

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4672364号
(P4672364)

(45) 発行日 平成23年4月20日(2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日(2011.1.28)

(51) Int.Cl.	F 1
C 11 D 3/37	(2006.01) C 11 D 3/37
C 08 F 220/04	(2006.01) C 08 F 220/04
C 08 F 222/02	(2006.01) C 08 F 222/02
C 11 D 1/722	(2006.01) C 11 D 1/722
C 11 D 3/06	(2006.01) C 11 D 3/06

請求項の数 21 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-508222 (P2004-508222)
(86) (22) 出願日	平成15年5月26日 (2003.5.26)
(65) 公表番号	特表2005-527686 (P2005-527686A)
(43) 公表日	平成17年9月15日 (2005.9.15)
(86) 國際出願番号	PCT/FR2003/001582
(87) 國際公開番号	W02003/099980
(87) 國際公開日	平成15年12月4日 (2003.12.4)
審査請求日	平成18年5月24日 (2006.5.24)
(31) 優先権主張番号	02/06434
(32) 優先日	平成14年5月27日 (2002.5.27)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	390023135 ロディア・シミ フランス国 92408クールブボワ、ケ・ ポール・ドウーメ、25
(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘
(74) 代理人	100126527 弁理士 遠藤 朱砂
(74) 代理人	100130465 弁理士 吉田 匠
(74) 代理人	100129333 弁理士 中島 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】機械食器洗い及び濯ぎ用組成物中における汚れ再付着防止剤としての両性コポリマーの使用

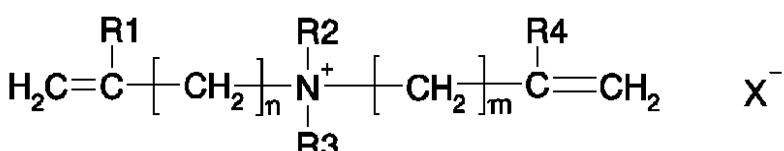
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

台所用品及び食器類の機械洗浄用のツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物中に用いられる汚れ再付着防止剤であって、下記(a)及び(b)を重合した単位の形で含む水溶性又は水分散性の両性コポリマーから成る、前記汚れ再付着防止剤。

(a) 一般式 I :

【化 1】



10

の少なくとも 1 種のモノマー化合物

{ここで、R₁及びR₄は互いに独立的に水素原子又は直鎖状若しくは分枝鎖状C₁~C₆アルキル基を表わし；R₂及びR₃は互いに独立的にアルキル、ヒドロキシアルキル又はアミノアルキル基(ここで、アルキル基は直鎖状又は分枝鎖状C₁~C₆鎖である)を表わし；

n及びmは1~3の範囲の整数であり；

Xは前記ポリマーの水溶性又は水分散性性状に適合できる対イオンを表わす}；

(b) 酸性官能基を含有し、(a)と共に重合可能であり、用途媒体中でイオン化すること

20

ができる少なくとも 1 種の親水性モノマー。

(ここで、(a) / (b) のモル比は(15 / 85) ~ (50 / 50)未満の範囲である。)

【請求項 2】

R₁が水素を表わし、
R₂がメチルを表わし、
R₃がメチルを表わし、
R₄が水素を表わし、且つ
m 及び n が 1 に等しい

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の汚れ再付着防止剤。

10

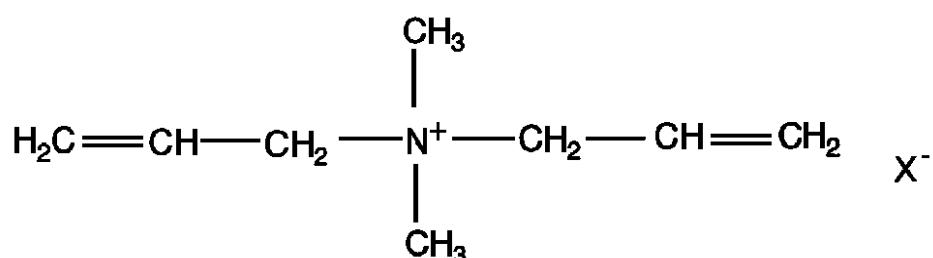
【請求項 3】

前記イオン X⁻がハライド、硫酸、硫酸水素、リン酸、クエン酸、ギ酸及び酢酸イオンから選択されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項 4】

前記モノマー (a) が次の構造の D A D M A C であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

【化 2】



(ここで、X⁻は Cl⁻を表わす。)

【請求項 5】

前記モノマー (b) が水溶性の一エチレン性不飽和 C₃ ~ C₈カルボン酸、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸又はリン酸、それらの酸無水物及びそれらの水溶性塩から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

30

【請求項 6】

前記の水溶性又は水分散性の両性コポリマーが

- ・ D A D M A C / アクリル酸コポリマー；
- ・ D A D M A C / マレイン酸コポリマー；
- ・ D A D M A C / イタコン酸コポリマー；

(D A D M A C / 酸モノマーのモル比は、(15 / 85) ~ (50 / 50)未満の範囲である)

