

【公報種別】特許公報の訂正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和3年12月15日(2021.12.15)

【特許番号】特許第6968198号(P6968198)

【登録日】令和3年10月28日(2021.10.28)

【特許公報発行日】令和3年11月17日(2021.11.17)

【年通号数】特許・実用新案公報2021-047

【出願番号】特願2019-558793(P2019-558793)

【訂正要旨】特許権者の名称及び住所の誤載により下記のとおり全文を訂正する。

【国際特許分類】

C 1 1 D 7/32 (2006.01)

C 1 1 D 17/04 (2006.01)

C 1 1 D 7/26 (2006.01)

C 1 1 D 7/18 (2006.01)

B 6 5 D 65/46 (2006.01)

D 0 6 F 35/00 (2006.01)

【F I】

C 1 1 D 7/32

C 1 1 D 17/04

C 1 1 D 7/26

C 1 1 D 7/18

B 6 5 D 65/46

D 0 6 F 35/00

Z

【記】別紙のとおり

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6968198号
(P6968198)

(45) 発行日 令和3年11月17日 (2021. 11. 17)

(24) 登録日 令和3年10月28日 (2021. 10. 28)

(51) Int. Cl. F I
C 1 1 D 7/32 (2006. 01)
C 1 1 D 17/04 (2006. 01)
C 1 1 D 7/26 (2006. 01)
C 1 1 D 7/18 (2006. 01)
B 6 5 D 65/46 (2006. 01)

F I
 C 1 1 D 7/32
 C 1 1 D 17/04
 C 1 1 D 7/26
 C 1 1 D 7/18
 B 6 5 D 65/46

請求項の数 15 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-558793 (P2019-558793)
 (86) (22) 出願日 平成30年4月16日 (2018. 4. 16)
 (65) 公表番号 特表2020-518692 (P2020-518692A)
 (43) 公表日 令和2年6月25日 (2020. 6. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/059670
 (87) 国際公開番号 W02018/197249
 (87) 国際公開日 平成30年11月1日 (2018. 11. 1)
 審査請求日 令和3年4月15日 (2021. 4. 15)
 (31) 優先権主張番号 17168459.0
 (32) 優先日 平成29年4月27日 (2017. 4. 27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルードウ
 ィッヒスハーフェン カールーボッシュ
 ストラーセ 38
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 レイノソ ガルシア, マルタ
 ドイツ、67056 ルートヴィッヒス
 ハーフェン、カールーボッシュシュトラ
 ーセ 38

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MGDA及びGLDAの塩を含有する洗剤組成物を含む容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周囲温度で液体又はゲル状の、水性媒体に溶解した少なくとも2種の錯化剤(A)を含有する洗剤組成物の単回単位用量を含む容器であって、該錯化剤(A)が、

(A1) メチルグリシン二酢酸(MGDA)の少なくとも1種のアルカリ金属塩、及び

(A2) グルタミン酸二酢酸(GLDA)の少なくとも1種のアルカリ金属塩であり、

(A1)と(A2)の質量比が1:9~9:1の範囲にあり、

ここで、該容器がポリマーから作られたものであり、該水性媒体が、錯化剤(A1)を含まないで、かつ、錯化剤(A2)を含まない液相全体に対して、少なくとも25質量%の水を含むものであり、

プロピオン酸、ギ酸、グリコール酸、乳酸、グルタミン酸塩、アラニン、及びニトリロ三酢酸(NTA)及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩から選択される不純物の総量が、錯化剤(A)に対して0.1~5質量%の範囲内であり、

錯化剤(A1)及び(A2)がアルカリで部分的に中和されたものであることを特徴とする容器。

【請求項 2】

前記容器が2つ以上の区画を包含する、請求項1に記載の容器。

【請求項 3】

(A1)が、メチルグリシン二酢酸(MGDA)の少なくとも1種のアルカリ金属塩であって、1分子当たり平均して2個より多く3個未満のカルボキシル基がアルカリで中和

されたものであり、

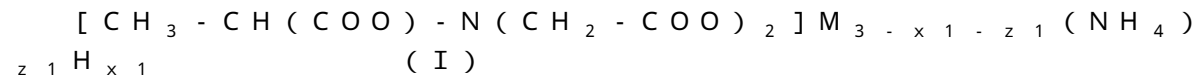
(A2)が、グルタミン酸二酢酸(GLDA)のL-及びD-鏡像体の、又は鏡像異性的に純粋なL-GLDAの、少なくとも1種のアルカリ金属塩であって、1分子当たり平均して3個より多いカルボキシル基がアルカリで中和されたものである、請求項1又は2に記載の容器。

【請求項4】

前記容器が、1つ以上の区画を有する箱の形態、又は1つ以上の区画を有する小袋の形態、又は1つ以上の区画を有するポーチの形態、又は箱とポーチの組合せの形態である、請求項1～3のいずれか一項に記載の容器。

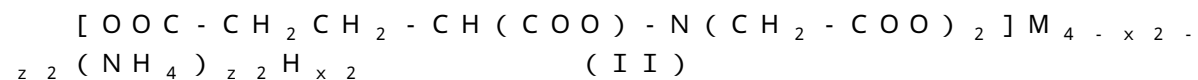
【請求項5】

MGLDAのアルカリ金属塩が、一般式(I)



の化合物から選択され、

GLDAのアルカリ金属塩が、一般式(II)



の化合物から選択されるものであり、

上記式中、Mはアルカリ金属カチオンから選択されるものであり、

x₁及びz₁はそれぞれ0.0～1.0の範囲にあり、x₁+z₁の合計はゼロより大きく1.0未満であり、

x₂及びz₂はそれぞれ0.0～1.0の範囲にあり、x₂+z₂の合計は1.0未満である、

請求項1～4のいずれか一項に記載の容器。

【請求項6】

前記アルカリ金属塩(A1)がメチルグリシン二酢酸(MGLDA)のL-及びD-鏡像体の混合物であり、該混合物が、主に、5～95%の範囲の鏡像体過剰率(ee)を有するそれぞれのL-異性体を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の容器。

【請求項7】

少なくとも2つの区画を包含し、1つの区画が水性媒体中の錯化剤(A)を含み、少なくとも1つの更なる区画が固体組成物を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の容器。

【請求項8】

前記水性媒体が、35～75質量%の範囲の錯化剤(A)を含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の容器。

【請求項9】

前記ポリマーがポリビニルアルコールである、請求項1～8のいずれか一項に記載の容器。

【請求項10】

前記容器が少なくとも2つの区画を包含し、前記洗剤が無機過酸化物をさらに含み、前記無機過酸化物が、錯化剤(A)を含有する水性媒体を含む区画内に存在しない、請求項1～9のいずれか一項に記載の容器。

【請求項11】

前記錯化剤(A)の水溶液が、8.7～11.3の範囲のpH値を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の容器。

【請求項12】

食器洗浄又は洗濯洗浄のための、請求項1～11のいずれか一項に記載の容器の使用。

【請求項13】

請求項1～11のいずれか一項に記載の容器又は容器の区画を作製する方法であって、

(a)ポリマーを用意する工程、

10

20

30

40

50

(b) 液体を含むことができるように、少なくとも1つの凹部を有するようにポリマーを成形する工程、

(c) 水性媒体に溶解した錯化剤(A1)及び(A2)を用意する工程、

(d) 工程(c)による錯化剤(A)を含有する前記水性媒体を、工程(b)により形成された凹部に入れる工程、

(e) 開いている容器又は区画をそれぞれ閉じる工程、を含むことを特徴とする方法。

【請求項14】

工程(e)を密封することにより実施する、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

工程(b)を、少なくとも1つのキャビティを有する成形ダイを用いて実施する、請求項13又は14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性媒体に溶解した少なくとも2種の錯化剤(A)を含有する、単回単位用量(single unit dose)の洗剤組成物を含む容器に関する。該錯化剤(A)は、

(A1) メチルグリシン二酢酸(MGDA)の少なくとも1種のアルカリ金属塩、及び

(A2) グルタミン酸二酢酸(GLDA)の少なくとも1種のアルカリ金属塩であり、

(A1)と(A2)の質量比が1:9~9:1の範囲にあり、

ここで、該容器はポリマーから作られており、該水性媒体は、液相全体に対して少なくとも25質量%の水を含み、

光学的に不活性な不純物の量は、錯化剤(A)に対して0.1~5質量%の範囲内であり、

錯化剤(A1)及び(A2)はアルカリで部分的に中和されたものである。

【背景技術】

【0002】

メチルグリシン二酢酸(MGDA)及びそのそれぞれのアルカリ金属塩などの錯化剤は、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} などのアルカリ土類金属イオンに対する、有用で、かつ、環境に優しい金属イオン封鎖剤である。そのような錯化剤は、トリポリリン酸ナトリウム(「STPP」)などのリン酸塩タイプの金属イオン封鎖剤に取って代わることができるものであり、そのリン酸塩タイプの金属イオン封鎖剤は環境上の理由で多くの国で現在取り替えられている。したがって、MGDA及びその関連化合物が、洗濯洗剤及び自動食器洗浄(ADW)製剤などの様々な目的、特に、いわゆる無リン酸塩洗濯洗剤及び無リン酸塩ADW製剤向けに推奨され使用されている。かかる錯化剤を輸送するには、大抵の場合、顆粒などの固体又は水溶液が用いられている。

【0003】

自動食器洗浄及び洗濯ケア(care)では、いわゆる単回単位用量が商業的に重要性を増している。単回単位用量は最終消費者にとって非常に便利である。というのは、かかる単位用量には洗浄工程及びすすぎ工程にとって適切な量の成分が含まれているからであり、また、最終消費者はその単位用量を自動食器洗浄機又は洗濯機内に簡単に入れることができるからである。WO2002/042400及びWO2011/072017を参照されたい。単位用量の具体例としては、錠剤(タブレット)、及びペレット、特にポーチ(pouches)がある。多区画を持つポーチの形態のポーチも同様に開示されている(WO2009/112994を参照)。

【0004】

しかし、特に無機過酸化物に基づく漂白剤の存在下では、時々、欠点が観察される。特に夏季の数ヶ月間といった長期間保存するときには、洗剤組成物の黄変、又は茶色がかった沈着物の形成さえも観察することがある。そのような着色は、洗剤組成物の品質が劣化したかもしれないことを示唆するおそれがあるので、商業的に魅力があるとは言えない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

この欠点を回避する方法は、数個の区画（隔室）を具備する容器内に洗剤組成物を用意することである。1つの区画に漂白剤が入っており、もう1つの区画には酵素などの酸化感受性成分が入っている。洗浄の繰り返し中に取り外される区画は、ポリマー（高分子）フィルムから作製することができる。例えば、WO 2 0 0 3 / 0 8 4 8 3 6を参照されたい。しかし、そのようなフィルムと組み合わせた水は、保管時にフィルムを損傷する可能性があるため、不利である。MGDA溶液には、周囲温度で最大40質量%までのMGDAを供することができる。それより高い濃度は実用的ではない。それよりむしろ、MGDAの沈殿と結晶化が観察される。

【 0 0 0 6 】

10

しかしながら、金属イオン封鎖剤は、洗浄周期の初期段階で洗浄液に供給することが望ましい。固体MGDAなどの金属イオン封鎖剤の場合、全ての条件下でよく機能するわけではない。WO 2 0 1 6 / 0 5 8 8 8 8には、特定の鏡像異性的に濃縮されたMGDA - 塩溶液を含むポーチのようなポリマー容器が開示されている。また、WO 2 0 1 6 / 0 5 8 8 7 2には、特定の鏡像異性的に濃縮されたGLDA - 塩溶液を含むポーチなどのポリマー容器が開示されている。

