

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5606319号
(P5606319)

(45) 発行日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)

(24) 登録日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(51) Int. Cl.	F I
C 1 1 D 3/37 (2006. 01)	C 1 1 D 3/37
C 1 1 D 3/26 (2006. 01)	C 1 1 D 3/26
C 1 1 D 3/395 (2006. 01)	C 1 1 D 3/395
C 1 1 D 3/386 (2006. 01)	C 1 1 D 3/386

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-528415 (P2010-528415)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年10月10日 (2008. 10. 10)		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2011-500878 (P2011-500878A)		ア
(43) 公表日	平成23年1月6日 (2011. 1. 6)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/063646		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	W02009/050123		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年4月23日 (2009. 4. 23)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成23年10月7日 (2011. 10. 7)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	07118356.0	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成19年10月12日 (2007. 10. 12)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】疎水性に変性されたポリカルボン酸塩及び親水性に変性されたポリカルボン酸塩とからの混合物を含有する食器洗浄調製物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

機械的食器洗浄のためのリン酸塩不含の洗浄調製物であって、成分として：

a) 下記 a 1) の疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 I と下記 a 2) の親水性に変性されたポリカルボン酸塩 II とからの混合物 1 ~ 20 質量%

a 1) 下記 a 1 1) ~ a 1 3) からの疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 I 5 ~ 95 質量%

a 1 1) マレイン酸、無水マレイン酸及びアクリル酸から成る群からの少なくとも1つのモノマー 20 ~ 80 モル%、

a 1 2) イソブテン、ジイソブテン及びスチレンから成る群から選択された少なくとも1つのモノマー 0 ~ 80 モル%

及び

a 1 3) 1 - ドデセン、1 - オクタデセン、C₂₂ - α - オレフィン、C₂₀ ~ C₂₄ - α - オレフィンと平均して12 ~ 100 個のC原子を有するポリイソブテンとからの混合物から成る群から選択された少なくとも1つの更なるモノマー 0 ~ 20 モル%、

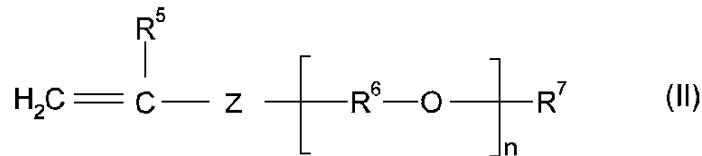
a 2) 下記 a 2 1) ~ a 2 3) からの親水性に変性されたポリカルボン酸塩 II 5 ~ 95 質量%

a 2 1) アクリル酸及び/又は前記アクリル酸の水溶性塩 55 ~ 90 モル%、

a 2 2) 更なる酸性モノマー及び/又はその水溶性塩 5 ~ 40 モル%、

a 2 3) 一般式 (I I)

【化 1】



[式中、可変部は次の意味を有する：

R⁵は、水素又はメチル、

Zは、-C(O)O-、

R⁶は、同じ又は異なる非分枝鎖状又は分枝鎖状のC₂-C₄-アルキレン基、

R⁷は、非分枝鎖状又は分枝鎖状のC₁~C₆-アルキル、

nは、3~50]の少なくとも1つの非イオン性モノマー 1~15モル%

その際、a1)とa2)とからの合計は100質量%であり、

b) 錯化剤 0~50質量%、

c) 非イオン性界面活性剤 0.1~20質量%、

d) 漂白剤 0.1~30質量%、

e) 更なるビルダー 0~60質量%、

f) 酵素 0~8質量%、

g) 1つ以上の更なる添加剤 0~50質量%、

その際、成分a)~g)の合計は100質量%である、

を含有する、機械的食器洗浄のためのリン酸塩不含の洗浄調製物。

【請求項 2】

成分d)として、漂白剤のほかに、さらに漂白活性化剤を含有する、請求項1記載のリン酸塩不含の洗浄調製物。

【請求項 3】

添加剤g)が、アニオン性又は両性イオン性の界面活性剤、漂白触媒、アルカリキャリア、腐蝕防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、有機溶剤及び水から成る群から選択されていることを特徴とする、請求項1又は2記載のリン酸塩不含の洗浄調製物。

【請求項 4】

親水性に変性されたポリカルボン酸塩ⅠⅠが、pH10でCa²⁺>2000mg/Lのカルシウム濃度で親水性に変性されたポリマー250mg/Lを含有する溶液の曇り点に相当する、カルシウム非感受性を有することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載のリン酸塩不含の洗浄調製物。

【請求項 5】

錯化剤b)が、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸及びメチルグリシンジ酢酸、グルタミン酸ジ酢酸、イミノジコハク酸、ヒドロキシイミノジコハク酸、エチレンジアミンジコハク酸、アスパラギン酸ジ酢酸並びにそれらの塩から成る群から選択されていることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載のリン酸塩不含の洗浄調製物。

【請求項 6】

機械的食器洗浄のための洗浄調製物中でのコビルダーとしての、

a1) 下記a11)~a13)からの疎水性に変性されたポリカルボン酸塩Ⅰ 5~95質量%

a11) モノエチレン性不飽和C₃~C₁₀-モノカルボン酸又はジカルボン酸又はそれらの無水物から成る群からの少なくとも1つのモノマー 20~80モル%、

a12) 一般式(Ⅰ)

