(EO <sub>5.1</sub> PO <sub>3.6</sub> )-H	60 : 30 : 10
8	AS/IPEG500/ALS	60 : 20 : 20

AS = アクリル酸

MAS = メタクリル酸

AMPS = 2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸

IPEG500 = 平均11.3のエチレンオキシド単位を有するイソプレノールポリエチレングリコール

【0118】

ポリマーの分析データを、表2に示す。

【表 2】

表2: 実施例に関する分析データ

実施例	固体含量 [%] <sup>a</sup>	K値 <sup>b</sup> (pH 7)	pH (tq)	Mw <sup>c</sup>	目視評価
C1	18.1	31.9	7.2	14800	透明、淡黄色、粘ちような溶液
C2	18.8	22.3	7.2	5930	透明、淡黄色、粘ちような溶液
1	33.2	44.2	4.5	20400	透明、無色、粘ちような溶液
2	40.4	50.9	4.5	30600	透明、無色、粘ちような溶液
3	40.2	49.8	4.5	26500	透明、無色、粘ちような溶液
4	41.1	49.7	4.5	31200	透明、無色、粘ちような溶液
5	41.6	39.5	4.5	29100	透明、無色、粘ちような溶液
6	40.9	35.2	4.5	21200	透明、無色、粘ちような溶液
7	42.6	43.3	4.5	20200	わずかに濁り、無色、粘ちような溶液
8	39.4	26.9	2.5	29700	透明、無色、粘ちような溶液

a) ISO 3251, (0.25 g, 150°C, 2h)

b) 1%脱イオン水溶液を用いたフィケンチャー法によって決定した。

c) ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定した。

## 【 0 1 1 9 】

ポリマーは、以下のリン酸塩不含配合物PF1及びPF2、並びにリン酸塩系配合物P1において試験した。試験配合物の組成を、表3(数字は重量%)に示す。

10

20

30

【表3】

表3

	PF1	PF2	P1
プロテアーゼ	1	2	2
アミラーゼ	0.2	0.5	0.5
界面活性剤	5	5	4.5
ポリマー	10	14	6.5
過炭酸ナトリウム	10.5	12.5	12.5
テトラアセチルエチレンジアミン	4	4	4
二ケイ酸ナトリウム	2	5	4
トリポリリン酸ナトリウム			40
重質ソーダ(heavy soda)	18.8	25	25
クエン酸ナトリウム二水和物	33	25	
クエン酸		5	
メチルグリシン二酢酸	15	0	
ヒドロキシエタン-(1,1-ジホスホン酸)	0.5	2	1

10

## 【0120】

以下の試験条件で観察した。

食器洗浄機:Miele G 1222 SCL

プログラム:65 (予備洗浄あり)

食器:ナイフ3本(WMF Berlin 食卓用ナイフ、一体鋳造)

Amsterdam 飲用グラス 0.2l、3個

「OCEAN BLAU」朝食用皿(メラミン)、3枚

磁器皿3枚、縁付き皿、19 CM

配置:ナイフは食事用器具の引き出し、グラスは上部バスケット、皿は下部バスケットに配置

食器洗浄機用洗剤:21g

汚れの添加:融けている汚れ負荷(ballast soil)50gを、予備洗浄後、配合物とともに計量投入する。その組成は以下を参照のこと。

すすぎ温度:65

水の硬度:21 °dH (Ca/Mg):HCO<sub>3</sub>は(3:1):1.35

すすぎサイクル:15回で、各間において1時間の休止(ドアを開けて10分、ドアを閉めて50分)

評価:15回のすすぎサイクル後に目視

## 【0121】

食器は、10(非常によい)から1(非常に不良)の指標尺度を用い、15サイクル後、暗室にて、開口板(aperture plate)背後のライトの下で評価した。1~10の指標は、汚れ(非常に多くの強い汚れ=1から汚れなし=10)、及びスケール(1=非常に高スケール、10=スケールなし)の両方について判定した。