【 0 0 0 7 】

ただし、強アルカリ性MGDA及びアルカリ性GLDAのそれぞれの溶液がポリマー表面を損傷し、当該容器の貯蔵寿命を短縮する場合があることが観察されている。また、高濃度のGLDA溶液は、好ましくない程高い粘度を示す場合もある。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 WO 2 0 0 2 / 0 4 2 4 0 0

【 特許文献 2 】 WO 2 0 1 1 / 0 7 2 0 1 7

【 特許文献 3 】 WO 2 0 0 9 / 1 1 2 9 9 4

【 特許文献 4 】 WO 2 0 0 3 / 0 8 4 8 3 6

【 特許文献 5 】 WO 2 0 1 6 / 0 5 8 8 8 8

【 特許文献 6 】 WO 2 0 1 6 / 0 5 8 8 7 2

【 発明の概要 】

30

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

したがって、本発明の目的は、上記で説明した欠点を克服することができる、特に単回単位用量形態の洗剤組成物を提供することである。また、本発明の目的は、上記の欠点を克服することができる洗剤組成物の製造方法を提供することである。さらに、上記の欠点を克服できる洗剤組成物用の構成要素、及びそのような構成要素の製造方法を提供することが目的である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

その目的に応じて、冒頭で定義した単回単位用量を含む容器を見出した。該容器については、以下、（本）発明に係る容器、又は単回単位用量を含む本発明の容器、又は本発明の容器ともいうこととする。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

本発明の容器は、単位用量の形態にある。本発明の関連では、「単位用量」という用語は、洗濯機での1回の洗浄又は自動食器洗浄機での1回の食器洗浄用に設計された洗剤組成物の量を指す。単位用量は、各種の、病院、食堂、レストラン、ホテル、ユースホステル、又は商業用ランドリーなどの、ホームケア用途又は産業又は各施設用途向けに設計されているが、これらに限定されない。本発明との関連における単位用量は、ホームケア用途向けに設計することが好ましい。単位用量は、単回単位用量としても定義することもで

50

き、これら両方の用語は、本発明との関係では同義で使用する。

【0012】

単回単位用量を含む本発明の容器は、特に自動食器洗浄又は洗濯用途などの、様々な用途に適用することができる。用途に応じて、洗剤組成物は、錯化剤（A）以外に、各種の成分を含有することができ、また、所望の用途に応じて、その容器のサイズが異なる場合がある。ホームケアで使用する本発明の容器は、産業又は各種施設の用途で使用する本発明の容器よりもサイズが小さいことが好適であり、また、自動食器洗浄用途で使用する容器は、洗濯洗浄用途で使用する本発明の容器よりサイズが小さいことが好適である。

【0013】

本発明の一実施形態では、単回単位用量を含む本発明の容器は、各洗剤組成物の全ての成分が入っている単一の区画（隔室）を包含する。好適な実施形態では、本発明の容器は、2つ以上の区画、例えば2つ、3つ又は4つの区画を包含する。

10

【0014】

本発明の一実施形態では、本発明の容器は、1つ以上の区画を有する箱（ボックス）の形態、又は1つ以上の区画を有する小袋（sachet）の形態、又は1つ以上の区画を有するポーチの形態、又は箱と1つ以上のポーチの組合せの形態、特に、箱と1つのポーチの組合せの形態にある。箱とポーチとの組合せでは、例えばその両者を一緒に接着することにより、互いに結合してもよい。2つの区画を持つポーチは、二室ポーチとも呼ばれる場合がある。単一の区画を持つポーチは、一室ポーチとも呼ばれることがある。したがって、特定の実施形態では、本発明に係る容器は、二室ポーチの形態、又は箱と一室ポーチとの組合せの形態であることができる。

20

【0015】

前記容器は、機械的に可撓性であっても剛性であってもよい。機械的可撓性と機械的剛性との区別は、平均的な最終消費者が2本の指で変形可能性の程度を手動で決定することにより行うことができる。平均的な最終消費者が前記容器の形状を一次元に少なくとも5%変形することができる場合、それぞれの容器は機械的に可撓性であるとみなされ、そうでない場合は剛性であるとみなされる。

【0016】

特定の実施形態では、本発明の容器は、錠剤型（タブレット状）であって、錠剤1つ当たり少なくとも1つの空洞を有するものである。空洞ごとに少なくとも1つのポーチがあり、好ましくは、少なくとも1つのポーチが空洞内に配置され、かつ、錠剤に取り付けられている。特別な実施形態においては、錯化剤（A）の溶液を含むポーチの容積は、空洞の容積に相当し、例えば、その両者は、 $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 5\%$ の増減で同じ容積を有することができる。空洞と、錯化剤（A）の溶液を含むポーチとの両者が、形状及びサイズの点で互いに良好に対応するほど、輸送中の破損が少ないことを観察することができる。上記の錠剤は、例えばポリビニルアルコール製フィルムで包装することができる。錠剤には、界面活性剤、ビルダー、酵素、及び/又は漂白剤などのような、各種洗剤組成物の成分が含まれる。

30

【0017】

別の特定の実施形態では、本発明の容器は、箱であって、箱1つ当たり少なくとも1つの空洞を有するものである。空洞ごとに少なくとも1つのポーチがあり、好ましくは、少なくとも1つのポーチが空洞内に配置され、かつ、箱に取り付けられている。特別な実施形態において、錯化剤（A）の溶液を含むポーチの容積は、空洞の容積に相当し、例えば、その両者は $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 5\%$ の増減で同じ容積を有することができる。空洞と、錯化剤（A）の溶液を含むポーチとの両者が、形状及びサイズの点で互いに良好に対応するほど、輸送中の破損が少ないことを観察することができる。その箱には、界面活性剤、ビルダー、酵素、及び/又は漂白剤などの、各種洗剤組成物の成分を含ませる。

40

【0018】

別の特定の実施形態では、本発明の容器はポーチであって、少なくとも2つの区画、例えば2つ、3つ又は4つの区画を含むものである。それら区画の1つには、錯化剤（A）

50

の溶液が含まれている。各種洗剤組成物の残りの成分は、残りの区画の1つ以上に入っている。

【0019】

本発明の一実施形態では、本発明の容器に含まれる全ての錯化剤(A)が、溶解した形態で、まさにその特定の区画にある。本発明の別の実施形態では、上記のように、ある割合の錯化剤(A)が1つの区画に溶解した形態で含まれ、より多くの錯化剤(A)が、本発明の容器の残りの区画、又は、適用できる場合には、残りの1つの区画に含まれる。

【0020】

固体洗剤組成物は残留水分を含有することができる。残留水分とは、錯化剤(A)が溶解している水性媒体の一部の水以外の水を指す。本発明の一実施形態では、残留水分含有量は、それぞれの洗剤組成物全体に対して0.1~10質量%の範囲にある。残留水分含有量は、例えばカールフィッシャー滴定(Karl-Fischer-Titration)により、又は乾燥時の質量損失を測定することにより決定することができる。

10

【0021】

本発明との関連において、「ポーチ」という用語は、可撓性フィルムから作製された容器を指す。該容器は、食器洗い洗剤組成物の貯蔵時には、本質的に密閉されている。食器洗浄過程において、好ましくはポーチを溶解させることにより、ポーチの内容物を、ポーチ自体から取り出す。

【0022】

本発明との関連では、容器及び特にポーチは、様々な形状を有することができる。例えば、容器は、球状体、楕円、立方体、直方体の形状であっても、また、幾何学的に不規則な形状であってもよい。ポーチは、特別な具体例では、封筒の形状、枕の形状、両端が閉じている、可撓性スリーブ又は可撓性チューブの形状、球状体の形状、又は立方体の形状を有することができる。

20

【0023】

本発明の一実施形態では、本発明に係る容器、特にポーチは、0.5~7cmの範囲の直径を有する。

【0024】

本発明の一実施形態では、本発明に係る容器、特にポーチは、閉じた状態で、15~70ml、好ましくは18ml~50ml、特に20~30mlの範囲の容積を有する。本発明の容器は、ホームケア用途における自動食器洗浄に特に有用である。ホームケア用途の衣類ケアに特に有用な本発明の容器は、15~40ml、好ましくは25~30mlの範囲の容積を有することができる。

30

【0025】

本発明の一実施形態では、各区画は、0.5~50ml、好ましくは5~25mlの範囲の容量を有する。本発明の容器が2つ以上の区画を包含する実施形態では、当該複数の区画はサイズが等しいか、又は異なることができる。本発明の容器が2つ以上の区画を含む実施形態では、当該容器は大きい区画を1つ、それより小さい区画を1つ又は2つ又は3つ含むことが好ましい。

【0026】

本発明の容器は、ポリマー、好ましくは水溶性ポリマーから作製される。また、本発明に関連するポーチは、ポリマーフィルムから作製される。

40

【0027】

該ポリマーは、天然ポリマー、変性天然ポリマー、及び合成ポリマーから選択することができる。適切な天然ポリマーの具体例は、アルギン酸塩、特にアルギン酸ナトリウム、さらにキサンタン、カラガム、デキストリン、マルトデキストリン、ゼラチン、デンプン、及びペクチンがある。適切な変性天然ポリマーの具体例は、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、及びヒドロキシメチルセルロースがある。適切な合成ポリマーの具体例は、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアルキレ

50

ングリコール、好ましくはポリプロピレングリコール及びポリエチレングリコール、特に少なくとも2,000g/molの、好ましくは3,000~100,000g/molの範囲の分子量Mwを有するポリエチレングリコールであり、特にポリビニルアルコールである。

【0028】

本明細書で使用される「ポリビニルアルコール」という用語は、酢酸ビニルのフリーラジカル重合と、それに続くエステル基の全部又は大部分の加水分解（けん化）によって製造できるポリビニルアルコールのホモポリマーを含むだけではない。ポリビニルアルコールには、また、酢酸ビニルと、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、メチル（メタ）アクリレート及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（「AMP S」）から選択される、少なくとも1種のコモノマーとのフリーラジカル共重合によって得られるコポリマーも含まれる。

10

【0029】

本発明の好適な実施形態では、容器、特にポーチの製造に使用するポリビニルアルコールは、500~3,000の範囲の平均重合度（重量平均）を有する。当該ポリビニルアルコールの分子量Mwは、好ましくは6,000~250,000g/molの範囲、好ましくは最大75,000g/molまでである。その分子量は、けん化する前の、それぞれのポリ酢酸ビニル又はそれぞれのコポリマーのゲル浸透クロマトグラフィーによって決定することが好ましい。

【0030】

20

容器及び特にポーチの製造に使用するポリビニルアルコールは、¹H NMR分光法により決定してアタクチックであることが好ましい。

【0031】

容器、特にポーチの製造に使用するポリビニルアルコール類は、基本的に（CH₂-CHOH）の反復単位を有する。ポリビニルアルコールのヒドロキシル基は、大抵、1,3-位に存在するため、-CH₂-CH(OH)-CH₂-CH(OH)-の型式の構造単位を形成する。少量（1~2モル%）のジェミナル（geminal）ヒドロキシル基が存在し、-CH₂-CH(OH)-CH(OH)-CH₂-の構造単位を形成する。

【0032】

ポリビニルアルコールに代わるポリマーとして、1種以上の変性ポリビニルアルコールを使用することができ、又はこれをポリエチレングリコール又はポリビニルアルコールと組み合わせて用いることができる。具体例としては、ポリ酢酸ビニルでグラフト化し、続いてエステル基を加水分解/けん化したポリアルキレングリコールのようなグラフト共重合体がある。

30

【0033】

ポリマーは、1種以上の添加剤と共に、又は添加剤なしで、使用することもできる。適切な添加剤としては、特に、例えばアジピン酸などのC₄~C₁₀-ジカルボン酸などの可塑剤、及びエチレングリコール及びジエチレングリコールなどのグリコール類がある。