から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項 7】

前記のツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物中における前記の水溶性又は水分散性の両性コポリマーの量が、組成物の総重量に対する重量として 0.01 ~ 1.0 % の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

40

【請求項 8】

前記洗浄及び濯ぎ用組成物がさらに少なくとも 1 種の界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項 9】

前記界面活性剤がノニオン性のものであることを特徴とする、請求項 8 に記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項 10】

50

前記の水溶性又は水分散性の両性コポリマーが、該両性コポリマーを水溶性の固体状無機担体上に吸着及び／又は吸收させた状態で含む固体状予備配合製品の形にあることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項11】

前記無機担体がトリポリリン酸ナトリウムであることを特徴とする、請求項10に記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項12】

前記両性コポリマー／無機担体の重量比が、乾燥物質に関して表わして、5／95～50／50であることを特徴とする、請求項10又は11に記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項13】

前記洗浄及び濯ぎ用組成物が液体、ゲル、ばら粉末又は圧縮粉末の形にあることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項14】

処理される汚れがサラダクリーム、ケチャップ、マヨネーズ、ミルク及び生クリームから選択されることを特徴とする、請求項1～13のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤。

【請求項15】

自動食器洗い機用のツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物用に意図される乾燥固体状予備配合製品であって、少なくとも1種の水溶性無機材料から成る微粒状固体状担体上に請求項1～6のいずれかに記載の両性コポリマーの溶液又は分散体を吸着及び／又は吸收させたものから本質的に成る、前記予備配合製品。

【請求項16】

前記無機担体がトリポリリン酸ナトリウムであることを特徴とする、請求項15に記載の予備配合製品。

【請求項17】

前記両性コポリマー／無機担体の重量比が、乾燥物質に関して表わして、5／95～50／50であることを特徴とする、請求項15又は16に記載の予備配合製品。

【請求項18】

台所用品及び食器類の機械洗浄用のツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物の汚れ再付着防止特性を強化する方法であって、請求項1～14のいずれかに記載の汚れ再付着防止剤又は請求項15～17のいずれかに記載の予備配合製品を前記組成物に有効量で添加することから成る、前記方法。

【請求項19】

前記ツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物中の前記の水溶性又は水分散性の両性コポリマーの量が、組成物の総重量に対する重量として0.01～10%の範囲であることを特徴とする、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

- ・トリポリリン酸ナトリウム少なくとも20重量%、
- ・1～4の範囲のSiO₂／Na₂Oモル比を有するケイ酸ナトリウム 15重量%未満、
- ・請求項1～6のいずれかに記載の両性コポリマー 0.02～0.5重量%、
- ・ノニオン性界面活性剤 0.1～20重量%

を含む、機械食器洗い用2イン1又は3イン1洗浄及び濯ぎ用配合物。

【請求項21】

前記ケイ酸ナトリウムが、SiO₂／Na₂O比が1.5～3.5の範囲であってよい水和ケイ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムとの、ケイ酸塩対炭酸塩の重量比が5／95～45／55の範囲である共粒体の形にあることを特徴とする、請求項20に記載の配合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ツーインワン又はスリーインワン機械食器洗い及び濯ぎ用組成物中における汚れ再付着防止剤（撥汚防汚剤）としての水溶性又は水分散性両性コポリマーの使用に関

10

20

30

40

50

する。本発明はまた、前記両性コポリマーを水溶性固体状無機担体上に吸着及び／又は吸収させた状態で含む固体状予備配合製品（特に粒体の形のもの）から成る新規の工業製品、並びにツーインワン又はスリーインワン機械食器洗い及び濯ぎ用組成物における汚れ再付着防止剤（撥汚剤）としての前記予備配合製品の使用にも関する。

【背景技術】

【0002】

本出願人による国際公開WO 01 / 5921号パンフレットには、硬い表面を処理するための組成物中に、被処理表面に親水性特性を付与する目的で、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド（DADMAC）の類から選択される少なくとも1種のカチオン性モノマー、少なくとも1種のアニオン性モノマー（特にアクリル酸）及び適宜に少なくとも1種のノニオン性モノマーから誘導される水溶性又は水分散性の両性コポリマーを用いることが提唱されている。記載されている組成物は、機械又は手による台所用品及び食卓用食器類の洗浄又は濯ぎ用、並びに窓、セラミック（浴室、流し台、便器）、シャワー室の壁及び自動車の車体の洗浄用に意図されるものである。これらの組成物は、被処理表面に特に持続的な流れ防止特性や結露防止特性、しみ防止特性、痕跡防止特性を付与する。持続的なしみ防止又は痕跡防止特性とは、時間が経っても、そして後に水（それが雨水であるか水道水であるか濯ぎ水（濯ぎ用製品を添加したものの若しくは添加しないもの）であるかに拘らず）と接触した後も、被処理表面が維持される特性を意味する。従って、ここでの目的は本質的に、水や石灰分のしみや痕跡を防止することである。

