

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-504502

(P2018-504502A)

(43) 公表日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 17/08 (2006.01)	C 1 1 D 17/08	4 H 0 0 3
C 1 1 D 3/40 (2006.01)	C 1 1 D 3/40	
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37	
C 1 1 D 3/33 (2006.01)	C 1 1 D 3/33	
C 1 1 D 3/20 (2006.01)	C 1 1 D 3/20	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-541029 (P2017-541029)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成28年2月1日 (2016.2.1)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成29年9月29日 (2017.9.29)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/052020		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・シュトラッセ 38
(87) 国際公開番号	W02016/124516		Carl-Bosch-Strasse
(87) 国際公開日	平成28年8月11日 (2016.8.11)		38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(31) 優先権主張番号	15153658.8	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成27年2月3日 (2015.2.3)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性製剤、それらの製造及び使用

(57) 【要約】

- (A) 少なくとも 1 種の顔料又は少なくとも 1 種の染料、
 (B) 少なくとも 1 種の分散剤であって、
 (B 1) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{10}$ -ジカルボン酸と少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_{20}$ -オレフィンのコポリマー、及びそれらのアルカリ金属塩、及び
 (B 2) 芳香族スルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩、
 から選択される、少なくとも 1 種の分散剤、
 (C) MGD A, GLD A、IDS、クエン酸、及びそれらのそれぞれのアンモニウム及びアルカリ金属塩から選択される少なくとも 1 種のキレート剤、
 (D) 水、
 を含有する水性製剤であって、
 前記顔料 (A) 又は染料 (A) の濃度が、水性製剤の全体に対して、5 ~ 500 ppm の範囲にあり、
 前記分散剤 (B) の前記顔料 (A) 又は染料 (A) に対する質量比が、それぞれ、1 : 5 ~ 3 : 1 の範囲にある。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 少なくとも 1 種の顔料又は少なくとも 1 種の染料、
(B) 少なくとも 1 種の分散剤であって、
(B1) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{10}$ - ジカルボン酸と少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_{20}$ - オレフィンのコポリマー、及びそれらのアルカリ金属塩、及び
(B2) 芳香族スルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩、
から選択される、分散剤、
(C) MGD A、GLD A、IDS、クエン酸、及びそれらのそれぞれのアンモニウム及びアルカリ金属塩から選択される少なくとも 1 種のキレート剤、
(D) 水、
を含有する水性製剤であって、

10

前記顔料 (A) 又は染料 (A) の濃度が、水性製剤の全体に対して、5 ~ 500 ppm の範囲にあり、
前記分散剤 (B) の前記顔料 (A) 又は染料 (A) に対する質量比が、それぞれ、1 : 5 ~ 3 : 1 の範囲にあることを特徴とする水性製剤。

【請求項 2】

前記製剤が 8 ~ 14 の pH 値を有する、請求項 1 に記載の水性製剤。

【請求項 3】

前記製剤が実質的に酵素を含有しない、請求項 1 又は 2 に記載の水性製剤。

20

【請求項 4】

前記キレート剤 (C) が、MGD A、GLD A、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、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の水性製剤。

【請求項 5】

前記キレート剤 (C) が、メチルグリシン二酢酸 (MGD A) の L - 及び D - 鏡像体の混合物、又はそのそれぞれの、モノ - 、ジ - 若しくはトリアルカリ金属、又はモノ - 、ジ - 若しくはトリアンモニウム塩であり、前記混合物が、10 ~ 75 % 範囲の鏡像体過剰率 (ee) でそれぞれの L - 異性体を主に含有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の水性製剤。

【請求項 6】

10 ~ 60 質量 % の全固形分を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の水性製剤。

30

【請求項 7】

分散剤 (B2) が、ホルムアルデヒドと反応したものでもよいナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩から選択される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の水性製剤。

【請求項 8】

(B1) 中の前記少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_{20}$ - オレフィンがジイソブテンから選択される、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の水性製剤。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の水性製剤を含有する、透明又は半透明の包装体。

40

【請求項 10】

前記包装体がポリビニルアルコールから製造される、請求項 9 に記載の包装体。

【請求項 11】

前記包装体が、2 つの区画、3 つの区画又は多区画の包装体であり、その中の 1 つの区画が請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の水性製剤を含有し、その他の区画が含有しない、請求項 9 又は 10 に記載の包装体。

【請求項 12】

前記包装体が、2 つの区画、3 つの区画又は多区画のポーチであり、その中の 1 つの区画が請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の水性製剤を含有し、その他の区画が含有しな

50

い、請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の包装体。

【請求項 13】

洗濯洗浄又は自動食器洗浄のための単回単位用量としての、請求項 9 から 12 のいずれか一項に記載の包装体の使用。

【請求項 14】

自動食器洗浄に有用なゲルの製造のための、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の水性製剤の使用。