【0034】

市販のポリビニルアルコールは、それらの製造法に起因して、通常、非けん化エステル基、特にアセテート基が残っている。本発明の実施形態の容器、特にポーチの製造に使用するポリビニルアルコールは、本質的に87~89モル%の範囲のけん化度を有している。けん化度は、エステル価の決定に準拠して、例えば、DIN EN ISO 3681（2007-10）に従って決定することができる。

40

【0035】

本発明の一実施形態では、本発明の実施形態の容器、特にポーチの製造に使用するポリビニルアルコールは、55~60の範囲、好ましくは58のガラス転移温度を有する。このガラス転移温度は、例えば、DIN 53765:1994-03、又はISO 11357-2:1999-03に従って決定することができる。

【0036】

50

本発明の一実施形態では、本発明の実施形態の容器、特にポーチの製造に使用するポリビニルアルコールは、185～187の範囲の融点を有する。

【0037】

本発明の一実施形態では、本発明の実施形態の容器の製造に、特に単回単位用量を含むポーチの製造に使用するポリビニルアルコールは、グルコース、フルクトースなどの糖類、又はデンプンで部分的にアセタール化又はケタール化したものである。本発明の別の実施形態では、容器、特にポーチの製造に使用するポリビニルアルコールは、例えば、マレイン酸又はイタコン酸で部分的にエステル化したものである。

【0038】

本発明の一実施形態では、ポリビニルアルコールのフィルムは可塑剤を含有してもよい。当該ポリビニルアルコールのフィルムの剛性を低下させるために、可塑剤を使用することができる。ポリビニルアルコールの可塑剤として使用可能な適切な化合物は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、例えば平均分子量Mwが最大400g/molまでのポリエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、及びネオペンチルグリコールである。それぞれのポリビニルアルコールの最大25質量%までが可塑剤であることができる。

【0039】

本発明の一実施形態において、該ポーチはポリマーフィルムから作製する。該ポリマーは、少なくとも40の温度、例えば、40～95の範囲の温度で水溶性であるが、5～30の範囲の温度で水に不溶性である。別の実施形態においては、該ポーチは、1でも水に可溶性を示すポリマーフィルムから作られる。本発明との関連では、水溶性及び水に可溶性という用語は同義で互換的に使用する。それらは両方とも、20で水に溶解するポリマーを指す。その決定方法は以下で説明する。しかしながら、かかるポリマーは、錯化剤(A)を含有する水性媒体中に、極めて緩慢にしか溶解しないか、検出可能な程には全く溶解しない。溶解度の割合(パーセンテージ)が少なくとも90%であれば、ポリマーは水溶性とみなす。その溶解度を決定するための適切な方法を以下に開示する。

【0040】

1 以上で溶解するポリマーフィルムの具体例、特に少なくとも40で溶解するポリマーフィルムの具体例は、Syntana E. Harkes GmbH & Coから、Solublon(登録商標)の商標の下で入手可能なポリビニルアルコールフィルムである。

【0041】

本発明の一実施形態において、本発明で 사용할 ことができるポーチを作製するために使用するポリマーフィルム、好ましくは、ポリビニルアルコール系フィルムは10～100μm、好ましくは20～90μm、さらにより好ましくは25～35μmの範囲の厚さ(強さ)を有する。ポリマーフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムの強さが100μmを超えると、洗浄サイクル中にポリマーフィルムを溶解するのに時間がかかり過ぎる。ポリマーフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムの強さが10μm未満であると、フィルムが機械的応力に敏感になり過ぎる。

【0042】

本発明の一実施形態では、錯化剤(A)を含有する溶液は少なくとも1種の染料を含有する。染料の具体例には、Acid Red 1、Acid Red 52、Acid Blue 9、Acid Yellow 3、Acid Yellow 23、Acid Yellow 73、Acid Green 1、Solvent Green 7、Acid Green 25がある。他の実施形態においては、錯化剤(A)を含有する溶液は、顔料配合物、例えば、CI Pigment Yellow 101又はCI Pigment Blue 15:1の配合物をさらに含有する。

【0043】

本発明の一実施形態では、錯化剤(A)を含有する溶液は、MGDA及びGLDA以外の、少なくとも1種の錯化剤を含有する。具体例としては、クエン酸及びその各種アルカ

10

20

30

40

50

リ金属塩、並びにアミノポリカルボキシレート及びその各種アルカリ金属塩、例えば、イミノジコハク酸（「IDS」）及びIDS-Na₄がある。他の実施形態においては、錯化剤（A）を含有する溶液は、MGDA及びGLDA以外のいかなる錯化剤も含まない。

【0044】

本発明の一実施形態において、錯化剤（A）を含有する溶液は、少なくとも1種の粘度調整剤、例えば1種の増粘剤を含有する。増粘剤の具体例には、寒天、カラジーン、トラガカント、アラビアゴム、アルギン酸塩、ペクチン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン、ゼラチン、ローカストビーンガム、架橋ポリ（メタ）アクリレート、例えばメチレンビス（メタ）アクリルアミドで架橋されたポリアクリル酸、さらに、ケイ酸、粘土、例えば、モンモリロナイト、ゼオライト、さらに、デキストリン及びカゼインがあるが、これらに限定されない。

10

【0045】

本発明の好適な実施形態では、該容器、及び好ましくは、該ポーチは、過酸化化物も酵素も含有しない。当該好適な実施形態は、通常、より長い貯蔵寿命を有する。

【0046】

容器、特にポーチは無色であってもよい。他の実施形態では、容器は着色されていてもよい。また、容器上には、装飾目的又は広告目的で、写真、ロゴ、又は文章を印刷することもできる。

【0047】

本明細書で使用する水性媒体という表現は、周囲温度で液体又はゲル状（gel-type）であり、液相全体（したがって、MGDAを含まない、及びGLDAを含まない）に対して少なくとも25質量%の水を含有する媒体を指す。本発明の一実施形態では、該水性媒体は、水と混和性の、少なくとも1種の有機溶媒を含有する。この有機溶媒としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、N,N-ジエタノールアミン、N,N-ジイソプロパノールアミン、及びN-メチルN,N-ジエタノールアミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。他の実施形態では、該水性媒体は有機溶媒を含有しない。

20

【0048】

本発明で使用するアンモニウム塩という用語は、永久的又は一時的に四級化された窒素原子を持つ、少なくとも1つのカチオンを有する塩を指す。永久的に四級化された少なくとも1つの窒素原子を持つカチオンの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、及びn-C₁₀~C₂₀-アルキルトリメチルアンモニウムが挙げられる。一時的に四級化された少なくとも1つの窒素原子を持つカチオンの具体例としては、プロトン化アミン及びアンモニア、例えば、モノメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、モノエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、n-C₁₀~C₂₀アルキルジメチルアンモニウム2-ヒドロキシエチルアンモニウム、ビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、N-メチル2-ヒドロキシエチルアンモニウム、N,N-ジメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、特にNH₄⁺が挙げられる。

30

40

【0049】

肉眼で見た場合には、水溶液などの溶液は沈殿物を含有しない。本発明との関連における水溶液は、幾分かの有機溶媒を、例えば、液相全体に対して0.1~20体積%の有機溶媒を含有することができる。好適な実施形態では、水溶液は有意な量の有機溶媒は含有しない。

【0050】

液相は、その液相に溶解した1種以上の無機塩、例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属硫酸塩又はアルカリ金属ハロゲン化物、又はこれらの少なくとも2種の組合せも含むことができる。

【0051】

50

本発明の一実施形態では、錯化剤(A)を含有する当該水溶液は、8.7~11.3、好ましくは9.0~10.8の範囲のpH値を有する。そのpH値は周囲温度で決定する。

【0052】

本発明の好適な実施形態では、錯化剤(A)を含有する水溶液は、40~75質量%、好ましくは45~65質量%、より好ましくは48~60質量%の範囲の総固形分を有する。

【0053】

該錯化剤(A)は、

(A1)メチルグリシン二酢酸(MGDA)の少なくとも1種のアルカリ金属塩、及び 10

(A2)グルタミン酸二酢酸(GLDA)の少なくとも1種のアルカリ金属塩

であり、

ここで、錯化剤(A1)及び(A2)は両者ともアルカリで部分的に中和されたものである。

【0054】

アルカリという用語は、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、及びこれらの少なくとも2つの組合せのカチオンなど、同じか又は異なるアルカリ金属カチオンを指す。アルカリ金属カチオンの好適な具体例は、ナトリウム、及びカリウム、及びナトリウムとカリウムの組合せである。

【0055】

アルカリで部分的に中和されたとは、MGDA及びGLDAのカルボキシル基に関連するアンモニウムイオンではなく、アルカリ金属カチオンの等価物を指す。

【0056】

好適な実施形態では、

(A1)は、メチルグリシン二酢酸(MGDA)の、少なくとも1種のアルカリ金属塩であり、平均して2個より多く3個未満のカルボキシル基がアルカリで中和されているものである。以下、これらを錯化剤(A1)と、又は単に(A1)ともいう。また、

(A2)は、グルタミン酸二酢酸(GLDA)のL-及びD-鏡像[異性]体(エナンチオマー)の、又は鏡像異性的に純粋なL-GLDAの、少なくとも1種のアルカリ金属塩であり、平均して3個より多いカルボキシル基がアルカリで中和されているもの、好ましくは、平均して3個より多く4個未満のカルボキシル基がアルカリで中和されているものである。以下、これらをまとめて錯化剤(A2)と、又は単に(A2)ともいう。

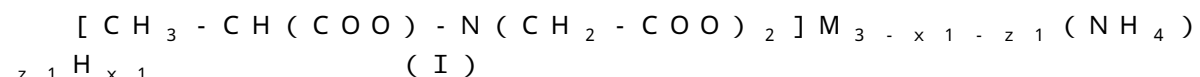
【0057】

上記の定義のカルボキシル基という用語は、1分子当たりのカルボキシル基をいう。

【0058】

錯化剤(A1)は、一般式(I)の化合物から選択する。

【0059】



【0060】

式中、

Mは、同じ又は異なる、アルカリ金属カチオン、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのカチオン、及びこれらの少なくとも2つの組合せから選択される。アルカリ金属カチオンの好適な具体例は、ナトリウム及びカリウム、及びナトリウムとカリウムの組合せである。

【0061】

式(I)の変数 x_1 は、ゼロ(0)~1.0の範囲であることができ、0.01~0.5が好適である。特に好適な実施形態では、 x_1 は0.1~0.3である。

【0062】

式(I)の変数 z_1 は、ゼロ(0)~1.0の範囲であることができ、0.0005~

10

20

30

40

50

0.5 が好適である。

【0063】

ただし、式 (I) 中の $x_1 + z_1$ の合計はゼロ (0) より大きく、例えば 0.05 ~ 0.6 である。

【0064】

$M_{3-x_1-z_1}(NH_4)_{z_1}H_{x_1}$ の例としては、 $Na_{3-x_1}H_{x_1}$ 、 $[Na_{0.7}(NH_4)_{0.3}]_{3-x_1}H_{x_1}$ 、 $[(NH_4)_{0.7}Na_{0.3}]_{3-x_1}H_{x_1}$ 、 $(K_{0.7}Na_{0.3})_{3-x_1}H_{x_1}$ 、 $(Na_{0.7}K_{0.3})_{3-x_1}H_{x_1}$ 、 $(K_{0.22}Na_{0.78})_{3-x_1}H_{x_1}$ 、 $(Na_{0.22}K_{0.78})_{3-x_1}H_{x_1}$ 、及び $K_{3-x_1}H_{x_1}$ がある。 $M_{3-x_1}(NH_4)_{z_1}H_{x_1}$ の好適な例は、 $Na_{3-x_1}H_{x_1}$ 、 $(K_{0.85}Na_{0.15})_{3-x_1}H_{x_1}$ 、及び $(Na_{0.85}K_{0.15})_{3-x_1}H_{x_1}$ から選択される。