【特許文献1】国際公開WO 01 / 5921号パンフレット

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

機械食器洗い及び濯ぎ用組成物中にこれらのコポリマーを使用しても、汚れ再付着の問題を解決することが常に可能になるわけではないということがわかった。

【0004】

本出願人はここに、装填比を適切に選択することによって、DADMACをベースとする両性コポリマーを機械食器洗い用のツーインワン（洗浄及び濯ぎ）又はスリーインワン（軟化、洗浄及び濯ぎ）組成物中の汚れ再付着防止剤として用いることが可能になることを見出した。

30

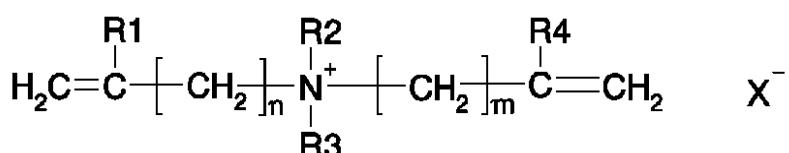
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、まず最初に、台所用品及び食卓用食器類の機械洗浄のためのツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物中に、下記の（a）～（c）を重合した単位の形で含む水溶性又は水分散性の両性コポリマーを汚れ再付着防止剤（撥汚剤）として使用することを提供する：

（a）一般式I：

【化1】



40

の少なくとも1種のモノマー化合物。

{ここで、R₁及びR₄は互いに独立的に水素原子又は直鎖状若しくは分枝鎖状C₁～C₆アルキル基を表わし；

R₂及びR₃は互いに独立的にアルキル、ヒドロキシアルキル又はアミノアルキル基（ここで、アルキル基は直鎖状又は分枝鎖状C₁～C₆鎖、好ましくはメチル基である）を表わし；

n及びmは1～3の範囲の整数であり；

50

Xは前記ポリマーの水溶性又は水分散性性状に適合できる対イオンを表わす} ;
 (b)酸性官能基を含有し、(a)と共に重合可能であり、用途媒体中でイオン化することができる少なくとも1種の親水性モノマー；
 (c)適宜に、1個又はそれ以上の親水性基を有し、(a)及び(b)と共に重合可能である、中性荷電の少なくとも1種のエチレン性不飽和含有親水性モノマー化合物
 (ここで、(a)/(b)のモル比は15/85~50/50未満(本明細書において「50/50未満」とは例えば「49/51」等のように分数の分子が50未満であることを意味する)の範囲、好ましくは25/75~45/55の範囲である。)

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

10

好ましくは、

R₁は水素を表わし、

R₂はメチルを表わし、

R₃はメチルを表わし、

R₄は水素を表わし、そして

m及びnは1に等しい。

【0007】

イオンX⁻は、ハライド(クロロド等)、硫酸、硫酸水素、リン酸、クエン酸、ギ酸及び酢酸イオンから選択されるのが有利である。

【0008】

20

本発明のコポリマーは、少なくとも1000の分子量を有するのが有利であり、少なくとも10000の分子量を有するのがより一層有利である。この分子量は好ましくは50000~500000の範囲であることができる。

【0009】

別途記載がない限り、分子量はg/molで表わされる重量による分子量である。

【0010】

この分子量は、水性ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって、又は30における1N·NaNO₃溶液中での固有粘度を測定することによって、決定することができる。

【0011】

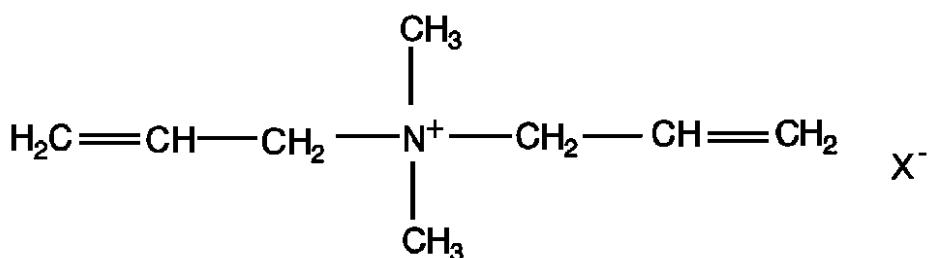
30

このコポリマーは、ランダムコポリマーであるのが好ましい。

【0012】

モノマー(a)の構造は次の通りであるのが好ましい：

【化2】



40

(ここで、X⁻は上で定義した通りである。)

【0013】

特に好ましいモノマーの内の1つは、上記の式においてX⁻がCl⁻を表わすものであり、これはDADMACと称される。

【0014】

モノマー(b)は、水溶性の一エチレン性不飽和C₃~C₈カルボン酸、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸又はリン酸、それらの酸無水物及びそれらの水溶性塩であるのが有利である。

50

【0015】

好ましいモノマー(b)には、アクリル酸、メタクリル酸、 - エタアクリル酸、 , -ジメチルアクリル酸、メチレンマロン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリデン酢酸、プロピリデン酢酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、N - メタクリロイルアラニン、N - アクリロイルヒドロキシグリシンのようなカルボン酸、並びにそれらのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩が包含される。