40

## 【0122】

汚れ負荷の組成:

デンプン:0.5%馬鈴薯デンプン、2.5%グレービー

脂肪:10.2%マーガリン

タンパク質:5.1%卵黄、5.1%牛乳

その他:2.5%トマトケチャップ、2.5%からし、0.1%安息香酸、71.4%水

## 【0123】

結果:

とりわけグラス及びナイフに關すると、本発明のコポリマーは、比較例と比べて効果の

50

改善を示している。

【0124】

以下の表は、ナイフ及び飲用グラスに関するスケール形成及び汚れに対して与えた指標を掲載している。

【0125】

リン酸塩不含配合物PF1

【表4】

ポリマー	ナイフ(S+B)	グラス(S+B)	合計(最高40)
C1	12	12	24
C2	11	11	22
2	14	15	29
3	16	16	32
4	16	11	27
5	14	16	30
6	12	14	26
7	13	14	27
8	14	14	28

10

S = 汚れ

B = スケール

20

【0126】

リン酸塩含有配合物P1

【表5】

ポリマー	ナイフ(S+B)	グラス(S+B)	合計(最高40)
C1	19	12	31
C2	18	13	31
1	18	15	33
2	19	13	32

30

【0127】

本発明のポリマーを、配合物PF2でも試験した。配合物PF2についても、本発明のコポリマーは比較例ポリマーよりも優れていた。

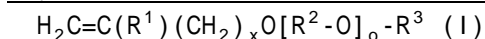
本発明は以下の発明を包含する。

(1) 共重合された形態で、

a1) 少なくとも1種のモノエチレン性不飽和C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>-カルボン酸、又はその無水物もしくは塩を30~90重量%、

a2) スルホ基を含む少なくとも1種のモノマーを3~60重量%、

a3) 少なくとも1種の式Iの非イオン性モノマー



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチルであり、R<sup>2</sup>は同一である又は異なっている直鎖又は分岐C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>-アルキレン基であり、ブロック又はランダムに配列していてもよく、R<sup>3</sup>は水素又は直鎖もしくは分岐C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基であり、xは0、1又は2であり、oは3から50の自然数である)

を3~60重量%、

a4) a1)、a2)及びa3)と重合可能な1種又は複数のさらなるエチレン性不飽和モノマーを0~30重量%

含み、

a1)、a2)、a3)及びa4)の合計が100重量%である、

40

50

コポリマー。

( 2 ) 式(1)中のoが、>5である、( 1 )に記載のコポリマー。

( 3 ) 式(1)中のxが、1である、( 1 )又は( 2 )に記載のコポリマー。

( 4 ) 式(1)中のR<sup>1</sup>が、Hである、( 3 )に記載のコポリマー。

( 5 ) 式(1)中のxが、2である、( 1 )又は( 2 )に記載のコポリマー。

( 6 ) 式(1)中のR<sup>1</sup>が、メチルである、( 5 )に記載のコポリマー。

( 7 ) 式(1)の非イオン性モノマーが、ブロック及び/又はランダムで共重合しているエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを含む、( 1 ) ~ ( 6 )のいずれかに記載のコポリマー。

( 8 ) 式(1)の非イオン性モノマーが、共重合された形態で平均8~40個のアルキレンオキシド単位を含む、( 1 ) ~ ( 7 )のいずれかに記載のコポリマー。

10

( 9 ) スルホ基を含むモノマーa2)が、アリルスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選択される、( 1 ) ~ ( 8 )のいずれかに記載のコポリマー。

( 10 ) モノマーa1)が、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩からなる群から選択される、( 1 ) ~ ( 9 )のいずれかに記載のコポリマー。

( 11 ) モノマーa1)を40~90重量%、モノマーa2)を4~40重量%、及びモノマーa3)を4~40重量%含む、( 1 ) ~ ( 10 )のいずれかに記載のコポリマー。