【請求項 15】

(a) 少なくとも 1 種の分散剤 (B) と、少なくとも 1 種の顔料 (A) 又は少なくとも 1 種の染料 (A) と、水 (D) との混合物を提供する工程と、

(b) 少なくとも 1 種のキレート剤 (C) と混合する工程とを含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の水性製剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

(A) 少なくとも 1 種の顔料又は少なくとも 1 種の染料、

(B) 少なくとも 1 種の分散剤であって、

(B1) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{10}$ - ジカルボン酸と少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_{20}$ - オレフィンのコポリマー、及びそれらのアルカリ金属塩、及び

(B2) 芳香族スルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩、

から選択される、分散剤、

(C) MGD A, GLD A、IDS、クエン酸、及びそれらのそれぞれのアンモニウム及びアルカリ金属塩から選択される少なくとも 1 種のキレート剤、

(D) 水、

を含有する水性製剤に関し、

顔料 (A) 又は染料 (A) の濃度が、水性製剤の全体に対して、 $5 \sim 500 \text{ ppm}$ の範囲にあり、

分散剤 (B) の顔料 (A) 又は染料 (A) に対する質量比が、それぞれ、 $1 : 5 \sim 3 : 1$ の範囲にある。

【背景技術】

【0002】

キレート剤は、カルシウム及び / 又はマグネシウムからの塩を水から除去する多くの用途に必要とされている。例としては、自動食器洗浄組成物 (これに限定されない) のようなアルカリ性条件下で作用する硬質表面洗浄組成物、及びさらに洗濯洗浄組成物 (これに限定されない) のような布地洗浄組成物が挙げられる。メチルグリシン二酢酸 (methyl glycine diacetic acid) (MGD A) 及びグルタミン酸二酢酸 (glutamic acid diacetic acid) (GLD A) 並びにそれらのそれぞれのアルカリ金属塩などのキレート剤は、有用であり、かつ Ca^{2+} 及び Mg^{2+} などのアルカリ土類金属イオンに対して環境に優しい金属イオン封鎖剤である。それらは、リン酸塩類の金属イオン封鎖剤、例えばトリポリリン酸ナトリウム (「STPP」) と置き換えることができ、この置き換えは、現在、環境上の理由から、多くの国で行われている。したがって、MGD A 及び関連する化合物は、推奨されており、様々な目的、例えば洗濯洗剤、自動食器洗浄 (ADW) の製剤、特にいわゆる無リン酸塩洗濯洗剤及び無リン酸塩 ADW 製剤に使用される。このようなキレート剤を輸送するために、多くの場合には、顆粒などの固体又は水性溶液が利用されている。

【0003】

自動食器洗浄及び洗濯ケアのために、いわゆる単回単位用量 (single unit dose) の商業的重要性が高まっている。このような単位用量が、洗浄及びすすぎ工程に対して適切な量の成分を含み、かつ、それらが、最終消費者 (end-user) により容易に自動食器洗浄機

10

20

30

40

50

又は洗濯機に入れることができるので（例えば、WO 2002/042400及びWO 2011/072017に参照する）、最終消費者にとって非常に便利である。単位用量の例としては、錠剤及びペレット、特にポーチが挙げられる。多区画ポーチの形態のポーチも開示されている（WO 2009/112994に参照する）。

【0004】

自動食器洗浄及び洗濯ケアのための製剤の重要なタイプは、ゲルの形態であり得る。ゲルは、そのまま、又は単位用量の一部として、又は単位用量として販売されてもよい。

【0005】

ポーチにおいて、チマーケティング特徴の様々な形態が開発されました。特定の特徴は、2つ以上の区画を有する包装体である。区画は、単位用量の異なる成分で充填されてもよい。このような区画は、それぞれの単位用量の利用条件下で水溶性であるフィルムにより、互いに分離されてもよい。別の方法で相容性のないこのような成分（例えば一方の酵素及び他方の漂白剤）を別個の区画に入れることは（例えば、EP 2 217 690 B1に参照）、魅力的である。

10

【0006】

マーケティング目的のための興味深い特徴は、異なる区画が異なる色を有してもよいことである。しかしながら、キレート剤の水溶液を含む区画は、比較的短時間、例えば2週間以内に退色を起こすことが判明した。当該退色は、このような単位用量の通常の貯蔵寿命内に全体の効果が失われるため、商業的に許容できない。さらに、消費者は、退色が活性の低下と関連していると考えられることが可能である。

20

【0007】

しかしながら、広告目的のために、多区画包装体中のキレート剤の少なくとも一部は、カラフルな製剤、例えば14日間を超えてもその色を維持するカラフルな溶液又は分散液中にあることが望ましい。MGDAの存在下で、色の退色は、WO 2014/037746に開示されている。この問題に対する解決策は、異なる相でMGDA及び着色剤を有することである。しかしながら、この解決策は、高級な外観を提供しない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】WO 2002/042400