【0016】

モノマー(c)には、アクリルアミド、ビニルアルコール、アクリル酸及びメタクリル酸のC₁ ~ C₄アルキルエステル、アクリル酸及びメタクリル酸のC₁ ~ C₄ヒドロキシアルキルエステル、特にエチレングリコールアクリレート及びメタクリレート並びにプロピレングリコールアクリレート及びメタクリレート、並びにアクリル酸及びメタクリル酸のポリアルコキシル化エステル、特にポリエチレングリコールエステル及びポリプロピレングリコールエステルが包含される。

10

【0017】

モノマー(c)の割合は0 ~ 50モル%の範囲であるのが有利であり、0 ~ 30モル%の範囲であるのが好ましい。

【0018】

次のコポリマーが特に好ましい：

- ・ D A D M A C / アクリル酸コポリマー；
- ・ D A D M A C / マレイン酸コポリマー；
- ・ D A D M A C / イタコン酸コポリマー；

20

D A D M A C / 酸モノマーのモル比は、15 / 85 ~ 50 / 50未満の範囲であり、25 / 75 ~ 45 / 55の範囲であるのが好ましい。

【0019】

特に好ましいコポリマーは、モル比が15 / 85 ~ 50 / 50未満の範囲、好ましくは25 / 75 ~ 45 / 55の範囲であるD A D M A C / アクリル酸コポリマーである。

【0020】

本発明のツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物は、組成物の総重量に対する重量として0.01 ~ 10%の範囲、好ましくは0.02 ~ 0.5%の範囲のレベル(量)で上記の少なくとも1種のコポリマーを含む。

30

【0021】

本発明の組成物には、少なくとも1種の界面活性剤を含ませるのが一般的である。この界面活性剤は、ノニオン性及び/又はアニオン性及び/又は両性であるのが有利であり、ノニオン性界面活性剤であるのが好ましい。

【0022】

ノニオン性界面活性剤には、特に、アルキレンオキシド(特にエチレンオキシド)及び随意としてのプロピレンオキシドとアルコール、ポリオール、アルキルフェノール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド及び脂肪族アミンとの縮合物；アミン酸化物、糖誘導体、例えば糖類の脂肪酸エステルやアルキルポリグリコシド、特にショ糖モノパルミテート；長鎖第3級ホスフィンオキシド、ジアルキルスルホキシド；ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックコポリマー；ポリアルコキシル化ソルビタンエステル；ソルビタンの脂肪酸エステル、ポリ(エチレンオキシド)及び脂肪酸アミド(疎水性特徴を与えるために変性されたもの)(例えば、10 ~ 18個の炭素原子を有する脂肪酸モノ-及びジエタノールアミド)が包含される。

40

【0023】

特に次のものを挙げることができる：

- ・ 2 ~ 50個のオキシアルキレン(オキシエチレン及び/又はオキシプロピレン)単位を含有するポリオキシアルキレン化C₈ ~ C₁₈脂肪族カルボン酸、特にC₁₂(平均)又はC₁₈(平均)タイプのもの；

- ・ 2 ~ 50個のオキシアルキレン(オキシエチレン及び/又はオキシプロピレン)単位を

50

含有するポリオキシアルケニル化 C₆ ~ C₂₄ 脂肪族アルコール、特に C₁₂ (平均) 又は C₁₈ (平均) タイプのもの；ロディア社のAntarox B12DF、Antarox FM33、Antarox FM63及びAntarox V74、B A S F 社のPlurafac LF 400及びPlurafac LF 220、ロディア社のRhodasurf ID 060、Rhodasurf ID 070及びRhodasurf LA 42並びに I C I 社のSynperonic A5、A7及びA9を挙げることができる。

【0024】

両性界面活性剤には、ナトリウムアルキルイミノプロピオネート又はイミノジプロピオネート、例えばロディア社のMirataine H2C HA及びMirataine JC HAが包含される。

【0025】

これらの界面活性剤は、0.1 ~ 20重量%存在させることができ、0.2 ~ 10重量%存在させるのが好ましい。 10

【0026】

式(I)のモノマーを含む両性コポリマー / 界面活性剤の重量比は、1/2 ~ 1/10の範囲であるのが有利であり、1/5 ~ 1/50の範囲であるのがより一層有利である。

【0027】

別途記載がない限り、以下の割合は重量によるものである。

【0028】

機械食器洗い用洗剤組成物の配合を構成するその他の通常の添加剤には、以下のものが包含される： 20

【0029】

以下のタイプの有機ビルダー又はコビルダー（界面活性剤の表面特性を強化するための洗浄補助剤）：

【0030】

水溶性アミノホスホネート及び有機ホスホネート、例えば

- ・ 1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホネート
- ・ アミノトリ (メチレンジホスホネート)
- ・ ビニルジホスホネート
- ・ ビニルホスホン酸又はビニルジホスホン酸のオリゴマー又はポリマーの塩
- ・ ビニルホスホン酸又はビニルジホスホン酸とアクリル酸及び / 又は無水マレイン酸及び / 又はビニルスルホン酸及び / 又はアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とのランダムコポリマー又はコオリゴマーの塩
- ・ ホスホネート化ポリカルボン酸の塩
- ・ 末端ホスホネート基を含有するポリアクリレート
- ・ ビニルホスホン酸又はビニルジホスホン酸とアクリル酸とのコテロマーの塩