10

【0065】

本発明の一実施形態では、錯化剤 (A1) は、ラセミ MGD A の少なくとも 1 種のアルカリ金属塩から、及び式 (I) の L - 及び D - 鏡像体の混合物のアルカリ金属塩から選択される。該混合物は、主に、5 ~ 99 %、好ましくは 5 ~ 95 %、より好ましくは 10 ~ 75 %、さらにより好ましくは 10 ~ 66 % の範囲の鏡像体過剰率 (ee) を有するそれぞれの L - 異性体を含むものである。

【0066】

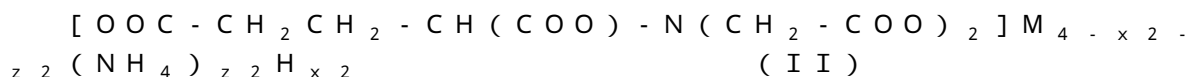
本発明の一実施形態においては、(A1) 及び (A2) のアルカリ中和度の合計は 0.80 ~ 0.98 モル % の範囲であり、好適には 0.90 ~ 0.97 % である。アルカリ中和度の合計では、アンモニウムによる中和を考慮していない。

20

【0067】

錯化剤 (A2) は、一般式 (II) の化合物から選択する。

【0068】



【0069】

式中、

M は、上記で定義したように、同じ又は異なるアルカリ金属カチオンから選択される。

30

【0070】

式 (II) の変数 x_2 は、ゼロ (0) ~ 2.0 の範囲であることができ、0.02 ~ 0.5 が好適である。特に好適な実施形態では、 x_2 は 0.1 ~ 0.3 である。

【0071】

式 (II) の変数 z_2 は、ゼロ (0) ~ 1.0 の範囲であることができ、0.0005 ~ 0.5 が好適である。

【0072】

ただし、式 (II) 中の $x_2 + z_2$ の合計は、好ましくはゼロ (0) より大きく、例えば 0.05 ~ 0.6 である。

【0073】

$M_{4-x_2-z_2}(NH_4)_{z_2}H_{x_2}$ の例としては、 $Na_{4-x_2}H_{x_2}$ 、 $[Na_{0.7}(NH_4)_{0.3}]_{4-x_2}H_{x_2}$ 、 $[(NH_4)_{0.7}Na_{0.3}]_{4-x_2}H_{x_2}$ 、 $(K_{0.7}Na_{0.3})_{4-x_2}H_{x_2}$ 、 $(Na_{0.7}K_{0.3})_{4-x_2}H_{x_2}$ 、 $(K_{0.22}Na_{0.78})_{4-x_2}H_{x_2}$ 、 $(Na_{0.22}K_{0.78})_{4-x_2}H_{x_2}$ 、及び $K_{4-x_2}H_{x_2}$ がある。 $M_{4-x_2}H_{x_2}$ の好適な例は、 $Na_{4-x_2}H_{x_2}$ 、 $(K_{0.85}Na_{0.15})_{4-x_2}H_{x_2}$ 、及び $(Na_{0.85}K_{0.15})_{4-x_2}H_{x_2}$ から選択される。

40

【0074】

本発明の好適な実施形態では、M は (A1) と (A2) で同じである。異なるアルカリ金属の組合せを使用する実施形態では、当該異なるアルカリ金属カチオンの比率は MGD

50

AとGLDAの両方で同じであることが好ましい。

【0075】

具体的には、錯化剤(A2)は、式(II)に係るL-及びD-鏡像体の混合物の少なくとも1種のアルカリ金属塩から選択される。該混合物は、ラセミ混合物を、又は、好ましくは主に、例えば5～99%、好ましくは5～95%の範囲の鏡像体過剰率(ee)を有するそれぞれのL-異性体を含有する。

【0076】

MGDA及びその塩の鏡像体過剰率の決定は、偏光の測定(旋光分析法)により、又は好ましくはクロマトグラフィーにより、例えばキラルカラムを備えた、例えば固定相としての1つ以上のシクロデキストリンを備えた、又は配位子交換(Pirkleブラシ)概念のキラル固定相を備えたHPLCにより行うことができる。好適なのは、銅(II)塩の存在下でD-ペニシラミンなどの固定化光学活性アミンを用いるHPLCによるeeの決定である。また、GLDA及びその塩の鏡像体過剰率は、偏光を測定する(旋光分析法)ことにより決定することができる。

【0077】

錯化剤(A)のアルカリ金属塩には、それぞれの錯化剤(A)の合成から生じる可能性のある1種以上の不純物が含有される。(A1)及び(A2)の場合、そのような不純物は、プロピオン酸、ギ酸、グリコール酸、乳酸、グルタミン酸塩(glutamate)、アラニン、ニトリロ三酢酸(NTA)など及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩である可能性がある。かかる不純物は通常少量で存在するが、意図的に添加される場合もある。それ以上の量は避けるべきである。この文脈における「少量」とは、合計が錯化剤(A)のアルカリ金属塩に対して0.1～5質量%、好ましくは最大2.5質量%までであることをいう。

【0078】

本発明の一実施形態では、混合物中の(A1)対(A2)又はそれらの各種の塩の質量比は、1:9～9:1、好ましくは1:3～3:1、より好ましくは2:3～3:2の範囲である。質量比は、例えば、HPLCなどのクロマトグラフィー法によって決定することができる。

【0079】

一般式(I)の2つ以上の化合物が存在する実施形態では、eeは、全てのD-異性体と比較して、それぞれの混合物に存在する全てのL-異性体の鏡像体過剰率を指す。例えば、MGDAの二ナトリウム塩と三ナトリウム塩の混合物が存在する場合には、そのeeは、D-MGDAの二ナトリウム塩と三ナトリウム塩の合計に対する、L-MGDAの二ナトリウム塩と三ナトリウム塩の合計を指す。

【0080】

本発明の一実施形態では、錯化剤(A)は、0.1～10質量%の範囲内の1種以上の光学的に不活性な不純物を含有することができる。不純物の少なくとも1種はイミノ二酢酸、ギ酸、グリコール酸、プロピオン酸、酢酸、及びそれらの各種のアルカリ金属塩又はモノ-、ジ-又はトリアンモニウム塩から選択される。本発明の一実施形態では、本発明の混合物は、0.2質量%未満、好ましくは0.01～0.1質量%のニトリロ三酢酸(NTA)を含有することができる。これらのパーセンテージは、錯化剤(A)の総量に対するものである。

【0081】

本発明の一実施形態では、錯化剤(A)は、0.1～10質量%の範囲内の1種以上の光学的に活性な不純物を含有することができる。不純物の少なくとも1種は、L-カルボキシメチルアラニン及びそのそれぞれのモノ-又はジアルカリ金属塩、L-カルボキシメチルグルタミン酸及びそのそれぞれのジ又はトリアルカリ金属塩、及び錯化剤(A)の合成中の不完全なけん化から生じる光学的に活性なモノ又はジアミドから選択される。光学的に活性な不純物の量は、錯化剤(A)の総量に対して、0.2～10質量%の範囲内であることが好ましい。光学的に活性な不純物の量は1～7質量%の範囲内であることがさ

らにより好ましい。

【0082】

本発明の一実施形態において、錯化剤(A)は、アルカリ金属又はアンモニウム以外の少量のカチオンを含有することもできる。したがって、アニオンに基づいて、少量の、例えば、全錯化剤の0.01~5モル%が、 Mg^{2+} 又は Ca^{2+} などのアルカリ土類金属カチオン、又は Fe^{2+} 又は Fe^{3+} カチオンなどの遷移金属イオンを持つことが可能である。

【0083】

本発明の一実施形態において、水性媒体は、35~75質量%、好ましくは40~70質量%、より好ましくは45~70質量%、さらにより好ましくは48~65質量%の範囲の錯化剤(A)を含有する。

10

【0084】

水性媒体とは、溶媒が本質的に水である媒体を指す。一実施形態では、そのような水性媒体では、水が唯一の溶媒である。他の実施形態では、水性媒体として、水と1種以上の水混和性溶媒との混合物が使用される。水混和性溶媒という用語は、周囲温度で水と相分離せずに混和する有機溶媒を指す。具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、イソプロパノール、及びジエチレングリコールがある。溶媒に対して、少なくとも50体積%のそれぞれの水性媒体が水であることが好ましい。

【0085】

本発明の一実施形態において、錯化剤(A)を含有する水性媒体は、アルカリ金属炭酸塩から選択される少なくとも1種の無機塩基性塩を含有する。好適な具体例には、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムがあり、例えば0.1~1.5質量%である。

20

【0086】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、ゲル状、液体状、又は本質的に固体であることができる。ゲル状の本発明の組成物は、成型したもの(moulds)として用意することができる。また、液体状の本発明の組成物は、少なくとも2つの区画を有する容器内に用意することができる。この容器は、少なくとも2つの区画を有し、1つの区画に、溶解した錯化剤(A)を含ませ、第2の区画に、錯化剤(A)以外の食器洗浄用洗剤組成物の少なくとも1つの成分、例えば、界面活性剤又は複数界面活性剤の組合せ、酵素又は複数酵素の組合せ、漂白剤、漂白触媒、又は錯化剤(A)以外のビルダーを含ませることができるが、これらに限定されない。

30

【0087】

上記の説明によれば、本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、錯化剤(A)以外の成分を含有する。錯化剤(A)以外の成分の具体例としては、界面活性剤又は複数の界面活性剤の組合せ、1種又は複数の酵素、漂白剤、漂白触媒、又は錯化剤(A)以外のビルダーがある。

【0088】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、MGDA及びGLDA以外の1種以上の錯化剤を含有することができる。MGDA及びGLDA以外の錯化剤の具体例としては、クエン酸塩、ホスホン酸誘導体、例えばヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(「HEDP」)の二ナトリウム塩、例えばクエン酸三ナトリウム、及び、STPP(トリポリリン酸ナトリウム)のようなリン酸塩がある。リン酸塩は環境問題を引き起こすという事実により、本発明の容器に含まれる洗剤組成物はリン酸塩を含まないことが好適である。「リン酸塩を含まない」とは、本発明との関連では、重量分析により決定する、リン酸塩及びポリリン酸塩の含有量が、洗剤全体に対して合計で10ppm~0.2質量%の範囲であることを意味すると理解される。

40

【0089】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、1種以上の界面活性剤、好ましくは1種以上の非イオン性界面活性剤を含有することができる。

【0090】

50

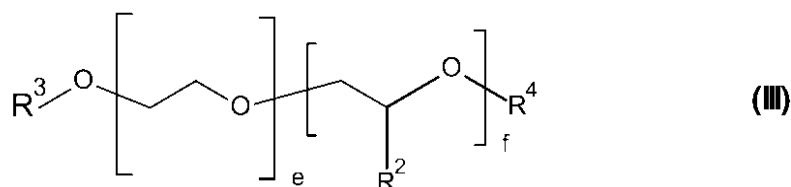
好適な非イオン性界面活性剤は、アルコキシル化アルコール、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのジ及びマルチブロックコポリマー、ソルピタンとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドの反応生成物、アルキルポリグリコシド (APG)、ヒドロキシアリキル混合エーテル及びアミンオキシドである。