30

【特許文献2】WO 2011/072017

【特許文献3】WO 2009/112994

【特許文献4】EP 2 217 690 B1

【特許文献5】WO 2014/037746

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明は、室温で14日間以上保存する時にその色を維持し、布地ケア組成物又は硬質表面洗浄組成物などのケア組成物の成分として使用することができる、少なくとも1種の環境に優しいキレート剤の着色された水性製剤を提供することを目的とした。さらに、本発明は、14日間以上にわたってその色を維持する水性組成物の製造方法を提供することを目的とした。さらに、本発明は、カラフルな水性製剤の利用を提供することを目的とした。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

したがって、以下、本発明によって、本発明の製剤又は本発明の水性製剤又は本発明の（水性）製剤とも称され、最初に定義された水性製剤が見出された。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の水性製剤は、連続相としての水（D）を含有する。水（D）はキレート剤（C

50

）の溶媒とする。本発明のある実施態様において、水は唯一の溶媒である。他の実施態様において、溶媒は、水、並びに、少なくとも１種の水溶性又は水混和性有機溶媒、例えばエタノール、イソプロパノール、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を含む。他の実施態様において、前記連続相は任意の有機溶媒を含有しない。

【００１２】

水（Ｄ）は、塩分含有水、蒸留水及び脱塩水から選択されてもよい。好ましくは、脱塩水を使用する。

【００１３】

本発明の水性製剤は、

（Ａ）以下、それぞれ、顔料（Ａ）又は染料（Ａ）とも称される、少なくとも１種の顔料又は少なくとも１種の染料、
を含有する。顔料（Ａ）は特定の形態で存在する。

【００１４】

本発明の目的のための顔料（Ａ）は、ドイツ標準規格ＤＩＮ ５５９４４に定義されるように、実質的に不溶性で、微細に分散した有機又は無機着色剤である。

【００１５】

有機顔料の好ましい例は、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アントラントロン顔料、アントラキノン顔料、アントラピリミジン顔料、キナクリドン顔料、キノフタロン顔料、ジオキサジン顔料、フラバントロン顔料、インダントロン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、イソビオラントロン顔料、金属錯体顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、フタロシアニン顔料、ピラントロン顔料、チオインジゴ顔料及びトリアリアルカルボニウム顔料から選択される。

【００１６】

無機顔料の実例としては、

酸化亜鉛、硫化亜鉛、リトボン、鉛白、硫酸鉛、チョーク、二酸化チタン；

酸化鉄イエロー、カドミウムイエロー、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、クロムイエロー、クロム酸鉛、バナジウム酸ビスマス、ナポリイエロー又は亜鉛黄；
群青、コバルトブルー、マンガンブルー、鉄ブルー；

ウルトラマリングリーン、コバルトグリーン、酸化クロム（酸化クロムグリーン）；

ウルトラマリンバイオレット、コバルトバイオレット、マンガンバイオレット；

ウルトラマリンレッド、モリブデートレッド、クロムレッド、カドミウムレッド；

酸化鉄ブラウン、クロム鉄ブラウン、亜鉛鉄ブラウン、マンガンチタン茶ブラウン；

酸化鉄ブラック、鉄－マンガンブラック、スピネルブラック、カーボンブラック；

オレンジスピネル及びコランダム、カドミウムオレンジ、クロムオレンジ、モリブデン酸鉛；

アルミニウム又はＣｕ／Ｚｎ合金が挙げられる。

【００１７】

好ましくは、カーボンブラック、酸化鉄顔料、例えば酸化鉄イエロー、酸化鉄ブラウン及び酸化鉄ブラック、酸化亜鉛、並びに酸化チタンである。

【００１８】

好ましくは、顔料（Ａ）は有機顔料又は金属顔料から選択される。

【００１９】

有機顔料の実例としては、

モノアゾ顔料：Ｃ．Ｉ．Ｐigment Brown 25；Ｃ．Ｉ．Pigment Orange 5、13、36及び67；Ｃ．Ｉ．Pigment Red 1、2、3、5、8、9、12、17、22、23、31、48：1、48：2、48：3、48：4、49、49：1、52：1、52：2、53、53：1、53：3、57：1、63、112、146、170、184、210、245及び251；Ｃ．Ｉ．Pigment

10

20

30

40

50

Yellow 1、3、73、74、65、97、151及び183；

ジスアゾ顔料：C.I. Pigment Orange 16、34及び44；C.I. Pigment Red 144、166、214及び242；C.I. Pigment Yellow 12、13、14、16、17、81、83、106、113、126、127、155、174、176及び188；