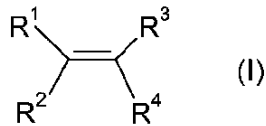
10

20

30

40

【化 2】



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに無関係に、 H 、 CH_3 又は C_2H_5 を意味し、 R^4 は、1～6個の炭素原子を有する線状、分枝鎖状又は環状の基又は6～12個の炭素原子を有する芳香族基を意味する]の少なくとも1つのモノマー 0～80モル%及び

a 1 3) 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及び平均して12～100個の炭素原子を有する反応性ポリイソブテンから成る群から選択された、少なくとも1つの更なるモノマー 0～80モル%、

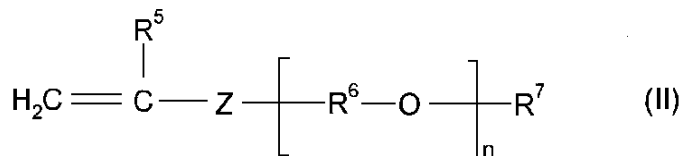
a 2) 下記 a 2 1) ～ a 2 3) からの親水性に変性されたポリカルボン酸塩 I I 5～95質量%

a 2 1) アクリル酸及び/又は前記アクリル酸の水溶性塩 50～99モル%、

a 2 2) 更なる酸性モノマー及び/又はその水溶性塩 0～50モル%、

a 2 3) 一般式 (I I)

【化 3】



[式中、可変部は次の意味を有する：

R^5 は、水素又はメチル、

Z は、 $-C(O)O-$ 又は $-CH_2O-$ 、

R^6 は、同じ又は異なる非分枝鎖状又は分枝鎖状の C_2-C_4 -アルキレン基、

R^7 は、非分枝鎖状又は分枝鎖状の C_1-C_6 -アルキル、

n は、3～50]の少なくとも1つの非イオン性モノマー 0.1～20モル%

その際、a 1) と a 2) とからの合計は100質量%である、
からの疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 I と親水性に変性されたポリカルボン酸塩 I とからの混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、機械的食器洗浄のための洗浄調製物に関する。

【0002】

機械的食器洗浄の場合、被洗浄物は、残留物不含に洗浄された状態で欠点のない光沢表面を伴って生じる。その際、被洗浄物からは残飯が取り除かれていなければならない、且つ分離された汚れ成分は、それらが再び食器表面に付着しないように分散又は乳化されなければならない。更に、石灰又はその他の無機塩及び有機塩の存在に基づき水滴が乾く際に生じるか又は汚れ成分又は無機塩の付着によって洗浄プロセスの間に既に沈殿する、白みがかった水斑又は曇り(Belaege)も出現するべきではない。

【0003】

殊に最新の機械的食器洗浄剤、多機能性洗浄剤(例えば3イン1洗浄剤)では、洗浄、水洗及び軟水化の機能が唯一の洗浄剤調製物中で一つにされているので、消費者にとって塩(0°～21°の水硬度の場合)のみならずリンス剤の補充も余計なものとなる。

【0004】

これらの食器用洗剤中では、頻繁に曇り防止のためにポリマーが使用される。これはリ

10

20

30

40

50

ン酸塩含有洗浄剤中で、例えば、殊にリン酸カルシウム沈殿の防止に効果を示すスルホン酸塩含有ポリマーであってよい。使用される界面活性剤は、それらが水洗プロセスに連行され、且つそこで最適なウェットング及び良好な水洗効果をもたらすように選択されている。更なる通常のポリマーは、ポリカルボン酸塩、例えばポリアクリル酸である。

【 0 0 0 5 】

これまでに達成された結果は、依然として更に改善されることができる。殊に、リンス剤及びイオン交換体を含まずともなお使用されるべきリン酸塩不含の洗浄剤への傾向には、新たな解決法が必要とされる。この場合、発生する塩の組成物は、リン酸塩含有洗浄剤中のものとは相違しており、そのため相違するポリマーは最適な作用を示す。更にポリマーは、イオン交換体を使用されない場合に、それ自体カルシウム塩として沈殿する。それゆえ、洗浄条件下でそれ自体カルシウム塩として沈殿しえず、しかし、同時にそれにも関わらず無機塩を分散させることのできるポリマーを使用する必要がある。

10

【 0 0 0 6 】

市場に存在する多数の調製物はリン酸塩を基礎としている。使用されるリン酸塩は、この適用にとって理想的である。なぜなら、機械的食器洗浄において求められている多数の有益な特性を併せ持っているからである。一方で、リン酸塩は水の硬度（すなわち、水の硬度の原因となるイオン、例えばカルシウムイオン及びマグネシウムイオンの不溶性の塩）を分散させることができる。この課題は、確かに機械のイオン交換体によっても達成される。しかし、機械的な食器洗浄のための製品の大部分は、現在ではいわゆる 3 イン 1 調製物の形で提供されており、この場合、イオン交換体の機能はもはや必要ではない。その際、リン酸塩は、たいていホスホン酸塩と組み合わせられて水の軟水化を行う。更にリン酸塩は、分離された汚れを分散し、且つ被洗浄物に汚れが再び沈殿することを防止する。

20

【 0 0 0 7 】

洗剤の場合、環境的な理由から、多数の国で完全に無リン系に移行されている。機械的な食器洗浄のための製品についても、リン酸塩不含の製品への移行が重要であるかどうか議論される。しかしながら、なお 9 0 年代中頃に市場にあったリン酸塩不含の製品は、洗浄結果に関して今日の要求をもはや満たさない。現代では消費者は、水垢、曇り及び水斑が残っていない、欠点を持たない食器を期待しており、且つこれには付加的なリンス剤又はイオン交換体のための再生塩を使用しないのが好ましい。