【0091】

アルコキシル化アルコール及びアルコキシル化脂肪アルコールの好適な例は、例えば、一般式 (III) の化合物である。

【0092】

【化1】



10

【0093】

式中、各記号は次のように定義する。

【0094】

R^2 は、同一又は異なり、水素及び直鎖 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキルから選択され、好ましくは、いずれの場合にも、同一で、エチルであり、特に好ましくは水素又はメチルであり

20

、
 R^3 は、分枝状又は直鎖の $C_8 \sim C_{22}$ - アルキルから、例えば、 $n-C_8H_{17}$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$ 又は $n-C_{18}H_{37}$ から選択され、

R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 sec -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、 sec -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、 n -デシル又はイソデシルから選択される。

【0095】

30

変数 e 及び f はゼロ (0) ~ 300 の範囲にあり、 e と f の合計は少なくとも 1 で、好ましくは 3 ~ 50 の範囲にある。 e は 1 ~ 100 の範囲にあり、 f は 0 ~ 30 の範囲にあることが好ましい。

【0096】

一実施形態において、一般式 (III) の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーであることができ、ブロックコポリマーが好ましい。

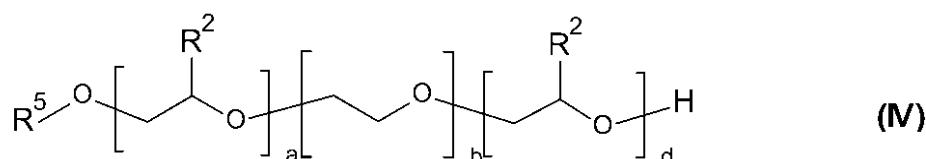
【0097】

アルコキシル化アルコールの他の好適な例は、例えば、一般式 (IV) の化合物である。

【0098】

40

【化2】



【0099】

式中、各記号は次のように定義する。

【0100】

R^2 は、同一又は異なり、水素及び直鎖 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキルから選択され、好ましく

50

くは、いずれの場合にも、同一で、エチルであり、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^5 は、分枝状又は直鎖の $C_6 \sim C_{20}$ - アルキル、特に、 $n - C_8H_{17}$ 、 $n - C_{10}H_{21}$ 、 $n - C_{12}H_{25}$ 、 $n - C_{13}H_{27}$ 、 $n - C_{15}H_{31}$ 、 $n - C_{14}H_{29}$ 、 $n - C_{16}H_{33}$ 、 $n - C_{18}H_{37}$ から選択され、

a は、ゼロ (0) ~ 10、好ましくは 1 ~ 6 の範囲の数である、

b は、1 ~ 80、好ましくは 4 ~ 20 の範囲の数である、

d は、ゼロ (0) ~ 50、好ましくは 4 ~ 25 の範囲の数である。

【0101】

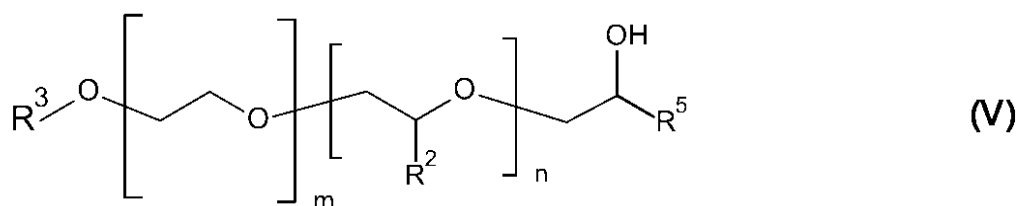
a + b + d の合計は、好ましくは 5 ~ 100 の範囲、さらにより好ましくは 9 ~ 50 の範囲である。 10

【0102】

ヒドロキシアルキル混合エーテルの好適な例は、一般式 (V) の化合物である。

【0103】

【化3】



20

【0104】

式中、各記号は次のように定義する。

【0105】

R^2 は、同一又は異なり、水素及び直鎖 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキルから選択され、好ましくは、いずれの場合にも、同一で、エチルであり、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^3 は、分枝状又は直鎖の $C_8 \sim C_{22}$ - アルキル、例えば、イソ - $C_{11}H_{23}$ 、イソ - $C_{13}H_{27}$ 、 $n - C_8H_{17}$ 、 $n - C_{10}H_{21}$ 、 $n - C_{12}H_{25}$ 、 $n - C_{14}H_{29}$ 、 $n - C_{16}H_{33}$ 又は $n - C_{18}H_{37}$ から選択され、 30

R^4 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、メチル、エチル、 n - プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、イソブチル、 sec - ブチル、 $tert$ - ブチル、 n - ペンチル、イソペンチル、 sec - ペンチル、ネオペンチル、1, 2 - ジメチルプロピル、イソアミル、 n - ヘキシル、イソヘキシル、 sec - ヘキシル、 n - ヘプチル、 n - オクチル、2 - エチルヘキシル、 n - ノニル、 n - デシル、イソデシル、 n - ドデシル、 n - テトラデシル、 n - ヘキサデシル、及び n - オクタデシルから選択される。

【0106】

変数 m 及び n はゼロ (0) ~ 300 の範囲にあり、ここで、 n 及び m の合計は少なくとも 1 であり、好ましくは 5 ~ 50 の範囲にある。 m は 1 ~ 100 の範囲であり、 n は 0 ~ 30 の範囲であることが好ましい。 40

【0107】

一般式 (IV) 及び (V) の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーであることができ、ブロックコポリマーが好ましい。

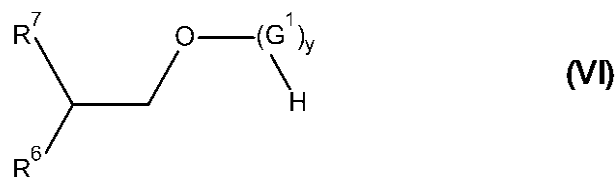
【0108】

更なる適切な非イオン性界面活性剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドから構成されるジ - 及びマルチブロックコポリマーから選択される。更なる適切な非イオン性界面活性剤は、エトキシ化又はプロポキシ化ソルビタンエステルから選択される。また、アミンオキシド又はアルキルポリグリコシド、特に直鎖 $C_4 \sim C_{16}$ - アルキルポリグリコシド及び分枝状 $C_8 \sim C_{14}$ - アルキルポリグリコシド、例えば一般平均式 (VI) 50

）の化合物が同様に適している。

【 0 1 0 9 】

【 化 4 】



【 0 1 1 0 】

10

式中、

R^6 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、特にエチル、 n - プロピル又はイソプロピルであり、

R^7 は $-(\text{CH}_2)_2 - \text{R}^6$ であり、

G^1 は、4 ~ 6 個の炭素原子を持つ単糖類、特にグルコース及びキシロースから選択され、

y は 1 . 1 ~ 4 の範囲であり、 y は平均数である。

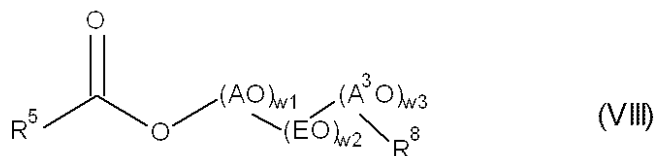
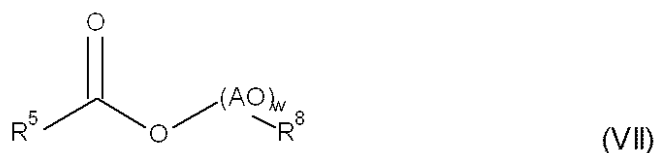
【 0 1 1 1 】

非イオン性界面活性剤の更なる例は、一般式 (V I I) 及び (V I I I) の化合物である。

【 0 1 1 2 】

20

【 化 5 】



30

【 0 1 1 3 】

AO は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから選択され、

EO は、エチレンオキシド、 $\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O}$ であり、

R^8 は、分枝状又は直鎖の $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ - アルキルから選択され、 R^5 は上記で定義したとおりである。

【 0 1 1 4 】

A^3O は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから選択され

40

w は、15 ~ 70、好ましくは30 ~ 50の範囲の数であり、

w_1 及び w_3 は、1 ~ 5の範囲の数であり、

w_2 は、13 ~ 35の範囲の数である。

【 0 1 1 5 】

適切な更なる非イオン性界面活性剤については、その概要が EP - A 0 8 5 1 0 2 3 及び DE - A 1 9 8 1 9 1 8 7 に記載されている。

【 0 1 1 6 】

また、2 種以上の様々な非イオン性界面活性剤の混合物も存在させることが可能である

50

【 0 1 1 7 】

存在する可能性のある他の界面活性剤は、両性（双性イオン）界面活性剤及び陰イオン界面活性剤及びそれらの混合物から選択される。

【 0 1 1 8 】

両性界面活性剤の例は、使用条件下で同じ分子内に正電荷と負電荷を持つものである。両性界面活性剤の好適な例は、いわゆるベタイン界面活性剤である。ベタイン界面活性剤の多くの例は、1分子当たり1つの四級化窒素原子と1つのカルボン酸基を持っている。両性界面活性剤の特に好適な例は、コカミドプロピルベタイン（ラウラミドプロピルベタイン）である。

【 0 1 1 9 】

アミンオキシド界面活性剤の例は、一般式（IX）の化合物である。

【 0 1 2 0 】



【 0 1 2 1 】

式中、 R^9 、 R^{10} 、及び R^{11} は、脂肪族、脂環式又は $C_2 \sim C_4$ -アルキレン $C_{10} \sim C_{20}$ -アルキルアミド部分から互いに独立して選択される。 R^9 は $C_8 \sim C_{20}$ -アルキル又は $C_2 \sim C_4$ -アルキレン $C_{10} \sim C_{20}$ -アルキルアミドから選択され、 R^{10} 及び R^{11} は両方ともメチルであることが好ましい。

【 0 1 2 2 】

特に好適な例は、ラウラミン（lauramine）オキシドとも呼ばれることがあるラウリルジメチルアミノオキシドである。さらに特に好適な例としては、コカミドプロピルアミンオキシドとも呼ばれることがあるコカミジル（cocamidyl）プロピルジメチルアミノオキシドがある。

【 0 1 2 3 】

適切な陰イオン界面活性剤の例は、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキル硫酸塩の、 $C_8 \sim C_{18}$ -脂肪アルコールポリエーテル硫酸塩の、エトキシ化 $C_4 \sim C_{12}$ -アルキルフェノール（エトキシ化：エチレンオキシド1～50モル/モル）の硫酸半エステルの、 $C_{12} \sim C_{18}$ スルホ脂肪酸アルキルエステル、例えば $C_{12} \sim C_{18}$ スルホ脂肪酸メチルエステルの、さらに $C_{12} \sim C_{18}$ -アルキルスルホン酸の、及び $C_{10} \sim C_{18}$ -アルキルアリールスルホン酸の、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩である。上記化合物のアルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩が好ましい。

【 0 1 2 4 】

適切な陰イオン界面活性剤の更なる例は、石鹼であり、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、エーテルカルボキシレート、及びアルキルエーテルリン酸塩、のナトリウム又はカリウム塩である。

【 0 1 2 5 】

本発明の一実施形態において、本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤及びアミンオキシド界面活性剤から選択される、少なくとも1種の界面活性剤を0.1～60質量%含有することができる。

【 0 1 2 6 】

好適な実施形態では、本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、陰イオン界面活性剤を含有しない。

【 0 1 2 7 】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、ブリーチ（bleach）とも呼ばれる少なくとも1種の漂白剤を含有することができる。漂白剤は、塩素系ブリーチ及び過酸化物系ブリーチから選択することができ、過酸化物系ブリーチは無機過酸化物系ブリーチ及び有機過酸化物系ブリーチから選択することができる。好適なものは、無機過酸化物系ブリーチであって、アルカリ金属過炭酸塩、アルカリ金属過ホウ酸塩及びアルカリ金属過硫酸塩から選択される。