アントラントロン顔料：C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3)；

アントラキノ顔料：C.I. Pigment Yellow 147及び177；C.I. Pigment Violet 31；

アントラキノ顔料：C.I. Pigment Yellow 147及び177；C.I. Pigment Violet 31； 10

アントラピリミジン顔料：C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20)；

キナクリドン顔料：C.I. Pigment Red 122、202及び206；C.I. Pigment Violet 19；

キノフタロン顔料：C.I. Pigment Yellow 138；

ジオキサジン顔料：C.I. Pigment Violet 23及び37；

フラバントロン顔料：C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1)；

インダントロン顔料：C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4)及び64 (C.I. Vat Blue 6)； 20

イソインドリン顔料：C.I. Pigment Orange 69；C.I. Pigment Red 260；C.I. Pigment Yellow 139及び185；

イソインドリノン顔料：C.I. Pigment Orange 61；C.I. Pigment Red 257及び260；C.I. Pigment Yellow 109、110、173及び185；

イソピオラントロン顔料：C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1)；

金属錯体顔料：C.I. Pigment Yellow 117、150及び153；C.I. Pigment Green 8； 30

ペリノン顔料：C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7)；C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15)；

ペリレン顔料：C.I. Pigment Black 31及び32；C.I. Pigment Red 123、149、178、179 (C.I. Vat Red 23)、190 (C.I. Vat Red 29)及び224；C.I. Pigment Violet 29；

フタロシアニン顔料：C.I. Pigment Blue 15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6及び16；C.I. Pigment Green 7及び36； 40

ピラントロン顔料：C.I. Pigment Orange 51；C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4)；

チオインジゴ顔料：C.I. Pigment Red 88及び181 (C.I. Vat Red 1)；C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3)；

トリアリールカルボニウム顔料：C.I. Pigment Blue 1、61及び62；C.I. Pigment Green 1；C.I. Pigment Red 81、81：1及び169；C.I. Pigment Violet 1、2、3及び27；C.I. Pigment Black 1 (アニリンブラック)；C.I. Pigment Yellow 101 (アルダジンイエロー)、C.I. Pigment Brown 22が拳 50

げられる。

【0020】

特に好ましい顔料の例は：C . I . Pigment Yellow 138、C . I . Pigment Red 122、C . I . Pigment Violet 19、C . I . Pigment Blue 15 : 1、15 : 3及び15 : 4、C . I . Pigment Black 7、C . I . Pigment Orange 5、38及び43、並びに、C . I . Pigment Green 7である。

【0021】

さらに好適な顔料(A)は、赤銅、銀ブロンズ、イリオジン顔料、マイカなどの金属顔料である。

10

【0022】

染料(A)の例としては、Acid Red 1、Acid Red 52、Acid Blue 9、Acid Yellow 3、Acid Yellow 23、Acid Yellow 73、Pigment Yellow 101、Acid Green 1、Solvent Green 7及びAcid Green 25が挙げられる。

【0023】

顔料(A)の平均直径は、典型的に、20nm~1.5µmの範囲、好ましくは100~300nmの範囲にある。

【0024】

本発明の一実施態様において、顔料(A)は、球形又は実質的に球形、すなわち、最大直径の最小直径に対する比が、1.0から2.0、好ましくは1.5以下の範囲にある粒子形態で存在する。

20

【0025】

本発明の水性製剤は、以下、分散剤(B)とも称される、少なくとも1種の分散剤をさらに含有する。分散剤(B)は、

(B1)以下、コポリマー(B1)又は分散剤(B1)とも称される、少なくとも1種のエチレン性不飽和C₄~C₁₀-ジカルボン酸と少なくとも1種のC₄~C₂₀-オレフィンのコポリマー、及びそれらのアルカリ金属塩、並びに

(B2)以下、スルホン酸(B2)又は分散剤(B2)とも称される、芳香族スルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩、

30

【0026】

コポリマー(B1)は、少なくとも1種のエチレン性不飽和C₄~C₁₀-ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メタコン酸又は無水マレイン酸、好ましい例はマレイン酸及び無水マレイン酸である)と、少なくとも1種のC₄~C₂₀-オレフィン、好ましくは少なくとも1種のC₄~C₂₀-オレフィン(例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、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)、又は分岐状C₄~C₂₀-オレフィン(例えば、イソ-1-オクテン、イソ-1-ドデセン、ジシソブテン及びトリイソブテン)との、ランダムコポリマー、又はブロックコポリマー、又は好ましくは交互コポリマーである。また、コポリマー(B1)は上記の酸のそれぞれのアルカリ金属塩から選択されてもよい。コポリマー(B1)に関するアルカリ金属塩という用語は、部分的に又は完全に中和されたコポリマー(B1)を指し、該当中和は、アルカリ金属、例えばカリウム若しくは好ましくはナトリウム、又はそれらの混合物を用いて行われる。エチレン性不飽和C₄~C₁₀-ジカルボン酸のC₄~C₂₀-オレフィンに対するモル比は、1:10~10:1、好ましくは1:3~3:1、さらにより好ましくは1:1.5~1.5:1の範囲にある。交互コポリマーの場合、好ましいモル比は1:1.25~1.25:1の範囲にある。