【 0 0 0 8 】

E P - A 0 7 7 8 3 4 0 は、リン酸塩不含の食器洗剤組成物中での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する。

30

【 0 0 0 9 】

W O 2 0 0 5 / 0 4 2 6 8 4 は、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とからの特殊なコポリマーの機械的食器洗浄に際しての曇り防止性添加剤としての使用を記載する。

【 0 0 1 0 】

W O 2 0 0 6 / 0 2 9 8 0 6 は、ビルダー系としての疎水性に変性された特殊なポリカルボン酸塩と特殊な錯化剤とからの組み合わせ物の食器洗浄調製物中での使用を記載する。

40

【 0 0 1 1 】

W O 0 2 / 3 4 8 7 0 は、スケール形成防止及びスポット形成防止効果を達成するために、疎水性に変性されたポリカルボン酸塩、アクリル酸（コ）ポリマー及びリン酸塩とからの組み合わせ物を記載する。リン酸塩含有食器用洗剤もリン酸塩不含の食器用洗剤も記載される。

【 0 0 1 2 】

本発明の課題は、改善された洗浄結果を生み出す、機械的食器洗浄のためのリン酸塩不含の洗浄調製物を提供することであった。殊に本発明の課題は、付加的なリンス剤を使用せずに、水垢、曇り及び水斑のない食器を生み出す調製物を提供することである。

【 0 0 1 3 】

50

該課題は、成分として：

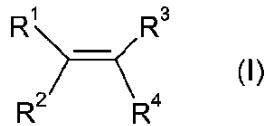
a) 以下からの疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) と親水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 2) とからの混合物 1 ~ 20 質量%

a 1) 以下からの疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 I 5 ~ 95 質量%

a 1 1) モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ - モノカルボン酸又はジカルボン酸又はそれらの無水物から成る群からの少なくとも1つのモノマー 20 ~ 80 モル%、

a 1 2) 一般式 (I)

【化 1】



10

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに無関係に、 H 、 CH_3 又は C_2H_5 を意味し、 R^4 は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する線状、分枝鎖状又は環状の基又は 6 ~ 12 個の炭素原子を有する芳香族基を意味する] の少なくとも1つのモノマー 0 ~ 80 モル% 及び

a 1 3) 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及び平均して 12 ~ 100 個の炭素原子を有する反応性ポリイソブテンから成る群から選択された、少なくとも1つの更なるモノマー 0 ~ 20 モル%、

a 2) 以下からの親水性に変性されたポリカルボン酸塩 II 5 ~ 95 質量%

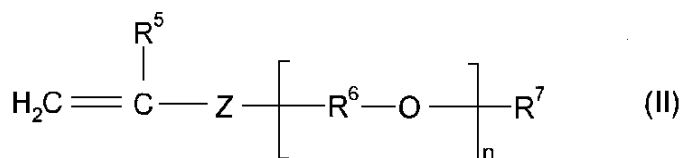
20

a 2 1) アクリル酸及び / 又は該アクリル酸の水溶性塩 50 ~ 99 モル%、

a 2 2) 更なる酸性モノマー及び / 又はその水溶性塩 0 ~ 50 モル%、

a 2 3) 一般式 (II)

【化 2】



[式中、可変部は次の意味を有する：

30

R^5 は、水素又はメチル、

Z - $C(O)O$ - 又は - CH_2O -

R^6 は、同じ又は異なる非分枝鎖状又は分枝鎖状の C_2 - C_4 - アルキレン基；

R^7 は、非分枝鎖状又は分枝鎖状の C_1 ~ C_6 - アルキル；

n は、3 ~ 50] の少なくとも1つの非イオン性モノマー 0 . 1 ~ 20 モル%、

その際、a 1) と a 2) とからの合計は 100 質量%であり、

b) 錯化剤 0 ~ 50 質量%、

c) 弱起泡性非イオン性界面活性剤 0 . 1 ~ 20 質量%、

d) 漂白剤及び場合によっては漂白活性化剤 0 . 1 ~ 30 質量%、

e) 更なるビルダー 0 ~ 60 質量%、

40

f) 酵素 0 ~ 8 質量%、

g) 1 つ以上の更なる添加剤、例えばアニオン性又は両性イオン性の界面活性剤、漂白触媒、アルカリキャリア、腐蝕防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、錠剤崩壊剤、有機溶剤及び水 0 ~ 50 質量%、

その際、成分 a) ~ g) の合計は 100 質量%である、

を含有する、機械的食器洗浄のためのリン酸塩不含の洗浄調製物によって解決される。

【0014】

該調製物は、錠剤、粉末、ゲル、カプセル又は溶液として加工されていてよい。これは家庭用調製物でも工業用調製物であってもよい。

【0015】

50

そのうえ該課題は、機械的食器洗浄のための洗浄調製物中でコビルダー系としての、疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) と親水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 2) との組み合わせ物の使用によって解決される。

【 0 0 1 6 】

機械的食器洗浄のための食器洗浄剤中での、疎水性に変性されたポリカルボン酸塩と親水性に変性されたポリカルボン酸塩との組み合わせ物の使用によって、良好な曇り防止性作用のみならず非常に良好なリンス効果 (スポット形成防止効果 (antispotting effect)) も達成されることが見出された。