例えば、RHODIA BRIQUEST (登録商標) 又はMIRAPOL A300若しくは400系からのもの (乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の0 ~ 2%)；

【0031】

ポリカルボン酸又はそれらの水溶性塩及びカルボン酸ポリマー又はコポリマーの水溶性塩、例えば 40

- ・ ポリカルボキシレートエーテル又はヒドロキシポリカルボキシレートエーテル
- ・ ポリ酢酸又はそれらの塩 (ニトリロ三酢酸、N,N-ジカルボキシメチル-2-アミノペンタン二酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸塩、ニトリロ三酢酸塩又はN-(2-ヒドロキシエチル)ニトリロ二酢酸塩) (乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の0 ~ 10%)；
- ・ (C₅ ~ C₂₀アルキル)コハク酸の塩
- ・ ポリカルボン酸アセタールエステル
- ・ ポリアスパラギン酸又はポリグルタミン酸の塩
- ・ クエン酸、グルコン酸若しくは酒石酸又はそれらの塩 (食器洗い機用組成物の場合に乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の0 ~ 10%)；

【0032】

アクリル酸と無水マレイン酸とのコポリマー又はアクリル酸のホモポリマー、例えばロディア社のRhodoline DP 226 35及びBASF社のSokalan CP5（乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の0～10%）

【0033】

以下のタイプの無機ビルダー（界面活性剤の表面特性を強化するための洗浄補助剤）：

【0034】

アルカリ金属、アンモニウム又はアルカノールアミンポリリン酸塩、例えばロディア社から販売されているRHODIAPHOS HD7（乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の0～70%）；

10

【0035】

アルカリ金属ピロリン酸塩；

【0036】

アルカリ金属ケイ酸塩（その $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ 比は1～4の範囲、好ましくは1.5～3.5の範囲、非常に特定的には1.7～2.8の範囲であってよい）；これらは、CLARIANT社よりNaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11及びNaSKS-6の名称で販売されている $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の、 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 相のような非晶質ケイ酸塩又はフィロ（層状）ケイ酸塩であってよい；

【0037】

アルカリ金属又はアルカリ土類金属ホウ酸塩、炭酸塩、重炭酸塩及びセスキ炭酸塩（乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の約50%までの範囲であってよい量）；

20

【0038】

アルカリ金属ケイ酸塩水和物（ $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ 比は1.5～3.5の範囲であってよい）とアルカリ金属（ナトリウム又はカリウム）炭酸塩との共粒体；特に、ヨーロッパ特許公開第488868A号及び同第561656A号各公報に記載されたような、乾燥ケイ酸塩に対するケイ酸塩と組み合わされた水の重量が少なくとも33/100であり、ケイ酸塩対炭酸塩の重量比が5/95～45/55の範囲、好ましくは15/85～35/65の範囲であってよい共粒体、例えばロディア社より販売されているNABION 15を挙げができる；

30

【0039】

（有機及び／又は無機ビルダーの合計量は、乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の90%までを占めることができる）；

【0040】

過ホウ酸塩タイプ又は過炭酸塩タイプの漂白剤（これはN, N, N', N' - テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）のようなアセチル化漂白活性剤やクロロイソシアヌレートタイプの塩素化物質やアルカリ金属次亜塩素酸塩タイプの塩素化物質と組み合わされていても組み合わされていなくてもよい）（食器洗い機用組成物の場合に乾燥物質に関して表わして洗剤組成物の総重量の0～30%）；

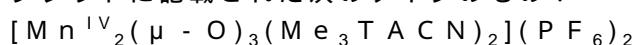
【0041】

40

硫酸ナトリウムや塩化ナトリウムタイプの充填剤（乾燥物質に関して表わして組成物の総重量の0～50%）；

【0042】

遷移金属を含む漂白用錯体、特に鉄、マンガン及びコバルトの錯体、例えば米国特許第4728455号、同第5114606号、同第5280117号の各明細書、ヨーロッパ特許公開第909809A号公報、米国特許第5559261号明細書、国際公開WO96/23859号、同WO96/23860号及び同WO96/23861号の各パンフレットに記載された次のタイプのもの：



$[\text{Fe}^{II}(\text{Me}_4\text{py})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ 又は

50

$[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_3)_5(\text{OAc})](\text{OAc})_2$;

【0043】

各種のその他の添加剤、例えば洗剤組成物のpHに影響を及ぼすもの、特に洗浄母液中に可溶のアルカリ化剤や酵素、芳香剤、染料及び金属腐蝕防止剤。

【0044】

3イン1洗浄及び濯ぎ用組成物は特に有機ビルダー及びトリポリリン酸ナトリウムの濃度が高いという点で2イン1洗浄及び濯ぎ用組成物と異なる。

【0045】

好ましくは、3イン1洗浄及び濯ぎ用組成物は、次のものを含む：

- ・トリポリリン酸ナトリウム 40%以上 10
- ・少なくとも1種の水溶性アミノホスホネート又は有機ホスホネート 1%以上
- ・有機ポリマービルダー又はアクリルコポリマービルダー 少なくとも2%。