40

【0027】

コポリマー(B1)のさらにより好ましい例は、無水マレイン酸、ジイソブテン、及び

50

それらのそれぞれのアルカリ金属塩のランダムコポリマー、又はブロックコポリマー、又は好ましくは交互コポリマーである。

【0028】

本発明の一実施態様において、コポリマー（B1）は、7のpHで1質量%の水溶液中にISO 1628-1に従って決定された、フィケンチャーによるK-値を、25～45の範囲に有するものから選択される。

【0029】

スルホン酸（B2）は、ベンゼンスルホン酸、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、特にナフタレン-1,5-ジスルホン酸、ナフタレン-2,7-ジスルホン酸、オルト-及びパラ-トルエンスルホン酸、オルト-及びパラ-C₂～C₂₀-アルキルベンゼンスルホン酸、及び上記の2種以上の混合物、並びに、特にポリマー-スルホン酸、例えば、リグニンスルホン酸、及び少なくとも1種の脂肪族アルデヒド（例えば、アセトアルデヒド又は特にホルムアルデヒド）と少なくとも1種の芳香族スルホン酸（例えば、ベンゼンスルホン酸、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸、オルト-及びパラ-トルエンスルホン酸、オルト-及びパラ-C₂～C₂₀-アルキルベンゼンスルホン酸、及び上記の2種以上の混合物）とのポリマー縮合生成物から選択されてもよい。

10

【0030】

本発明の一実施態様において、スルホン酸（B2）は、移動相としての、60質量%の0.1モル/lのNaNO₃水溶液と、30質量%のテトラヒドロフランと、10質量%のアセトニトリルとの混合物、及び固定相としての架橋ヒドロキシエチルメタクリレートを使用して、GPCにより決定した、500～30,000g/mol、好ましくは4,500～6,000g/molの範囲の平均分子量M_wを有するもののナトリウム塩（完全に中和された）から選択される。

20

【0031】

本発明の一実施態様において、少なくとも1種の脂肪族アルデヒドと少なくとも1種の芳香族スルホン酸と重縮合物は、1.5:1～1:1.5、好ましくは1.5:1～1:1.1の範囲の合計モル比での脂肪族アルデヒド（単数又は複数）及び芳香族スルホン酸（単数又は複数）を用いて製造される。

【0032】

スルホン酸（B2）は、遊離酸として、又は好ましくは部分的に若しくは完全に中和された状態で利用されてもよい。前記中和は、アルカリ金属、例えばカリウム若しくは好ましくはナトリウム、又はそれらの混合物で行われた。完全な中和はさらにより好ましい。

30

【0033】

本発明の好ましい実施態様において、スルホン酸（B2）は、ホルムアルデヒドと反応したものでよいナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩から選択される。通常、前記反応は、縮合反応又は重縮合反応である。

【0034】

分散剤（B）の顔料（A）又は染料（A）に対する質量比は、それぞれ、3:1～1:5、好ましくは2.5:1～1:2、さらにより好ましくは1.6:1～1:1.1の範囲にある。

40

【0035】

本発明の水性製剤は、以下、キレート剤（C）とも略称される、少なくとも1種のキレート剤（C）をさらに含有する。キレート剤（C）は、MGDAとも称されるメチルグリシン二酢酸、GLDAとも称されるグルタミン酸二酢酸、IDSとも称されるイミノジコハク酸、クエン酸、並びに、それらのそれぞれのアンモニウム及びアルカリ金属塩（アルカリ金属塩とも称される）から選択される。

【0036】

この明細書において、MGDAのアルカリ金属塩は、MGDAの、リチウム塩、カリウム塩、及び好ましくはナトリウム塩から選択される。MGDAは、それぞれのアルカリ金

50

属で部分的に又は完全に中和することができる。好ましい実施態様において、平均 2.7 ~ 3 の M G D A の C O O H 基は、アルカリ金属、好ましくはナトリウムで中和される。特に好ましい実施態様において、キレート剤 (C) は M G D A の三ナトリウム塩である。

【0037】

同様に、G L D A のアルカリ金属塩は、グルタミン酸二酢酸の、リチウム塩、カリウム塩、及び好ましくはナトリウム塩から選択される。G L D A は、それぞれのアルカリ金属で部分的に又は完全に中和することができる。好ましい実施態様において、平均 3.5 ~ 4 の G L D A の C O O H 基は、アルカリ金属、好ましくはナトリウムで中和される。特に好ましい実施態様において、キレート剤 (C) は G L D A の四ナトリウム塩である。

【0038】

同様に、I D S のアルカリ金属塩は、イミノジコハク酸の、リチウム塩、カリウム塩、及び好ましくはナトリウム塩から選択される。I S D は、それぞれのアルカリ金属で部分的に又は完全に中和することができる。好ましい実施態様において、平均 3.5 ~ 4 の I D S の C O O H 基は、アルカリ金属、好ましくはナトリウムで中和される。特に好ましい実施態様において、キレート剤 (C) は I D S の四ナトリウム塩である。