【 0 0 1 7 】

疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) のために適したモノマー a 1 1) は、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である。有利な疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) は、モノマー a 1 1) として、マレイン酸、無水マレイン酸及びアクリル酸から成る群から選択されているモノマーを含有する。

10

【 0 0 1 8 】

適したモノマー a 1 2) 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である。更に有利な疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) は、モノマー a 1 2) として、イソブテン、ジイソブテン及びスチレンから成る群から選択されているモノマーを含有する。

【 0 0 1 9 】

20

適したモノマー a 1 3) は、少なくとも 1 0 個、一般的に 1 0 ~ 2 6 個の C 原子を有する。適したモノマー a 1 3) は、例えば 1 - デセン、1 - ドデカン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデン、1 - エイコセン、1 - ドコセン、1 - テトラコセン及び 1 - ヘキサコセンである。更に有利な疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) は、モノマー a 1 3) として、1 - ドデセン、1 - オクタデセン、C₂₂ - α - オレフィン、C₂₀ - C₂₄ - α - オレフィンと平均して 1 2 ~ 1 0 0 個の C 原子を有するポリイソブテンとからの混合物から成る群から選択されているモノマーを含有する。

【 0 0 2 0 】

特に有利な疎水性に変性されたポリカルボン酸塩は、マレイン酸、無水マレイン酸及びアクリル酸から選択されているモノマー a 1 1) のみならず、イソブテン、ジイソブテン及びスチレンから選択されているモノマー a 1 2) も、それに 1 - ドデセン、1 - オクタデセン、C₂₂ - α - オレフィン、C₂₀ - C₂₄ - α - オレフィンと平均して 1 2 ~ 1 0 0 個の C 原子を有するポリイソブテンとからの混合物から成る群から選択されているモノマー a 1 3) も含有する。殊に有利なのは、モノマー a 1 1) としてマレイン酸及び無水マレイン酸 3 0 ~ 7 0 モル %、モノマー a 1 2) としてイソブテン 3 0 ~ 5 0 モル % 及びモノマー a 1 3) としてオクタデセン 1 ~ 1 0 モル % とからのコポリマーである。

30

【 0 0 2 1 】

親水性に変性されたポリカルボン酸塩 I I は、重合導入された成分 a 2 1) 及び a 2 2) としてアクリル酸、場合によっては更なる酸性モノマー、及び / 又はこれらの酸の水溶性塩、殊にアルカリ金属塩、例えばカリウム塩及び、なかでもナトリウム塩、及びアンモニウム塩を含有する。

40

【 0 0 2 2 】

親水性に変性されたポリカルボン酸塩 I I 中のアクリル酸 a 2 1) の割合は、5 0 ~ 9 9 モル %、有利に 5 5 ~ 9 0 モル % 及び特に有利に 6 0 ~ 8 5 モル % である。

【 0 0 2 3 】

更なる酸性モノマー a 2 2) は、親水性に変性されたポリカルボン酸塩 I I に 0 ~ 5 0 モル % で、好ましくは 5 ~ 4 0 モル % で、特に有利に 1 0 ~ 3 5 モル % で、及びなかでも 1 5 ~ 3 0 モル % で含有されている。

【 0 0 2 4 】

酸性モノマー a 2 2) は、例えばメタクリル酸、マレイン酸、スルホネート基又はホス

50

ホネート基を含有するモノマーであり、有利なのはメタクリル酸及びマレイン酸である。

【 0 0 2 5 】

非イオン性モノマー (a 2 3) のための特に適した例として：アリルアルコール、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) アクリレートが挙げられ、その際、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート及びメトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートが有利であり、且つメトキシポリエチレングリコールメタクリレートが特に有利である。

10

【 0 0 2 6 】

その際、ポリアルキレングリコールは、3 ~ 5 0 個、殊に 5 ~ 4 0 個及び、なかでも 1 0 ~ 3 0 個のアルキレンオキシド単位を含有する。

【 0 0 2 7 】

親水性に変性されたポリカルボン酸塩 I I における非イオン性モノマー a 2 3) の割合は、0 . 1 ~ 2 0 モル %、好ましくは 1 ~ 1 5 モル % 及び、なかでも 2 ~ 1 0 モル % である。

【 0 0 2 8 】

20

更に、有利な親水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 2) は、
a 2 1) アクリル酸及び / 又は該アクリル酸の水溶性塩 5 0 ~ 9 9 モル %
a 2 2) マレイン酸及び / 又は該マレイン酸の水溶性塩 0 ~ 5 0 モル %、
a 2 3) アリルアルコール 1 モル当たりエチレンオキシド 3 ~ 5 0 モルでエトキシ化されているアリルアルコール 0 . 1 ~ 2 0 モル %
から構成されている。

【 0 0 2 9 】

エトキシ化されたアリルアルコール a 2 3) は、有利にエチレンオキシド 5 ~ 4 0 モル、特に有利に 1 0 ~ 3 0 モルでアルコキシ化されている。

【 0 0 3 0 】

30

親水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 2) の質量平均分子量 M_w は、一般的に 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 g / モル、有利に 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 g / モル、特に有利に 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 3 1 】

好ましくは、親水性に変性されたポリカルボン酸塩は、p H 1 0 で $Ca^{2+} > 2 0 0 0$ m g / L のカルシウム濃度で親水性に変性されたポリマー 2 5 0 m g / L を含有する溶液の曇り点に相当するカルシウム非感受性を有し、すなわち、このカルシウム濃度を超えて初めてカルシウム塩の沈殿による該ポリマー溶液の混濁が生じる。