【0046】

ツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物は、液体、ゲル、ばら粉末又は圧縮粉末の形にあることができる。該組成物は、単層又は多層タブレットの形にあるのが好ましい。

【0047】

1つの特に有利な具体例は、本発明に従えば、前記の水溶性又は分散性の両性コポリマーを水溶性の固体状無機担体上に吸着及び/又は吸収させた状態で含む固体状予備配合製品の形、特に粒体の形で該両性コポリマーを使用することから成る。 20

【0048】

本発明は、第2に、新規の工業製品としての、自動食器洗い機用のツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物用に意図される乾燥固体状予備配合製品であって、少なくとも1種の水溶性無機材料から成る微粒状固体状担体上に前記両性コポリマーの溶液又は分散体を吸着及び/又は吸収させたものから本質的に成る、前記予備配合製品を提供する。

【0049】

水溶性無機担体には、アルカリ金属（好ましくはナトリウム）硫酸塩、トリポリリン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩及びセスキ炭酸塩が包含される。該担体は、トリポリリン酸ナトリウム（好ましくは霧化によって得られた酸無水物の形のもの）であるのが特に好ましい。 30

【0050】

両性コポリマー/無機担体の重量比は、乾燥物質に関して表わして、5/95~50/50、好ましくは10/90~30/70である。

【0051】

前記予備配合製品は、中心（メジアン）直径が250~1000μm（粒子寸法篩分析による測定）である共粒体の形を探るのが好ましい。

【0052】

前記予備配合製品は、両性コポリマーの水性溶液又は分散体（10~40%、好ましくは15~35%の固形分含有率を有するもの）を用いて微粒状形態の担体材料を造粒することによって得ることができる。微粒状形態の担体材料は、150~700μmの中心直径を有することができる。造粒操作は、ドラム、プレート、流動床等のような造粒装置を用いて連続的に実施することができる。必要ならば、流動性を高めるために、得られた共粒体を（特に流動床中で）乾燥させる。 40

【0053】

前記予備配合製品にはさらに、その他の成分、特にノニオン性界面活性剤及び有機コビルダー（すでに上に挙げたもの）を含ませることもできる。

【0054】

本発明は、第3に、台所用品及び食卓用食器類の機械洗浄用のツーインワン又はスリーインワン洗浄及び濯ぎ用組成物に上記の少なくとも1種の水溶性若しくは分散性の両性コポリマー又は上記の少なくとも1種の予備配合製品を有効量で添加することによって該 50

組成物の汚れ再付着防止特性を強化する方法を提供する。両性コポリマーの量並びに適宜に存在させるその他の添加剤の性状及び量は、すでに上に挙げた通りである。

【0055】

本発明はさらに、

- ・トリポリリン酸ナトリウム 少なくとも 20 重量%、好ましくは 25 ~ 60 重量%
- ・1 ~ 4 の範囲、好ましくは 1.5 ~ 3.5 の範囲、非常に特定的には 1.7 ~ 2.8 の範囲の $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ モル比を有するケイ酸ナトリウム 15 重量%未満、好ましくは 10 重量%未満、非常に特定的には 5 重量%未満、より一層特定的には 1 重量% ~ 5 重量%未満の範囲、
- ・上記の両性コポリマー 0.02 ~ 0.5 重量%、
- ・ノニオン性界面活性剤 0.1 ~ 20 重量%、好ましくは 0.2 ~ 10 重量%、非常に特定的には 0.2 ~ 5 重量%

(上記の百分率は、乾燥物質に関して表わしたものである)

を含む、機械食器洗い用高性能 2 イン 1 又は 3 イン 1 洗浄及び濯ぎ用配合物を含む新規の工業製品を提供する。

【0056】

好ましくは、前記ケイ酸ナトリウムは、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 比が 1.5 ~ 3.5 の範囲であってよい水和ケイ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムとの共粒体（ここで、ケイ酸塩対炭酸塩の重量比は 5 / 95 ~ 45 / 55 の範囲であってよく、15 / 85 ~ 35 / 65 の範囲であるのが好ましい）（例えばロディア社より販売されている NABION 15）を含む。

【0057】

前記の 2 イン 1 又は 3 イン 1 配合物にはさらに、食器洗い用組成物中に存在する通常の添加剤（例えば上に記載したもの）を上に記載した量で含ませることができる。

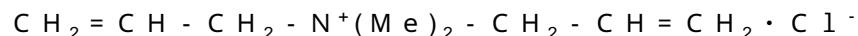
【実施例】

【0058】

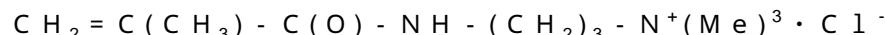
以下の実施例は、例示として与えたものである。略号は次の意味を有する：

A A : アクリル酸

D A D M A C : ジメチルジアリルアンモニウムクロリド



M A P T A C : (メタクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロリド



D i Q U A T : 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+(\text{Me})_2 - \text{CH}_2 - \text{C}$