( 12 ) モノマーa1)を45~85重量%、モノマーa2)を6~35重量%、及びモノマーa3)を6~35重量%含む、( 11 )に記載のコポリマー。

( 13 ) 洗浄剤製品及び清浄剤製品における、スケール防止添加剤としての、( 1 ) ~ ( 12 )のいずれかに記載のコポリマーの使用。

20

( 14 ) 機械食器洗浄用のリン酸塩不含洗剤配合物又はリン酸塩含有洗剤配合物における、( 13 )に記載の使用。

( 15 ) 成分として

a) ( 1 ) ~ ( 12 )のいずれかに記載の、少なくとも1種のコポリマーを1~20重量%、

b) 成分a)以外のポリカルボキシレートを0~20重量%、

c) 錯化剤を0~50重量%、

d) リン酸塩を0~70重量%、

e) さらなるビルダー及びコビルダーを0~60重量%、

f) 非イオン性界面活性剤を0.1~20重量%、

30

g) 漂白剤並びに場合により漂白活性剤及び漂白触媒を0~30重量%、

h) 酵素を0~8重量%、

i) 陰イオン性又は両性イオン性界面活性剤、アルカリ担体、腐食防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、有機溶媒、打錠助剤、崩壊剤、増粘剤、溶解剤及び水等の1種又は複数の追加の添加剤を0~50重量%

含み、

成分a)からi)の合計が100重量%である、

機械食器洗浄用の洗剤配合物。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100111741  
弁理士 田中 夏夫
- (72)発明者 デテルイング, ユルゲン  
ドイツ連邦共和国 6 7 1 1 7 リンブルガーホフ, ロベルト - コッホ - ヴェーク 5
- (72)発明者 ウルテル, ボレッテ  
ドイツ連邦共和国 6 7 2 4 0 ボベンハイム - ロクスハイム, ニーベルンゲンシュトラッセ 2
- (72)発明者 ヴェーパー, ハイケ  
ドイツ連邦共和国 6 8 2 3 9 マンハイム, デューネンヴェーク 3
- (72)発明者 エットル, ローラント  
ドイツ連邦共和国 6 8 8 0 4 アルトルスハイム, ハンス - トーマ - ヴェーク 1 2アー
- (72)発明者 ゲート, トルベン  
ドイツ連邦共和国 8 3 2 7 8 トラウンシュタイン, トラウナーシュトラッセ 2 3アー
- (72)発明者 ハイイツ, エーヴァルト  
ドイツ連邦共和国 7 6 8 8 9 シュヴァイゲン - レヒテンバッハ, テオドール - ホイス - シュト  
ラーセ 2
- (72)発明者 バスティグカイト, トールステン  
ドイツ連邦共和国 4 2 2 7 9 ヴッパータール, ゲネブレッカー シュトラッセ 2 4 8
- (72)発明者 アイティング, トーマス  
ドイツ連邦共和国 4 0 5 8 9 デュッセルドルフ, イム ベセンタール 1 5
- (72)発明者 センドル - ミュラー, ドロタ  
スイス国 4 3 1 3 メーリン, ヴァイデンパルク 4

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 米国特許第06099755 (US, A)  
国際公開第2010/024468 (WO, A1)  
特開昭61-114797 (JP, A)  
特開2010-111792 (JP, A)  
特表2014-503007 (JP, A)  
米国特許第06207780 (US, B1)  
特開平09-255740 (JP, A)  
欧州特許出願公開第00798320 (EP, A1)  
欧州特許出願公開第00778340 (EP, A1)  
特表2007-510021 (JP, A)  
国際公開第05/042684 (WO, A1)  
特表2005-533137 (JP, A)  
特表2010-525127 (JP, A)  
国際公開第03/104372 (WO, A1)  
米国特許出願公開第2010/0065090 (US, A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 2 0 / 0 2  
C 0 8 F 2 9 0 / 0 6  
C 1 1 D 3 / 3 7  
C 1 1 D 1 / 7 2  
CAplus / REGISTRY (STN)