【 0 0 3 2 】

本発明による洗浄調製物は、疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) と親水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 2) とからの混合物 1 ~ 2 0 質量 %、有利に 1 ~ 1 0 質量 % を含有し、その際、a 1) と a 2) とからの合計に対して、疎水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 1) の割合は 5 ~ 9 5 質量 %、有利に 1 0 ~ 9 0 質量 % 及び特に有利に 2 0 ~ 8 0 質量 % であり、且つ親水性に変性されたポリカルボン酸塩 a 2) の割合は 5 ~ 9 5 質量 %、有利に 1 0 ~ 9 0 質量 % 及び特に有利に 2 0 ~ 8 0 質量 % である。

40

【 0 0 3 3 】

成分 b) として、本発明による洗浄調製物は 1 つ以上の錯化剤を含有してよい。有利な錯化剤は、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ジ酢酸、グルタミン酸ジ酢酸、イミノジコハク酸、ヒドロキシイミノジコハク酸、エチレンジアミンジコハク酸、アス

50

パラギン酸ジ酢酸並びにそれらの塩から成る群から選択されている。特に有利な錯化剤b)は、メチルグリシンジ酢酸及びその塩である。

【0034】

成分c)として、本発明による洗浄調製物は、弱起泡性又は低起泡性の非イオン性界面活性剤を含有する。これらは一般的に0.1~20質量%、有利に0.1~15質量%、特に有利に0.25~10質量%の割合で含有されている。

【0035】

適した非イオン性界面活性剤は、一般式(III)

$$R^2-O-(CH_2CH_2O)_p-(CHR^1CH_2O)_m-R^3 \quad (III)$$
 [式中、 R^2 は、C原子8~22個を有する線状又は分枝鎖状のアルキル基であり、 R^1 及び R^3 は、互いに無関係に、水素又はC原子1~10個を有する線状又は分枝鎖状のアルキル基又はHであり、その際、 R^1 は、有利にメチルであり、p及びmは、互いに無関係に、0~3000である]の界面活性剤を包含する。有利には、p=1~100及びm=0~30である。

【0036】

式(III)の界面活性剤は、ランダムコポリマーでもブロックコポリマーであってもよく、有利にそれはブロックコポリマーである。

【0037】

更に、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドとから構成されたジブロックコポリマー及びマルチブロックコポリマーを使用することができ、それらは例えばPluronic^(R)(BASF Aktiengesellschaft)又はTetronic^(R)(BASF Corporation)の名称で市販されている。更に、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の反応生成物を使用することができる。同様に、アミノオキシド又はアルキルグリコシドが適している。適した非イオン性界面活性剤の概略は、EP-A 851023並びにDE-A 19819187に示されている。

【0038】

調製物は、更にアニオン性又は両性イオン性の界面活性剤を、有利には非イオン性界面活性剤とブレンドして含有してよい。適したアニオン性及び両性イオン性の界面活性剤は、同様にEP-A 851023並びにDE-A 19819187の中で挙げられている。

【0039】

成分d)として、本発明による洗浄調製物は、漂白剤及び場合によっては漂白活性化剤を含有する。

【0040】

漂白剤は、酸素系漂白剤と塩素系漂白剤とに分類される。酸素系漂白剤として、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使用される。この場合、有利な漂白剤は、一水和物又は四水和物の形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の水和物である。

【0041】

同様に、酸素系漂白剤として使用可能なのは、過硫酸塩及び過酸化水素である。

【0042】

典型的な酸素系漂白剤は、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、ペルオキシラウリン酸、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、ジペルオキシソイソフタル酸又は2-デシルジペルオキシブタン-1,4-二酸でもある。

【0043】

その上また、次の酸素系漂白剤も洗浄剤調製物中で使用することができる：

特許出願US5,422,028、US5,294,362並びにUS5,292,447に記載されているカチオン性ペルオキシ酸；

特許出願US5,039,447に記載されているスルホニルペルオキシ酸。

【0044】

10

20

30

40

50

酸素系漂白剤は、全体の洗浄剤調製物に対して、一般的に 0.5 ~ 30 質量%、有利に 1 ~ 20 質量%、特に有利に 3 ~ 15 質量%の量で使用される。

【0045】

塩素系漂白剤並びに塩素系漂白剤と過氧化物含有漂白剤との組み合わせ物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、p-トルエンスルホンジクロロアミド又はトリクロロエチルアミンである。有利な塩素系漂白剤は、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

【0046】

塩素系漂白剤は、全体の洗浄剤調製物に対して、一般的に 0.1 ~ 20 質量%、有利に 0.2 ~ 10 質量%、特に有利に 0.3 ~ 8 質量%の量で使用される。

【0047】

更に、少量の漂白剤安定化剤、例えばリン酸塩、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添加することができる。

【0048】

漂白活性化剤は、過加水分解条件下で、好ましくは炭素原子 1 ~ 10 個、殊に炭素原子 2 ~ 4 個を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸、及び/又は置換された過安息香酸をもたらす化合物である。適しているのは、1つ以上の N-もしくは 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有する化合物、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オキシムの類からの物質である。例は、テトラアセチルエチレンジアミン (T A E D)、テトラアセチルメチレンジアミン (T A M D)、テトラアセチルグリコールウリル (T A G U)、テトラアセチルヘキシレンジアミン (T A H D)、N-アシルイミド、例えば N-ノナノイルスクシンイミド (N O S I)、アシル化フェノールスルホン酸塩、例えば n-ノナノイル-又はイソノナノイルオキシベンゼンスルホン酸塩 (n-もしくは i s o - N O B S)、ペンタアセチルグルコース (P A G)、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 (D A D H T) 又はイサト酸無水物 (I S A) である。同様に、漂白活性化剤として、ニトリル第 4 級アンモニウム塩、例えば N-メチルモルホリニウム-アセトニトリル塩 (M M A 塩) 又はトリメチルアンモニウム-アセトニトリル塩 (T M A Q 塩) が適している。