【0039】

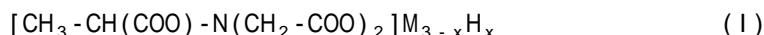
この明細書において、クエン酸のアルカリ金属塩は、クエン酸の、リチウム塩、カリウム塩、及び好ましくはナトリウム塩から選択される。クエン酸は、それぞれのアルカリ金属で部分的に又は完全に中和することができる。好ましい実施態様において、平均 2.7 ~ 3 のクエン酸の C O O H 基は、アルカリ金属、好ましくはナトリウムで中和される。特に好ましい実施態様において、キレート剤 (C) はクエン酸の三ナトリウム塩である。

【0040】

好ましくは、キレート剤 (C) は、M G D A、G L D A、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。

【0041】

本発明の一実施態様において、キレート剤 (C) は、一般式 (I)、



(式中、

x は、0 ~ 0.5、好ましくは 0 ~ 0.25 の範囲にあり、

M は、アンモニウム、置換又は非置換の、カリウム及びナトリウム、並びにそれらの混合物、好ましくはナトリウムから選択される)

の分子の L - 及び D - 鏡像体の混合物から選択される。M_{3-x}H_x の例としては、Na_{3-x}H_x、[Na_{0.7}(NH₄)_{0.3}]_{3-x}H_x、[(NH₄)_{0.7}Na_{0.3}]_{3-x}H_x、(K_{0.7}Na_{0.3})_{3-x}H_x、(Na_{0.7}K_{0.3})_{3-x}H_x、(K_{0.22}Na_{0.78})_{3-x}H_x、(Na_{0.22}K_{0.78})_{3-x}H_x 及び K_{3-x}H_x が挙げられる。M_{3-x}H_x の好ましい例は、Na₃、Na₂K、K₂Na、Na_{2.65}K_{0.35}、K_{2.65}Na_{0.35}、K₃、(K_{0.85}Na_{0.15})_{3-x}H_x 及び (Na_{0.85}K_{0.15})_{3-x}H_x から選択される。

【0042】

好ましくは、M G D A の三アルカリ金属塩、例えば三カリウム塩、M G D A の二ナトリウム-カリウム塩、M G D A の二カリウム-ナトリウム塩、三アルカリ金属塩 (ここで、20 ~ 25 モル%のアルカリ金属がカリウムであり、残りの 75 ~ 80 モル%がナトリウムである)、三アルカリ金属塩 (ここで、20 ~ 25 モル%のアルカリ金属がナトリウムであり、残りの 75 ~ 80 モル%がカリウムである)、及び M G D A の三カリウム塩である。

【0043】

本発明の一実施態様において、キレート剤 (C) 中のそれぞれの L - 異性体の鏡像体過剰率は、5 ~ 85 %、好ましくは 10 ~ 75 %、さらにより好ましくは 20 ~ 60 % の範囲にある。

【0044】

10

20

30

40

50

2つ以上の一般式(I)の化合物が存在する実施態様において、eeは、それぞれの混合物中に存在する、全てのD-異性体と比較して、全てのL-異性体の鏡像体過剰率を指す。例えば、MGDAのジ-及びトリナトリウム塩の混合物が存在する場合において、eeは、D-MGDAのジナトリウム塩及びトリナトリウム塩の合計に関して、L-MGDAのジナトリウム塩及びトリナトリウム塩の合計を指す。

【0045】

鏡像体過剰率は、偏光(旋光測定)の測定により、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、例えば固定相としての1種以上のシクロデキストリン又は配位子交換(Pirkle-brush)コンセプトキラル固定相を用いたHPLCにより、決定することができる。好ましくは、銅(II)塩の存在下でD-ペニシラミンなどの固定された光学活性アミンを用いたHPLCにより、eeを決定することである。

10

【0046】

本発明の一実施態様において、MGDAは、0.1~10質量%の1種以上の光学不活性の不純物を含有してもよい。少なくとも1種の不純物は、イミノ二酢酸、ギ酸、グリコール酸、プロピオン酸、酢酸及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩又はモノ-、ジ-若しくはトリアンモニウム塩から選択される。本発明の一実施態様において、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%のニトリロトリ酢酸(NTA)を含有してもよい。パーセンテージはキレート剤(C)の合計に関する。

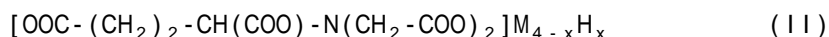
【0047】

本発明の一実施態様において、MGDAは、0.1~10質量%の1種以上の光学活性の不純物を含んでもよい。少なくとも1種の不純物は、L-カルボキシメチルグルタメート及びそのそれぞれのモノ-又はジアルカリ金属塩、及びMGDAの合成の間に不完全な酸化から生成する光学活性のモノ-又はジアミドから選択される。好ましくは、光学活性の不純物の量は、MGDAに対して0.01~1.5質量%の範囲にある。さらに好ましくは、光学活性の不純物の量は0.1~0.2質量%の範囲にある。