$\text{H(OH)} - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{Me})_3 \cdot \text{Cl}^-$ のカチオン性モノマー

S T P P : トリポリリン酸ナトリウム

【0059】

汚れ再付着防止試験のプロトコル

洗浄及び濯ぎ用配合物を食器洗い機中のこの目的のために設けられた区画中に導入することによって該配合物を食器洗い機中で用いる。被験ポリマー 0.1 % 又は 0.2 % を含有させた慣用の洗剤粉末 20 g をこの方法で用いる。食器洗い機中に規則的な態様で配置させた 10 枚のソーダガラスに対して、試験を実施する。この食器洗い機中に 40 g の「汚れ」を導入する。用いた汚れは、サラダクリーム (50 %)、ケチャップ (5 %)、マヨネーズ (10 %)、ミルク (25 %) 及び生クリーム (10 %) の混合物である。同一条件下で 3 回の連続サイクルを 65 において実施する。乾燥時に、15 人の訓練された審査員がガラスを（透明性、光沢及び痕跡がないことについて）評価する。各審査員が次の尺度で -10 ~ +10 の範囲の評点を与える。

-10 : 汚れ付着、白色曇り又は対照例よりはるかによく目に見える汚れ痕跡

-5 : 汚れ付着、白色曇り又は対照例よりよく目に見える汚れ痕跡

0 : ポリマーなしの慣用の粉末（対照例）：白色曇り及びはっきり目に見える汚れ痕跡

+3 : 12 ~ 24 個の汚れ痕跡、白色曇り

+5 : 4 ~ 12 個の汚れ痕跡、僅かな白色曇り

10

20

30

40

50

+ 7 : 4 個未満の汚れ痕跡、非常に僅かな白色曇り
+ 10 : きれいなガラス、汚れ痕跡や白色曇りなし。

【0060】

被験ポリマー :

A A / D A D M A C : モル分布 8 5 / 1 5
A A / D A D M A C : モル分布 7 0 / 3 0
A A / D A D M A C : モル分布 6 0 / 4 0
A A / D A D M A C : モル分布 5 0 / 5 0
A A / D I Q U A T : モル分布 6 0 / 4 0
A A / M A P T A C : モル分布 6 0 / 4 0

10

【0061】

例 1 : 3 イン 1 タブレット又は粉末配合物

濯ぎ用の塩や再生用の塩なしで硬水 (40 °T H) を用いて試験を実施する。試験した配合物は次の通りである :

【0062】

【表 1】

NABION 15(ビルダー、ケイ酸ナトリウム／炭酸ナトリウムの共グラニュール)	25%
--	-----

20

Rhodiaphos HD7(STPP)	52%
----------------------	-----

Antarox B12 DF(ノニオン性界面活性剤、消泡剤)	0. 9%
--------------------------------	-------

Antarox B79R(ノニオン性界面活性剤)	0. 9%
--------------------------	-------

Briquest 543-25S(ホスホン酸塩)	1. 1%
--------------------------	-------

過ホウ酸塩一水和物(漂白剤)	8%
----------------	----

TAED(漂白触媒)	2%
------------	----

30

Rhodoline DP 226 35(ポリマー系ビルダー)	2%
--------------------------------	----

アミラーゼ(酵素)	1. 3%
-----------	-------

プロテアーゼ(酵素)	0. 7%
------------	-------

被験ポリマー	0. 2%
--------	-------

Na ₂ SO ₄	5. 9%
---------------------------------	-------

40

【0063】

この配合物は、粉末の形、又は 2 MPa の圧力下で 20 g の粉末を圧縮することによって得られた直径 44 mm、厚さ 1 cm のタブレットの形にある。結果は次の通りだった。

【0064】

【表2】

AA/DA DMAC 85/15	AA/DA DMAC 60/40	AA/DA DMAC 50/50	AA/DI QUAT 60/40	AA/MA PTAC 60/40	ポリマー なしの 対照例
+6	+9	+4	+2	+2	0

【0065】

対照例やモル分布50/50のAA/DA DMACコポリマー、モル分布60/40のAA/DI QUATコポリマー又はモル分布60/40のAA/MA PTACコポリマーと比較して、モル分布85/15及び60/40のAA/DA DMACコポリマー0.2%を存在させた場合には、汚れ再付着防止及び濯ぎに関して真の利点がもたらされることがわかる。