20

30

【0049】

有利には、ポリアシル化アルキレンジアミン、特に有利に T A E D、N-アシルイミド、特に有利に N O S I、アシル化フェノールスルホン酸塩、特に有利に n-又は i s o - N O B S、M M A 及び T M A Q から成る群からの漂白剤活性化剤が適している。

【0050】

更に、次の物質が洗浄剤調製物中の漂白活性化剤として使用することができる：

無水カルボン酸、例えば無水フタル酸；アシル化多価アルコール、例えばトリアセチン、エチレングリコールジアセテート又は 2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフラン；D E - A 1 9 6 1 6 6 9 3 及び D E - A 1 9 6 1 6 7 6 7 から公知のエノールエステル並びにアセチル化ソルビトール及びマンニトール及び E P - A 5 2 5 2 3 9 に記載されたそれらの混合物；アシル化糖誘導体、殊にペンタアセチルグルコース (P A G)、ペンタアセチルフルクトース、テトラアセチルキシロース及びオクタアセチルラクトース、並びにアセチル化された、場合により N-アルキル化されたグルカミン及びグルコノラクトン、及び/又は N-アシル化ラクタム、例えば N-ベンゾイルカプロラクタムであり、それらは刊行物 W O 9 4 / 2 7 9 7 0、W O 9 4 / 2 8 1 0 2、W O 9 4 / 2 8 1 0 3、W O 9 5 / 0 0 6 2 6、W O 9 5 / 1 4 5 7 9 並びに W O 9 5 / 1 7 4 9 8 から公知である：

40

D E - A 1 9 6 1 6 7 6 9 の中で挙げられた親水性に置換されたアシルアセタール並びに D E - A 1 9 6 1 6 7 7 0 及び W O 9 5 / 1 4 0 7 5 の中で記載されたアシルラクタムも、D E - A 4 4 4 3 1 7 7 から公知の慣例の漂白活性化剤の組み合わせ物と同様に使用

50

することができる。

【 0 0 5 1 】

漂白活性化剤は、全体の洗浄剤調製物に対して、一般的に 0 . 1 ~ 1 0 質量 %、有利に 1 ~ 9 質量 %、特に有利に 1 . 5 ~ 8 質量 % の量で使用される。

【 0 0 5 2 】

成分 e) として、本発明による洗浄調製物は、更なるビルダーを含有してよい。その主たる課題がカルシウム及びマグネシウムを結合することにある、水溶性及び水不溶性のビルダーを使用することができる。

【 0 0 5 3 】

更なるビルダーとして、以下のものを使用することができる：

低分子量のカルボン酸並びにそれらの塩、例えばクエン酸アルカリ金属塩、殊に無水の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、コハク酸アルカリ金属塩、マロン酸アルカリ金属塩、脂肪酸スルホン酸塩、オキシニコハク酸塩、アルキル - 又はアルケニルニコハク酸塩、グルコン酸、オキサジ酢酸塩、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、酒石酸ニコハク酸塩、酒石酸モノ酢酸塩、酒石酸二酢酸塩、 α - ヒドロキシプロピオン酸；

酸化されたデンプン、酸化された多糖；

ホモポリマー及びコポリマーのポリカルボン酸及びそれらの塩、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸とアクリル酸とからのコポリマー；

単糖、オリゴ糖、多糖又はポリアスパラギン酸へのモノエチレン性不飽和モノ - 及び / 又はジカルボン酸のグラフトポリマー；

アミノポリカルボン酸塩及びポリアスパラギン酸；

リン酸塩、例えば 2 - ホスホノ - 1 , 2 , 4 - ブタントリカルボン酸、アミノトリ (メチレンホスホン酸)、1 - ヒドロキシエチレン (1 , 1 - ジホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸又はジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸；

ケイ酸塩、例えば二ケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸ナトリウム；

水不溶性のビルダー、例えばゼオライト及び結晶性層状ケイ酸塩。

【 0 0 5 4 】

成分 f) として、本発明による洗浄調製物は酵素を含有してよい。洗浄剤の能力を上昇させるために又はより穏和な条件下で同じ品質の洗浄能力を保証するために、洗浄剤に全体の配合物に対して 0 ~ 8 質量 % の酵素を添加することができる。最も頻繁に使用される酵素に属するのは、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ及びプロテアーゼである。更に、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できる。

【 0 0 5 5 】

本発明による洗浄剤は、その上また成分 g) として、更なる添加剤、例えばアニオン性又は両性イオン性の界面活性剤、漂白触媒、アルカリキャリア、腐食防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、錠剤崩壊剤、有機溶剤及び水を含有してよい。

【 0 0 5 6 】

上記の慣例の漂白活性化剤に加えてもしくはその代わりに、EP - A 4 4 6 9 8 2 及び EP - A 4 5 3 0 0 3 から公知のスルホンイミン及び / 又は漂白増強性の遷移金属塩もしくは遷移金属錯体が、いわゆる漂白触媒として本発明による洗浄調製物中に含有されていてよい。