【 0 1 2 8 】

10

20

30

40

50

有機過酸化物系ブリーチの具体例には、有機過カルボン酸、特に有機過カルボン酸がある。

【 0 1 2 9 】

本発明の固体洗剤組成物では、アルカリ金属過炭酸塩、特に過炭酸ナトリウムはコーティングした形態で使用する事が好ましい。そのようなコーティングは有機的又は無機的な性質のものである。具体例としては、グリセロール、硫酸ナトリウム、ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、及びそれらの少なくとも2つの組合せ、例えば、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの組合せがある。

【 0 1 3 0 】

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

【 0 1 3 1 】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、例えば、塩素含有ブリーチを3 ~ 10質量%の範囲で含むことができる。

【 0 1 3 2 】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、1種以上のブリーチ触媒を含むことができる。ブリーチ触媒としては、ブリーチ - 促進性の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などから選択することができる。窒素含有三脚型配位子を持つ、マンガ錯体、鉄錯体、コバルト錯体、ルテニウム錯体、モリブデン錯体、チタン錯体、バナジウム錯体、及び銅錯体、並びに、コバルト - 、鉄 - 、銅 - 、及びルテニウム - アミン錯体もブリーチ触媒として使用することができる。

【 0 1 3 3 】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、1種以上のブリーチ活性化剤、例えば、N - メチルモルホリニウム - アセトニトリル塩（「MMA塩」）、トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩、例えばN - ノナノイルスクシンイミドなどのN - アシルイミド、1, 5 - ジアセチル - 2, 2 - ジオキソヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン（「DADHT」）又はニトリルクワット（トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩）を含むことができる。

【 0 1 3 4 】

適切なブリーチ活性化剤の更なる例には、テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）及びテトラアセチルヘキシレンジアミンがある。

【 0 1 3 5 】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、1種以上の腐食防止剤を含むことができる。これは、この場合、金属の腐食を抑制する化合物を包含するものと理解されるべきである。適切な腐食防止剤の具体例には、トリアゾール、特にベンゾトリアゾール、ビスベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アルキルアミノトリアゾール、また、フェノール誘導体、例えば、ヒドロキノン、ピロカテコール、ヒドロキシヒドロキノン、没食子酸、フロログルシノール又はピロガロールがある。

【 0 1 3 6 】

本発明の一実施形態では、本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、合計で0.1 ~ 1.5質量%の範囲の腐食防止剤を含む。

【 0 1 3 7 】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、有機及び無機ビルダーから選択される1種以上のビルダーを含むことができる。好適な無機ビルダーの具体例としては、硫酸ナトリウム又は炭酸ナトリウム又はケイ酸塩、特に、二ケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸ナトリウム、ゼオライト、層状ケイ酸塩、特に、式 $-Na_2Si_2O_5$ 、 $-Na_2Si_2O_5$ 、及び $-Na_2Si_2O_5$ のもの、また、脂肪酸スルホン酸塩、 $-$ ヒドロキシプロピオ

10

20

30

40

50

ン酸、マロン酸アルカリ金属塩、脂肪酸スルホン酸塩、アルキル及びアルケニルジコハク酸塩、酒石酸ジアセテート、酒石酸モノアセテート、酸化澱粉、及びポリマービルダー、例えばポリカルボキシレート及びポリアスパラギン酸がある。

【0138】

有機ビルダーの具体例は、特にポリマーとコポリマーである。本発明の一実施形態では、有機ビルダーは、ポリカルボキシレート、例えば(メタ)アクリル酸ホモポリマー又は(メタ)アクリル酸コポリマーのアルカリ金属塩から選択される。

【0139】

適切なモノマーは、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸などのモノエチレン性不飽和ジカルボン酸である。適切なポリマーは、特にポリアク
10
リル酸であり、これは、 $2000 \sim 40000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $2000 \sim 10000 \text{ g/mol}$ 、特に $3000 \sim 8000 \text{ g/mol}$ の範囲の平均分子量 M_w を有することが好ましい。また、同じ範囲の分子量を有する、共重合ポリカルボキシレートも、特にアクリル酸とメタクリル酸との、及びアクリル酸又はメタクリル酸とマレイン酸及び/又はフマル酸との共重合ポリカルボキシレートも適切である。

【0140】

また、モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ -モノ-又は $C_4 \sim C_{10}$ -ジカルボン酸又はその無水物、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸からなる群からの少なくとも1種のモノマーと、以下に
20
列挙する少なくとも1種の親水性又は疎水性モノマーとのコポリマーを使用することも可能である。

【0141】

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類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} -
2
オレフィン、 $C_{20} \sim C_{24}$ -オレフィン類の混合物及び1分子当たり平均で12~100個の炭素原子を有するポリイソブテンである。

【0142】

適切な親水性モノマーは、スルホネート又はホスホネート基を有するモノマー及びまた、
30
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。具体例として、アリルアルコール、イソプレノール、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(プロピレンオキシド-co-エチレンオキシド)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、及びエトキシポリ(プロピレンオキシド-co-エチレンオキシド)(メタ)アクリレートを挙げることができる。ここで、ポリアル
40
キレングリコールは、1分子当たり3~50個、特に5~40個、特に10~30個のアルキレンオキシド単位を含むことができる。

【0143】

特に好適なスルホン酸基含有モノマーは、ここでは、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
50
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、ナトリウム、カリウ

ム又はアンモニウム塩などの、前記酸類の塩類である。

【0144】

特に好適なホスホネート基含有モノマーはビニルホスホン酸及びその塩である。

【0145】

ビルダーの更なる例には、カルボキシメチルイヌリンがある。

【0146】

さらに、両性ポリマーもビルダーとして使用することができる。

【0147】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、例えば、合計で10～70質量%の範囲、好ましくは最大50質量%までのビルダーを含むことができる。本発明との関連では、MGDAもGLDAもビルダーとしてはカウントしない。

10

【0148】

本発明の一実施形態では、本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、1種以上のコビルダーを含むことができる。

【0149】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、例えば、シリコン油及びパラフィン油から選択される、1種以上の消泡剤を含むことができる。本発明の一実施形態では、本発明の容器組成物に含まれる洗剤組成物は、合計で0.05～0.5質量%の範囲の消泡剤を含む。

【0150】

20

本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、1種以上の酵素を含むことができる。酵素の具体例は、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼである。

【0151】

本発明の一実施形態では、本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、例えば、最大5質量%の酵素を、好ましくは0.1～3質量%で、含むことができる。該酵素は、例えば、少なくとも1種の $C_1 \sim C_3$ -カルボン酸又は $C_4 \sim C_{10}$ -ジカルボン酸のナトリウム塩で安定化することができる。好適なのは、ギ酸塩、酢酸塩、アジピン酸塩、及びコハク酸塩である。

【0152】

30

本発明の一実施形態では、本発明の容器に含まれる洗剤組成物は、少なくとも1種の亜鉛塩を含む。亜鉛塩としては、水溶性亜鉛塩及び水不溶性亜鉛塩から選択することができる。これに関して、本発明の文脈内で、水不溶性は、25の蒸留水に、0.1g/l以下の溶解度しか示さない、水不溶性の亜鉛塩を指すのに使用する。したがって、水に対して、それより高い溶解度を有する亜鉛塩は、本発明の文脈内では、水溶性亜鉛塩と呼ぶ。

【0153】

本発明の一実施形態では、亜鉛塩は、安息香酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、乳酸亜鉛、ギ酸亜鉛、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Zn(CH_3SO_3)_2$ 及び没食子酸亜鉛から、好ましくは、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Zn(CH_3SO_3)_2$ 及び没食子酸亜鉛から選択される。

40

【0154】

本発明の別の実施形態において、亜鉛塩は、 ZnO 、 $ZnO \cdot aq$ 、 $Zn(OH)_2$ 及び $ZnCO_3$ から選択される。好ましいのは $ZnO \cdot aq$ である。

【0155】

本発明の一実施形態では、亜鉛塩は、10nm～100μmの範囲の平均粒子径（重量平均）を有する酸化亜鉛から選択される。

【0156】

亜鉛塩中のカチオンは、錯体化した形態で、例えばアンモニア配位子又は水配位子と錯体を形成した形態で存在することができ、特に水和物の形態で存在することができる。表

50

記法を単純化するために、本発明の文脈内で、配位子が水配位子である場合、配位子は一般に省略する。

【 0 1 5 7 】

本発明の容器に含まれる洗剤組成物には多くの利点がある。該洗剤組成物は、自動食器洗浄用途で優れた洗浄特性を示す。また、良好な貯蔵挙動及び貯蔵寿命挙動を示し、着色する傾向、及び特に黄変する傾向が低い。

【 0 1 5 8 】

本発明の別の態様は、食器洗浄又は洗濯洗浄のための本発明の容器の使用に関する。食器洗浄及び洗濯洗浄という場合、ホームケア用途を、又は産業用途及び施設用途を指すことがあるが、ホームケア用途が好適である。特に好適なのは、ホームケア用途における自動食器洗浄である。

【 0 1 5 9 】

本発明の別の態様は、単回単位用量を含む本発明の容器を作製するための方法に関し、該方法は本発明の方法とも呼ぶ。本発明の別の態様は、本発明に係る容器の区画を作製するための方法に関し、以下、本発明の方法とも呼ぶ。本発明の方法は複数工程を含み、これらの工程は、以下、工程 (a) ~ 工程 (e) とも言う。これらの工程は、以下のように要約することができる。

【 0 1 6 0 】

- (a) ポリマーを用意する工程、
 - (b) 液体を収容できるように少なくとも 1 つの凹部を有するように、ポリマーを成形する工程、
 - (c) 水性媒体に溶解した、少なくとも 2 種の錯化剤 (A) を用意する工程であって、該錯化剤が、少なくとも 1 種の錯化剤 (A 1) 及び少なくとも 1 種の錯化剤 (A 2) であり、
 - (A 1) と (A 2) の質量比が 1 : 9 ~ 9 : 1 の範囲であり、(A 1) と (A 2) の両方がアルカリで部分的に中和されたものである、工程、
 - (d) 工程 (c) による錯化剤 (A) を含有する該水性媒体を、工程 (b) により形成された凹部に入れる工程、
 - (e) 開いている容器又は区画をそれぞれ閉じる工程
- である。

【 0 1 6 1 】

好適な実施形態では、容器はポリマーフィルムから作られたポーチである。そのポリマーはポリビニルアルコールであることが好ましい。工程 (a) ~ (e) については、以下で詳細に説明する。

【 0 1 6 2 】

工程 (a) は、ポリマー、好ましくはポリマーフィルム、さらにより好ましくはポリビニルアルコールのフィルムを用意する工程を指す。

【 0 1 6 3 】

容器又はそのそれぞれの区画がポーチとは異なる実施形態では、当該ポリマーは、フィルムと比較して、異なる厚さ、好ましくはより大きい厚さを有することができる。ポリマーは顆粒 (granules) の形態であることができ、工程 (b) - ポリマーを成形する工程 - は、例えば射出成形によって実施することができる。

【 0 1 6 4 】

本発明の好適な実施形態では、本発明の組成物のためのポーチを作製するために使用するポリマーフィルム、好ましくはポリビニルアルコールフィルムは、10 ~ 100 μm 、好ましくは20 ~ 90 μm 、さらにより好ましくは25 ~ 40 μm の範囲の厚さ(強さ)を有する。ポリマーフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムの強さが100 μm を超えると、洗浄サイクル中にポリマーフィルムを溶解するのに時間がかかり過ぎる。ポリマーフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムの強さが10 μm 未満であると、フィルムが機械的応力に敏感になり過ぎる。