20

【0048】

本発明の一実施態様においてキレート剤(C)は、一般式(II)、



(式中、x及びMは、上記のように定義される)

の分子のL-及びD-鏡像体の混合物から選択される。M_{4-x}H_xの例としては、Na_{4-x}H_x、Na₄、Na₃K、K₃Na、[Na_{0.7}(NH₄)_{0.3}]_{4-x}H_x、[(NH₄)_{0.7}Na_{0.3}]_{4-x}H_x、(K_{0.7}Na_{0.3})_{4-x}H_x、(Na_{0.7}K_{0.3})_{4-x}H_x、(K_{0.22}Na_{0.78})_{4-x}H_x、(Na_{0.22}K_{0.78})_{4-x}H_x及びK_{4-x}H_xが挙げられる。M_{4-x}H_xの好ましい例は、Na₄、Na₃K、K₃Na、Na_{0.65}K_{3.35}、K_{0.65}Na_{3.35}、K₄、(K_{0.85}Na_{0.15})_{4-x}H_x及び(Na_{0.85}K_{0.15})_{4-x}H_xから選択される。

30

【0049】

一般式(II)による化合物の好ましい例としては、GLDAのテトラカリウム塩、ジナトリウムジカリウム塩、GLDAのトリカリウムモノナトリウム塩、テトラアルカリ金属塩(ここで、アルカリ金属の20~25モル%はカリウムであり、残りの75~80モル%はナトリウムである)、テトラアルカリ金属塩(ここで、アルカリ金属の20~25モル%はナトリウムであり、残りの75~80モル%はカリウムである)、及びGLDAのテトラカリウム塩である。

40

【0050】

本発明の一実施態様において、一般式(II)による化合物から選択されたキレート剤(C)中のそれぞれのL-異性体の鏡像体過剰率は、5~85%の範囲、好ましくは10~85%の範囲、さらに好ましくは少なくとも20%である。

【0051】

2つ以上の一般式(II)の化合物が存在する実施態様において、eeは、全てのD-

50

異性体と比較して、それぞれの混合物中に存在する全ての L - 異性体の鏡像体過剰率を指す。例えば、G L D A のトリ - 及びテトラナトリウム塩の混合物が存在する場合において、e e は、D - G L D A のトリナトリウム塩及びテトラナトリウム塩の合計に関して、L - G L D A のトリナトリウム塩及びテトラナトリウム塩の合計を指す。

【0052】

一般式 (I I) による化合物の鏡像体過剰率は、偏光 (旋光測定) の測定により、又はクロマトグラフィーにより、例えばキラルカラムを用いた H P L C により若しくはキラル毛管電気泳動 (chiral capillary electrophoresis) により決定されてもよい。

【0053】

本発明の一実施態様において、一般式 (I I) による化合物から選択されたキレート剤 (C) は、0 . 1 ~ 1 0 質量 % の 1 種以上の光学不活性の不純物を含有してもよい。少なくとも 1 種の不純物は、イミノ二酢酸、ギ酸、グリコール酸、プロピオン酸、酢酸及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩又はモノ - 、ジ - 若しくはトリアンモニウム塩から選択される。本発明の一実施態様において、本発明の混合物は、0 . 2 質量 % 未満、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 1 質量 % のニトリロトリ酢酸 (N T A) を含有してもよい。パーセンテージは錯化剤 (A) の合計に関する。

10

【0054】

本発明の一実施態様において、一般式 (I I) による化合物から選択されたキレート剤 (C) は、0 . 1 ~ 1 0 質量 % の 1 種以上の光学活性の不純物を含んでもよい。少なくとも 1 種の不純物は、L - カルボキシメチルグルタメート及びそのそれぞれのモノ - 又はジアルカリ金属塩及びそれぞれのラクタム、並びに、キレート剤 (C) の合成の間に不完全な醗化から生成する光学活性のモノ - 又はジアミドから選択される。好ましくは、光学活性の不純物の量は、キレート剤 (C) に対して 0 . 0 1 ~ 1 . 5 質量 % の範囲である。さらにより好ましくは、光学活性の不純物の量は 0 . 1 ~ 0 . 2 質量 % の範囲である。

20

【0055】

本発明の一態様において、キレート剤 (C) は、少量の、アルカリ金属又はアンモニウム位階のカチオンを含有してもよい。したがって、少量の、例えばアニオンに基づいて 0 . 0 1 ~ 5 モル % の全体のキレート剤は、アルカリ土類金属カチオン、例えば Mg^{2+} 若しくは Ca^{2+} 、又は遷移金属イオン、例えば Fe^{2+} 若しくは Fe^{3+} カチオンを有することが可能である。