【 0 0 5 7 】

考慮の対象となる遷移金属化合物に属するのは、例えば DE - A 1 9 5 2 9 9 0 5 から公知のマンガン - 、鉄 - 、コバルト - 、ルテニウム - 又はモリブデン - サレン錯体及び DE - A 1 9 6 2 0 2 6 7 から公知のそれらの N - 同族化合物、DE - A 1 9 5 3 6 0 8 2 から公知のマンガン - 、鉄 - 、コバルト - 、ルテニウム - 又はモリブデン - カルボニル錯体、DE - A 1 9 6 0 5 6 8 8 の中で記載される窒素含有のトリポッド型配位子を有する

10

20

30

40

50

マンガン - 、鉄 - 、コバルト - 、ルテニウム - 、モリブデン - 、チタン - 、バナジウム - 及び銅 - 錯体、DE - A 1 9 6 2 0 4 1 1 から公知のコバルト - 、鉄 - 、銅 - 及びルテニウム - アミン錯体、DE - A 4 4 1 6 4 3 8 の中で記載されるマンガン - 、銅 - 及びコバルト - 錯体、EP - A 2 7 2 0 3 0 の中で記載されるコバルト - 錯体、EP - A 6 9 3 5 5 0 から公知のマンガン - 錯体、EP - A 3 9 2 5 9 2 から公知のマンガン - 、鉄 - 、コバルト - 及び銅 - 錯体及び / 又は EP - A 4 4 3 6 5 1 、EP - A 4 5 8 3 9 7 、EP - A 4 5 8 3 9 8 、EP - A 5 4 9 2 7 1 、EP - A 5 4 9 2 7 2 、EP - A 5 4 4 4 9 0 及び EP - A 5 4 4 5 1 9 の中で記載されるマンガン錯体である。漂白活性化剤と遷移金属 - 漂白触媒とからの組み合わせ物は、例えば DE - A 1 9 6 1 3 1 0 3 及び WO 9 5 / 2 7 7 7 5 から公知である。

10

【 0 0 5 8 】

1 , 4 , 7 - トリメチル - 1 , 4 , 7 - トリアザシクロノナン (T M T A C N) を含有する二座マンガン錯体、例えば $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ が、同様に効果的な漂白触媒として適している。これらのマンガン錯体は、前述の刊行物中に同様に記載されている。

【 0 0 5 9 】

漂白触媒として、有利にはマンガン塩及びマンガン錯体及びコバルト塩及びコバルト錯体から成る群からの漂白増強性の遷移金属錯体又は遷移金属塩が適している。特に有利には、コバルト (アミン) 錯体、コバルト (アセテート) 錯体、コバルト (カルボニル) 錯体、コバルト又はマンガンの塩化物、硫酸マンガン又は $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ が適している。

20

【 0 0 6 0 】

漂白触媒は、全体の洗浄剤調製物に対して、0 . 0 0 0 1 ~ 5 質量 % 、有利に 0 . 0 0 2 5 ~ 1 質量 % 、特に有利に 0 . 0 1 ~ 0 . 2 5 質量 % の量で使用する事ができる。

【 0 0 6 1 】

洗浄剤調製物の更なる成分として、アルカリキャリアが存在していてよい。アルカリキャリアに該当するのは、アンモニウム - 及び / 又はアルカリ金属水酸化物、アンモニウム - 及び / 又はアルカリ金属炭酸塩、アンモニウム - 及び / 又はアルカリ金属炭酸水素塩、アンモニウム - 及び / 又はアルカリ金属セスキ炭酸塩、アンモニウム - 及び / 又はアルカリ金属ケイ酸塩、アンモニウム - 及び / 又はアルカリ金属メタケイ酸塩及び前述の物質の混合物であり、その際、有利には、アンモニウム - 及び / 又はアルカリ金属炭酸塩、殊に炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム又はセスキ炭酸ナトリウムが使用される。

30

【 0 0 6 2 】

腐食防止剤として、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 - 錯体の群からの銀保護剤を使用することができる。特に有利には、ベンゾトリアゾール及び / 又はアルキルアミノトリアゾールが使用される。その上なお、洗浄剤調製物中で頻繁に、銀表面の腐食を明らかに減少させることができる活性塩素含有試剤が使用される。塩素不含の洗浄剤中では、有利には酸素 - 及び窒素含有の有機レドックス活性化合物、例えば二価及び三価のフェノール、例えばヒドロキノン、ピロカテキン、ヒドロキシヒドロキノン、没食子酸、フロログルシン、ピロガロール及びこれらの化合物類の誘導体を使用される。塩型及び錯体型の無機化合物、例えば金属の Mn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Co 及び Ce の塩が頻繁に用いられる。この場合、有利なのは、マンガン及び / 又はコバルト塩及び / 又はコバルト錯体の群から、特に有利にはコバルト (アミン) 錯体、コバルト (アセテート) 錯体、コバルト (カルボニル) 錯体、コバルト又はマンガンならびに硫酸マンガンの塩化物の群から選択されている遷移金属塩である。同様に、被洗浄物における腐食を防止するために亜鉛化合物又はビスマス化合物を使用することができる。

40

【 0 0 6 3 】

パラフィン油及びシリコン油を任意に消泡剤として及びプラスチック表面及び金属表面の保護のために使用することができる。消泡剤は一般に 0 . 0 0 1 質量 % ~ 5 質量 % の