【 0 1 6 5 】

工程 (b) では、ポリマー、好ましくは、ポリマーフィルムが、液体を入れることができるような、少なくとも 1 つの凹部を持つような形状に成形する。その具体例としては、熱成形プロセスであって、特に、それぞれのポリマーの融点より 5 ~ 2 0 低い温度で行うプロセスが挙げられる。

【 0 1 6 6 】

該容器がポーチである実施形態では、成形作業は、ホースを成形し、そのホースをより短い断片に切断し、それぞれ片側を閉じて、小袋 (sachets) を成形するような成形によって実施することができる。

【 0 1 6 7 】

本発明の方法の特別な実施形態では、工程 (b) は、少なくとも 1 つのキャビティ (型穴) 、好ましくは複数のキャビティを有する成形ダイを用いて実施する。当該キャビティは、開口部 (穴) を有することができ、該開口部を通して減圧 (「真空」) を適用することができる。かかる特別な実施形態では、ダイ上にポリマーフィルムを載置する。次に、そのポリマーを加熱装置で加熱する。同時に、例えばキャビティ / 複数のキャビティの開口部を通して真空を適用することにより、フィルム化したポリマーの成形を行う。

【 0 1 6 8 】

真空を適用することに加えて、空気又は不活性ガスをポリマーフィルムに吹き付けて、ポリマーフィルムをダイと密接に接触させることが可能である。

【 0 1 6 9 】

工程 (c) では、水性媒体に溶解した少なくとも 2 種の錯化剤 (A) を準備する。このような錯化剤 (A) 溶液の調製方法については以下に説明する。

【 0 1 7 0 】

各々の化合物 (A 1) 及び (A 2) 又は各種の鏡像体を、例えば水溶液として混合することも可能ではあるが、D - M G D A 及び D - G L D A の合成が面倒であるため、このような方法は好適ではない。部分的に中和した、L - アラニンとアルカリ金属 L - グルタミン酸塩、特に L - グルタミン酸ナトリウム水和物との混合物の水溶液から開始して、二重ストレッカー (double Strecker) 合成のように、その混合物をシアン化水素酸とホルムアルデヒドと反応させ、次いで、M G D A に関して部分的なラセミ化が起こり、かつ、G L D A に関して部分的なラセミ化が起こる条件下で、ニトリル基をけん化することが好適である。

【 0 1 7 1 】

部分的に中和した L - アラニンと L - グルタミン酸との水溶液の調製は、L - アラニンと L - グルタミン酸の各水溶液を混合するか、又は、固体の L - アラニンと L - グルタミン酸を混合してその混合物を水に又はアルカリ金属水酸化物水溶液に溶解することにより、又は、固体の L - アラニンと L - モノナトリウムグルタミン酸塩水和物を混合しその混合物を水又はアルカリ金属水酸化物水溶液に溶解することにより行う。

【 0 1 7 2 】

続いて、上記水溶液をホルムアルデヒド及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物で処理することにより、工程 (c 1) で、二重ストレッカー合成を実施する。二重ストレッカー合成は、アルカリ金属シアン化物、又はシアン化水素酸とアルカリ金属シアン化物との混合物、又は好ましくはシアン化水素酸及びホルムアルデヒドを当該水溶液に添加することにより実施することができる。あるいは、こうする代わりに、前記アミノ酸及び / 又はそれらのそれぞれの塩の水溶液を、最初にホルムアルデヒドで処理し、対応するシッフ塩基を得、続いてシアン化水素酸を添加する。このようにホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物又は好ましくはシアン化水素酸を添加するときは、1 つ以上の部分に分けて行うことができる。ホルムアルデヒドは、気体、ホルマリン溶液、又はパラホルムアルデヒドとして添加することができる。好適なのは、3 0 ~ 3 5 質量 % 水溶液としてホルムアルデヒドを添加することである。

【 0 1 7 3 】

本発明のある特定の実施形態では、工程(c 1)は、5 ~ 80、好ましくは10 ~ 50の範囲の温度で実施する。

【0174】

本発明の一実施形態では、工程(c 1)は上記範囲内の一定温度で実施される。別の実施形態では、温度プロファイルを使用して、例えば15で反応を開始し、次いで25で反応混合物を攪拌することによって工程(c 1)を実施する。

【0175】

本発明の一実施形態では、工程(c 1)を高圧、例えば1.01 ~ 6バールで実施する。別の実施形態では、常圧(1バール)で工程(c 1)を実施する。

【0176】

本発明の一実施形態では、工程(c 1)は一定のpH値で実施するが、pH値を一定に保つために塩基又は酸を添加する。しかしながら、好ましくは、工程(c 1)中のpH値は低下することであり、塩基も、任意にHCN以外の酸も添加しない。当該実施形態では、工程(c 1)の終了時には、pH値は2 ~ 4.5まで低下した可能性がある。

【0177】

本発明の一実施形態では、工程(c 1)は、アミン基のモル数に基づいて1.9 ~ 2.5当量、好ましくは1.9 ~ 2.3、より好ましくは1.9 ~ 2.1のHCNを添加することにより実施する。

【0178】

本発明の一実施形態では、工程(c 1)は、アミン基のモル数に基づいて1.9 ~ 2.5当量、好ましくは1.9 ~ 2.3、より好ましくは1.9 ~ 2.1のホルムアルデヒドを加えることにより実施する。

【0179】

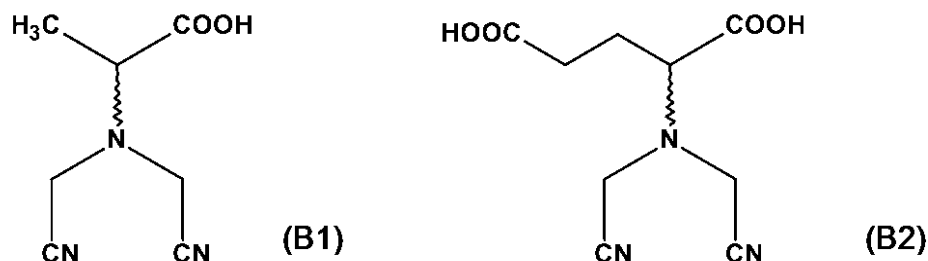
工程(c 1)は、シアン化水素酸の取扱いを可能にするようなタイプの反応容器で実施することができる。有用なのは、例えば、フラスコ、攪拌タンク反応器、及び2つ以上の攪拌タンク反応器のカスケードである。

【0180】

工程(c 1)から、下記の式(B 1)及び式(B 2)の2つのジニトリルのL-及び/又はD-鏡像体と対応するアルカリ金属塩(簡単に、それぞれ、ジニトリル(B 1)及び(B 2)、又はジニトリル(B 1)及び(B 2)のアルカリ金属塩とも呼ぶ)の水溶液が得られる。

【0181】

【化6】



【0182】

工程(c 2)の好適な実施形態では、種々の温度で、工程(c 1)から生じるジニトリルを加水分解し、好ましくは2つの工程(c 2.1)及び(c 2.2)でけん化する。別の好適な実施形態では、工程(c 1)のジニトリルのCOOH基及びニトリル基のモル合計当たり、化学量論量の水酸化物、又は0.8 ~ 0.98モル量、好ましくは0.9 ~ 0.97モル量の水酸化物を使用する。

【0183】

種々の温度とは、工程(c 2)との関連では、工程(c 2.1)の平均温度が工程(c 2.2)の平均温度とは異なることを意味する。好ましくは、工程(c 2.1)は、工程

(c 2 . 2) よりも低い温度で実施する。さらにより好ましくは、工程(c 2 . 2)は、工程(c 2 . 1)の平均温度より少なくとも80 K高い平均温度で実施する。工程(c 2)の関連における水酸化物とは、アルカリ金属水酸化物、好ましくは水酸化カリウム、又は水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとの組合せを、さらにより好ましくは水酸化ナトリウムを指す。

【0184】

工程(c 2 . 1)は、工程(c 1)から得られた溶液をアルカリ金属水酸化物の水溶液に加えるか、又は工程(c 1)から得られた溶液にアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えることにより開始することができる。別の実施形態では、工程(c 1)から得られた溶液及びアルカリ金属水酸化物の水溶液を同時に容器に加える。

10

【0185】

工程(c 2)で加える水酸化物の化学量論量を計算する場合には、ジニトリル(B 1)及び(B 2)の合計理論量からCOOH基とニトリル基の合計を計算し、ジニトリル形成前の、及び、任意で工程(c 1)前の、アミノ酸の少なくとも部分的中和から既に存在するアルカリの量を差し引く。

【0186】

工程(c 2 . 1)は、10 ~ 80、好ましくは30 ~ 65の範囲の温度で実施することができる。工程(c 2 . 1)との関連では、「温度」は平均温度を指す。

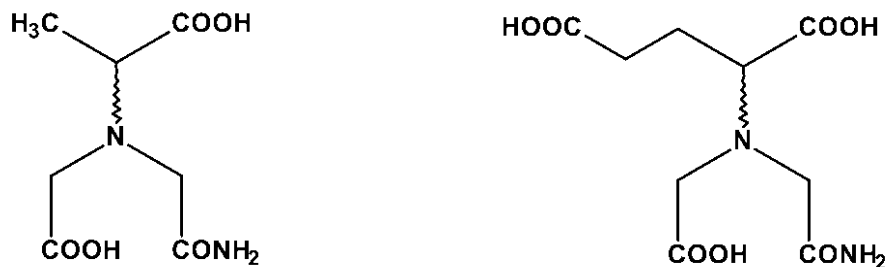
【0187】

工程(c 2 . 1)の結果、それぞれのジアミド及びそれらの各種のアルカリ金属塩の水溶液が得られる。Mはアルカリ金属である。該溶液は、また、対応するモノアミド及び/又はそのモノ-、ジ-、又はトリ-アルカリ金属塩を含有することもある。

20

【0188】

【化7】



30

【0189】

工程(c 2 . 2)は、90 ~ 195、好ましくは160 ~ 195の範囲の温度で実施することができる。工程(c 2 . 2)との関連では、「温度」は平均温度を指す。

【0190】

本発明の一実施形態では、工程(c 2 . 2)の平均滞留時間は15 ~ 360分の範囲である。

【0191】

好適な実施形態では、190 ~ 195などの、工程(c 2 . 2)の温度間隔のより高い範囲と15 ~ 25分などの、短い滞留時間とを併用するか、又は、90 ~ 110などの、工程(c 2 . 2)の温度間隔のより低い範囲と200 ~ 360分などのより長い滞留時間とを併用するか、又は、185などの中間温度と20 ~ 45分などの中間滞留時間とを併用する。

40

【0192】

工程(c 2 . 2)は、工程(c 2 . 1)と同じ反応器で、又は、連続プロセスの場合には、別の反応器で実施することができる。

【0193】

化学量論より少ない水酸化物の使用の程度に応じて、上記各アミドのアルカリ塩の不純物が、少量又は多量、錯化剤(A)の溶液に存在する可能性がある。

50

【0194】

理想的な栓流反応器などのような、工程(c2.2)が実施される反応器の型式に応じて、平均滞留時間を滞留時間に置き換えることができる。

【0195】

本発明の一実施形態では、工程(c2.1)は連続攪拌タンク反応器で実施し、工程(c2.2)は第2の連続攪拌タンク反応器で実施する。好適な実施形態では、工程(c2.1)は連続攪拌タンク反応器、又は少なくとも2つの連続攪拌タンク反応器で構成のカスケードで実施し、工程(c2.2)は管型反応器のような栓流反応器で実施する。