【0066】

例2：2イン1タブレット又は粉末配合物

濯ぎ用の塩なしで硬水(40°C TH)を用いて試験を実施する。試験した配合物は次の通りである：

【0067】

【表3】

NABION 15(ビルダー、ケイ酸ナトリウム/炭酸ナトリウムの共グラニュール)	34%	10
Rhodiaphos HD7(STPP)	30%	
Antarox B12 DF(ノニオン性界面活性剤、消泡剤)	0.8%	
Antarox B79R(ノニオン性界面活性剤)	0.8%	
Briquest 543-45AS(ホスホン酸塩)	0.8%	20
過ホウ酸塩一水和物(漂白剤)	8%	
TAED(漂白触媒)	2%	
Rhodoline DP 226 35(ポリマー系ビルダー)	1.5%	
アミラーゼ(酵素)	1.3%	
プロテアーゼ(酵素)	0.7%	40
Na ₂ SO ₄	20%	
被験ポリマー	0.1%	

【0068】

この配合物は、粉末の形、又は4 MPaの圧力下で20gの粉末を圧縮することによって得られた直径44mm、厚さ1cmのタブレットの形にある。結果は次の通りだった。

【0069】

【表4】

AA／DA DMAC 85／15	AA／DA DMAC 60／40	AA／DA DMAC 50／50	AA／DI QUAT 60／40	AA／MA PTAC 60／40	ポリマー なしの 対照例
+5	+7	+3	+1	+1	0

【0070】

対照例やモル分布50／50のAA／DADMACコポリマー、モル分布60／40のAA／DIQUATコポリマー又はモル分布60／40のAA／MAPTACコポリマーと比較して、モル分布85／15及び60／40のAA／DADMACコポリマー0.1%を存在させた場合には、汚れ再付着防止及び濯ぎに関して真の利点がもたらされることがわかる。

10

【0071】

例3：3イン1配合物

下記の表に与えた配合物を用いて例1に記載した操作を実施する。

【0072】

【表5】

配合		
ノニオン性界面活性剤	0.9%	0.9%
無水STPP	50%	50%
過ホウ酸ナトリウム一水和物	8%	8%
二ケイ酸ナトリウム	14%*	3.48%**
炭酸ナトリウム	6.6%	6.6%**
Sokalan CP5(ポリマー系ビルダー)	2%	2%
ホスホン酸塩	1%	1%
TAED	2%	2%
酵素(プロテアーゼ+アミラーゼ)	2%	2%
60／40のAA／DADMACポリマー	0.1%	0.1%
硫酸ナトリウム	qs 100***	qs 100
試験結果	+5	+9

20

30

40

* 霧化させた二ケイ酸ナトリウム(80%)によって提供される。

** 12%のNABION 15によって提供される。

*** qs 100とは、全体が100%になるのに足りる量を意味する。以下の表においても同じ。

【0073】

二ケイ酸塩含有率が低下するにつれて汚れ再付着防止及び濯ぎに関する利点が改善され

50

ることが明らかである。

【0074】

例4：3イン1配合物

下記の表に与えた配合物を用いて例1に記載した操作を実施する。

【0075】

【表6】

配合					
ノニオン性界面活性剤	1. 8%	1. 8%	1. 8%	1. 8%	1. 8%
無水STPP	52%	52%	52%	52%	52%
過ホウ酸ナトリウム－水和物	8%	8%	8%	8%	8%
二ケイ酸ナトリウム	3. 48%**	7%*	12%*	18%*	
炭酸ナトリウム	6. 6%**	6. 6%	6. 6%	6. 6%	6. 6%
Briquest 543-25S(ホスホン酸塩)	1. 1%	1. 1%	1. 1%	1. 1%	1. 1%
Rhodoline DP 226 35 (ポリマー・ビルダード)	2%	2%	2%	2%	2%
TAED	2%	2%	2%	2%	2%
酵素(プロテアーゼ+アミラーゼ)	2%	2%	2%	2%	2%
70/30のAA/DADMACボリマー	0. 1%	0. 1%	0. 1%	0. 1%	0. 1%
硫酸ナトリウム	qs 100	qs 100	qs 100	qs 100	qs 100
試験結果	+9	+8	+5	+3	

* 霧化させた二ケイ酸ナトリウム(80%)によって提供される。

** 12%のNABION 15によって提供される。

【0076】

二ケイ酸塩含有率が低下するにつれて汚れ再付着防止及び濯ぎに関する利点が改善されることが明らかである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 11 D 3/08 (2006.01)	C 11 D 3/08
C 11 D 17/06 (2006.01)	C 11 D 17/06
C 11 D 17/08 (2006.01)	C 11 D 17/08
C 08 F 226/04 (2006.01)	C 08 F 220/04 C 08 F 226:04 C 08 F 222/02 C 08 F 226:04

(72)発明者 エリック オーベ

アメリカ合衆国 0 8 5 4 0 ニュージャージー、プリンストン、プロスペクト アベニュー 6
4 9

(72)発明者 ゲアリー エンブレトン

アメリカ合衆国 9 4 5 6 8 カリフォルニア、ダブリン、ウエストポート ウェイ 4 3 3 7

審査官 服部 智

(56)参考文献 特開平06-179893(JP,A)
特開平05-221848(JP,A)
特開2002-060784(JP,A)
特表2003-505535(JP,A)
特表2002-541304(JP,A)
特表2002-502445(JP,A)
国際公開第01/005921(WO,A1)
国際公開第00/060037(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/00-19/00