50

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K a t h o n C G、香水及びそれ以外の芳香剤を、本発明による洗浄調製物に添加することができる。

【 0 0 6 4 】

適した充填剤は、例えば硫酸ナトリウムである。

【 0 0 6 5 】

本発明を後続の実施例によって詳細に説明する。

【 0 0 6 6 】

実施例

実施例及び比較例 V 1 ~ V 5

本発明によるコポリマーの試験のために、これらをそのつど、以下の組成を有するリン酸塩不含の食器用洗剤調製物に添加した。

【 0 0 6 7 】

食器用洗剤調製物

酵素 1 . 2 質量%

脂肪アルコールアルコキシレートを基礎とする界面活性剤 3 質量%

疎水性に変性されたポリカルボン酸塩と親水性に変性されたポリカルボン酸塩とからの組み合わせ物 7 質量%

過炭酸塩 1 4 質量%

T A E D 4 質量%

ニケイ酸塩 1 2 質量%

炭酸ナトリウム 1 8 . 8 質量%

クエン酸塩 3 8 質量%

硫酸塩 2 質量%

以下のポリマーを使用した：

ポリマー 1：1 2 0 0 0 g / モルの分子量を有する（質量比 5 1：4 9 の）マレイン酸とジイソブテンとからのコポリマー；

ポリマー 2：無水マレイン酸、イソブテン及び C 1 8 - オレフィン（質量比 6 5：2 6：9）とからのコポリマー、分子量 3 0 0 0 g / モル；

ポリマー 3：ポリアクリル酸、分子量 4 0 0 0 g / モル；

ポリマー 4：2 5 での 1 質量%の溶液中で p H 7 で 7 4 . 5 の K 値を有する、8 2 . 5：1 5：2 . 5 のモル比における、アクリル酸、マレイン酸及びアリルアルコール 1 モル当たりエチレンオキシド 1 6 . 6 モルでエトキシ化されたアリルアルコールとからのコポリマー；

ポリマー 5：2 5 での 1 質量%の溶液中で p H 7 で 2 7 . 2 の K 値を有する、1 1：4：1 のモル比において M w = 1 1 0 0 g / モルを有する、アクリル酸、メタクリル酸及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレートとからのコポリマー。

【 0 0 6 8 】

次に記載する洗浄試験において、そのつど洗浄剤調製物 2 1 g を使用した。

【 0 0 6 9 】

そのつどバラスト汚れ 5 0 g（S O E F W - J o u r n a l，1 2 2 巻，0 3 / 0 6，6 5 頁に相当）を、試験開始時に自動食器洗い機に添加した。試験は下記の洗浄条件下で行った。

【 0 0 7 0 】

洗浄条件：

食器洗い機：M i e l e G 6 8 6 S C

洗浄サイクル：2 回の洗浄サイクル、5 5、標準（予備洗浄なし）

被洗浄物：ナイフ（W M F テーブルナイフ、B e r l i n、モノブロック）及びタル型ガラスコップ（M e t a d o r、R u h r K r i s t a l l）、

食器用洗剤：2 1 g

10

20

30

40

50

汚れ添加：開始時に 50 g のバラスト汚れ

洗浄温度：65

水の硬度：21 °d h (Ca : Mg : HCO_3^- = 4 : 1 : 8)

被洗浄物の評価を、洗浄から 18 h 後に、視覚的な色合わせによってハロゲンスポットとピンホールとを備えた黒色に塗装されたライトボックス中で行った。ナイフ及びガラスの曇りを、10 (非常に良い) ~ 1 (非常に悪い) の評価スケールで評価した。その際、最高評点 10 は、曇りのない表面に相当し、評点 < 5 からは、曇りは既に標準的な室内照明でも認識可能であり、つまり好ましくないものとして認められる。

【0071】

スポット形成は、1 = 非常に多くのスポット ~ 5 = スポット形成なしの 1 ~ 5 で評価した。 10

【0072】

得られた試験結果は、下記の表中にまとめられている。

【0073】

【表 1】

表：洗浄試験の結果

例	ポリマー	ナイフの曇り	ナイフのスポット形成	ガラスの曇り	ガラスのスポット形成
V1	7 質量% ポリマー 2	5	5	4,5	4,5
V2	7 質量% ポリマー 5	7	3	6,5	1,5
V3	7 質量% ポリマー 1	5	3	2	2
V4	7 質量% ポリマー 4	5,7	1	7	2
1	5 質量% ポリマー 2 2 質量% ポリマー 5	6,3	5	6,0	4
V5	3.5 質量% ポリマー 1 3.5 質量% ポリマー 3	4,5	2	4,5	2

20

30

【0074】

表から読み取られるように、本発明によるポリマーの組み合わせにより最も良い結果が得られる。

フロントページの続き

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ハイケ ヴェーバー

ドイツ連邦共和国 マンハイム エミール - ヘッケル - シュトラーセ 16

(72)発明者 ローラント エトル

ドイツ連邦共和国 アルトルスハイム ハンス - トーマ - ヴェーク 12アー

(72)発明者 ユルゲン トロープシュ

ドイツ連邦共和国 レーマーベルク イム オーベレン ベルク 81

審査官 松元 麻紀子

(56)参考文献 国際公開第2006/029806(WO, A1)

国際公開第2007/025955(WO, A1)

国際公開第2007/025944(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 3/37

C11D 3/26

C11D 3/386

C11D 3/395