【0196】

本発明の一実施形態では、工程(c2.1)は、高圧、例えば1.05～6バールで実施する。別の実施形態では、常圧で工程(c2.1)を実施する。

10

【0197】

特に、工程(c2.2)を栓流反応器で実施する実施形態では、工程(c2.2)は、1.5～40バール、好ましくは少なくとも20バールなどの高圧で実施することができる。高圧は、ポンプを用いて、又は自動圧力上昇によって達成することができる。

【0198】

工程(c2.1)と(c2.2)の圧力条件は、工程(c2.2)を工程(c2.1)よりも高い圧力で実施するように組み合わせることが好ましい。

【0199】

工程(c2.2)中に、部分的なラセミ化が生じる。理論に縛られることを望まないが、ラセミ化は上記のL-ジアミドの、又はL-MGDA、それぞれのL-GLDAの段階で起こる可能性がある。

20

【0200】

本発明の一実施形態では、錯化剤(A1)及び(A2)の製造は、上記で開示した工程(c1)及び(c2)以外の工程も含むことができる。かかる追加の工程は、例えば、活性炭を用いる、又はH₂O₂などの過酸化物を用いる、又はUV照射による、又は前述の少なくとも2つの組合せによる、例えば、1つ以上の脱色工程であることができる。

【0201】

少なくとも1種の錯化剤(A1)及び少なくとも1種の錯化剤(A2)を含有し、錯化剤(A1)と錯化剤(A2)の質量比が1:9～9:1の範囲にある水溶液が得られる。

30

【0202】

上記の合成の後、そのようにして得た、これら錯化剤(A)の溶液を、例えば、1つ以上の精製工程を実施することにより後処理することができる。適切な精製工程は、アンモニアストリッピング、木炭による処理、及び過酸化物による漂白である。

【0203】

錯化剤(A)の溶液が得られる。錯化剤(A)を適用すべき濃度に応じて、その合成の後に、水を除去する1つ以上の濃縮工程、例えば蒸発を行うことができる。

【0204】

本発明の方法の工程(d)では、こうにして得られた錯化剤(A)を含有する水性媒体を、次いで工程(b)で得られた凹部に入れる。工程(d)は、圧力を加えるか、単に重力を利用して実施することができる。圧力を加えることが好適である。複数のキャビティを備えたダイを使用する実施形態では、錯化剤(A)を含有する水性媒体を複数の凹部に同時に入れることが好適である。

40

【0205】

一実施形態では、各凹部は完全に充填する。他の実施形態では、凹部は、部分的にのみ、例えば50～90容量%だけ充填する。なお、後者の実施形態が、次に続く工程(e)で水性媒体がこぼれるのを防ぐためには好適である。

【0206】

本発明の方法の工程(e)では、充填したがまだ開いている容器を閉じる。かかる閉じる工程は、例えばヒートシールなどの密封処理(シーリング)により行うことが好適であ

50

る。他の実施形態は、開いている容器に封鎖装置を、例えばポリマーフィルム、好ましくは水溶性ポリマー製のフィルムを接着するものである。

【0207】

ポーチの密封処理又はヒートシーリングを達成するために、別のポリマーフィルムを用意し、錯化剤(A)を含有する水性媒体を含む成形したフィルムを包含するダイ上にその用意したフィルムを載置することが好適である。

【0208】

ポリマーフィルムの小袋(sachets)を形成し、錯化剤(A)を含有する水性媒体で、その小袋を少なくとも部分的に充填する他の実施形態では、小袋の上部縁に、例えば加熱した金属装置を介して単純に熱を加えることにより、その小袋を閉じることができる。また、他の実施形態では、ポリマーフィルムから作った容器は、密封用物質の化学反応を行うことにより閉じることができる。該化学反応は、真空を印加することにより促進することができる場合がある。

10

【0209】

他の実施形態では、工程(b)、(d)及び(e)を、錯化剤(A)を含有する水性媒体を含む封筒形状のポーチを生成する垂直型成形-充填-密封(form-fill-seal)ルートとして実施する。

【実施例】

【0210】

本発明について、実施例によってさらに説明する。

20

【0211】

Chirex 3126 カラム; (D) - ペニシラミン、5 μ m、250 \times 4.6 mm を使用する HPLC を用いて、ee 値を決定した。移動相(溶離液)は 0.5 mM の CuSO₄ 水溶液であった。試料注入: 10 μ l、流量: 1.3 ml / 分であった。検出は 254 nm の UV 光で行った。温度: 20 であった。実行時間は 25 分であった。ee 値は、L - 及び D - MGD A ピークの面積%の差を L - 及び D - MGD A ピークの面積%の合計で割ったものとして決定した。試料の調製: 10 ml のメスフラスコに 50 mg の試験材料を入れ、溶離液でマークまで満たし均質化した。

【0212】

ポリマーの水に対する溶解度は以下のように決定する。すなわち、予め質量を測定した 400 ml ビーカーに、各ポリマー 50 g \pm 0.1 g と、蒸留水 245 ml \pm 1 ml を入れる。こうにして得た混合物を、磁気攪拌により、周囲温度で 30 分間、毎分 600 回転で攪拌する。このようにして得た溶液を、最大孔径 20 μ m の、フィルター付き定性焼結ガラスフィルターで濾過する。その濾液から水を蒸発により除去する。残渣が水溶性部分に対応する。真空中で 50 の温度で乾燥した後、%溶解度を決定することができる。

30

【0213】

I. MGD A と GLD A の混合物の合成

L - アラニンと L - グルタミン酸塩の部分的に中和した溶液の準備

攪拌反応器中で、L - アラニン 400.9 g (4.46 mol)、水中 50% 溶液としての水酸化ナトリウム 234.0 g (2.93 mol) 及び水 832.2 g を 70 で混合した。次に、L - グルタミン酸ナトリウム一水和物 665.2 g (3.55 mol) を加えた。その混合物が完全に透明になるまで、60 ~ 70 で攪拌した。

40

【0214】

(c1 - 1) ストレッカー反応(ニトリル合成)

上記の供給溶液をストレッカー合成に使用した。この合成は 3 つの攪拌タンク反応器のカスケードで実施した。

【0215】

部分的に中和した供給溶液、30% 水溶液としてのホルムアルデヒド、及び HCN (全量の 80%) を 23 ~ 25 で攪拌反応器に加えた。第 2 の攪拌反応器に、追加の HCN (全量の 20%) を 20 で加えた。第 3 の攪拌反応器で、20 で、反応が終了した。

50

【0216】

定常状態条件下で得られた反応混合物を低温けん化用の供給材料として使用した。

【0217】

(c2.1-1) 低温けん化：

低温けん化は、2つの攪拌タンク反応器と管状反応器のカスケードで実施した。温度は全ての反応器で約55とした。

【0218】

第1の攪拌反応器には、供給溶液と、50%水溶液としてのNaOHを加えた。反応を完了させるために、その混合物を第2の攪拌タンク反応器及び管型反応器でさらに反応させた。

【0219】

定常状態条件下で得られた溶液を高温けん化の供給材料として使用した。

【0220】

(c2.2-1) 高温けん化：

高温けん化は、180、24バールで30分間の保持時間で、管型栓流反応器内で実施した。定常状態条件下で得られた溶液を、97で、970mbarのタンク反応器内で攪拌した。次に、その溶液について、100で900mbarのワイプフィルム(wiped film) 蒸発器でストリップングを行い、さらにアンモニアを蒸発させた。次に、全錯化剤(A)の濃度を(鉄結合能に基づいて)約40質量%に調整した。

【0221】

供給材料のモル比は次のとおりであった。すなわち、

L-アラニン：0.56

L-グルタミン酸ナトリウム一水和物：0.44

部分的中和に使用した水酸化ナトリウム：0.36

ホルムアルデヒド：1.97

HCN：1.98

NaOH(部分的中和と低温けん化で添加したNaOHの合計)：2.80

【0222】

【表1】

表1：要約

実施例	NaOH 当量	T(ニトリル 合成) [°C]	保持時間(高温けん 化)[分]	MGDA-Na ₃ [質量 %]	GLDA-Na ₄ [質量 %]	ee(MGDA)[%ee]	ギ酸Na [質量 %]	pH値
I	2.80	23~ 25	30	20.3	19.1	39	0.5	10.6

【0223】

NaOHの当量は、供給溶液に由来するNaOHと低温けん化中に添加するNaOHとの合計を指す。ギ酸ナトリウムの質量%は、錯化剤全体(A)に対するものである。

【0224】

溶液の濃度は、鉄結合能を測定することにより決定される、錯化剤(A)の含有量が53質量%になるまで、70で水を蒸発させることにより上昇させた。

【0225】

II. 本発明のポーチの製造

MonoSol社から市販されているポリビニルアルコールフィルムを使用した。

【0226】

けん化度88モル%、厚さ38μmのポリビニルアルコールフィルムをそれぞれ12.5cmの長方形断片に切断した。各長方形断片を適宜に折り畳むことにより、封筒状のポーチを作製した。各縁部をヒートシールすることにより結合した。実施例Iで得た錯化剤

10

20

30

40

50

(A)の53質量%溶液10mlを、ピペットを用いて封筒状ポーチに入れた。そのポーチをヒートシールにより再び閉じた。周囲温度で10日間保管した後であっても、ポーチの劣化も、内容物の不利益な変化も観察することができなかった。

【0227】

III. 洗剤組成物の製造

表2による例示的な洗剤組成物を、乾燥状態で各々の成分を混合することにより調製する。

【0228】

【表2】

表2：自動食器洗浄用洗剤組成物の例

量は全てg/試料で表示する	ADW. 1	ADW. 2	ADW. 3
プロテアーゼ	2.5	2.5	2.5
アミラーゼ	1	1	1
$n-C_{18}H_{37}-O(CH_2CH_2O)_9H$	5	5	5
ポリアクリル酸Mw4,000 g/mol (完全に中和した、 ナトリウム塩として)	10	10	10
過炭酸ナトリウム	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
$Na_2Si_2O_5$	2	2	2
Na_2CO_3	19.5	19.5	19.5
クエン酸ナトリウム二水和物	15	22.5	30
HEDP	0.5	0.5	0.5

【0229】

錠剤を上記のいずれかの混合物、質量：18gで形成することができ、(II)のポーチを各錠剤の上に1つずつ載置することができる。錠剤は、(ポーチと一緒に)、ポリビニルアルコール(ケン化度：88モル%、厚さ：35μm)のフィルム内に詰める。こうして得たものは、自動食器洗浄機の単位用量として使用することができ、優れた食器洗浄結果をもたらす。また、その使用も便利である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 F 35/00 (2006.01) D 0 6 F 35/00 Z

- (72)発明者 モルムル, フェレナ
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8
(72)発明者 シュミット, トマス
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8
(72)発明者 マンニング, ジェレミー ティー
アメリカ合衆国、4 8 1 9 2 ミシガン州、ワイアンドット、ビドル アヴェニュー 1 6 0 9

審査官 山本 悦司

- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 6 / 0 8 5 6 7 0 (WO, A 1)
国際公開第2 0 1 7 / 0 1 9 2 7 1 (WO, A 1)
国際公開第2 0 1 6 / 0 8 5 7 1 4 (WO, A 1)
国際公開第2 0 1 6 / 0 8 3 2 5 3 (WO, A 1)
国際公開第2 0 1 6 / 1 4 2 2 2 8 (WO, A 1)
国際公開第2 0 1 6 / 0 5 8 8 7 2 (WO, A 1)
国際公開第2 0 1 6 / 0 5 8 8 8 8 (WO, A 1)
特表2 0 1 6 - 5 3 4 1 3 8 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 1 D 1 / 0 0 - 1 9 / 0 0
B 6 5 D 6 5 / 4 6
D 0 6 F 3 5 / 0 0