30

【0056】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は、1 0 ~ 6 0 質量 %、好ましくは 2 0 ~ 5 5 質量 %、より好ましくは 3 5 ~ 5 0 質量 %、さらにより好ましくは 4 4 ~ 5 0 質量 % のキレート剤 (C) を含有してもよい。

【0057】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は、1 0 ~ 6 0 % の範囲の全固形分を有してもよい。

【0058】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は、全固形分に関し、1 質量 % の水性製剤で決定された、8 ~ 1 4、好ましくは 1 0 ~ 1 2 の範囲の pH 値を有する。

40

【0059】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は酵素を含有しない。この明細書において、「酵素を含有しない」という用語は、1 0 p p m 未満の酵素又は検出できない量の酵素を含有する水性製剤に適用する。

【0060】

好ましくは、本発明の水性製剤は、過酸化水素及び過炭酸ナトリウムなどの漂白剤を含有しない。この明細書において、「漂白剤を含有しない」という用語は、1 0 0 p p m 未満の酵素又は検出できない量の酵素を含有する水性製剤に適用する。

【0061】

本発明の好ましい実施態様において、本発明の水性製剤は、過酸化物も酵素も含有しな

50

い。通常、このような好ましい実施態様はより長い貯蔵寿命を示す。

【0062】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は、少なくとも1種の粘度調整剤、例えば粘度増強剤とも称される増粘剤を含有してもよい。増粘剤の例は、天然増粘剤及び合成増粘剤である。増粘剤の例としては、寒天、カルガゲン、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)アクリルアミドと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及びゼオライト(これらに限定しない)、並びに、さらにデキストリン及びカゼインが挙げられる。

10

【0063】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は、少なくとも1種の無機塩を含有してもよい。このような無機塩の例としては、 NaOH 、 KOH 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 KCl 及び NaCl が挙げられる。特に、分散剤(B2)は、通常、それらの合成に由来する不純物としての Na_2SO_4 又は K_2SO_4 を含有する。特定の実施態様において、本発明の水性製剤は0.001~1質量%の無機塩を含有する。

【0064】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は、MGDA又はGLDA以外の少なくとも1種のキレート剤を含有してもよい。例としては、クエン酸塩及びそのそれぞれのアルカリ金属塩、アミノポリカルボン酸塩及びそのそれぞれのアルカリ金属塩、例えばIDS及びIDS- Na_4 、並びに、ホスホン酸誘導体、例えばヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸のジナトリウム塩(「HEDP」)が挙げられる。他の実施態様において、本発明の水性製剤は、MGDA又はGLDA以外の任意のキレート剤を含有しない。

20

【0065】

本発明の一実施態様において、本発明の水性製剤は、25℃でDIN 53018-1:2008-09に従って決定された、100~30,000 mPa・sの範囲の動粘度を有する。ゲルである好ましい実施態様において、このようなゲルが洗濯ケア利用への使用に決定される場合、このような水性製剤の動粘度は、400~2,000 mPa・s、好ましくは450~1,800 mPa・sの範囲にある。ゲルである他の好ましい実施態様において、このようなゲルが自動食器洗浄利用への使用に決定される場合、このような水性製剤の動粘度は、1,000~25,000 mPa・s、さらにより好ましくは2,500~20,000 mPa・sの範囲にある。

30

【0066】

本発明の水性製剤は、例えば、洗濯洗浄、特に自動食器洗浄において、単回単位用量で、全面的な有用性を示す。それらは、効率的な方法で環境に優しいキレート剤を提供するだけでなく、数週間後でも良好な色の安定性も示す。

【0067】

本発明の別の態様は、本発明による水性製剤を含有する透明又は半透明の包装体に関する。この明細書において、このような包装体は、本発明の包装体、本発明による包装体、又は本発明により充填された包装体とも称される。この明細書において、透明な包装体は、可視光線を通過できるように定義され、光子が回折に付するスネル法則(Snell's law)に巨視的に従う。この明細書において、半透明の包装体は、一定のパーセンテージの可視光線(スネル法則に巨視的に従う)を通過でき、少量のみが散乱されるように定義される。

40

【0068】

本発明の包装体は、1つ以上の区画を含んでもよく、少なくとも1つの前記区画が本発明の水性製剤を含有する。2つ以上の区画を含む本発明の包装体において、少なくとも1つの区画が本発明の製剤を含有するだけではなく、好ましくは全ての区画に本発明の製剤を含有するわけではない。さらにより好ましくは、2つ以上の区画を含む本発明の包装体において、1つの区画が本発明の製剤を含有し、他の区画(単数又は複数)が含有しない。

50

【0069】

本発明の好ましい実施態様において、前記本発明の包装体は、2つの区画、3つの区画又は多区画の包装体であり、その中の1つの区画が本発明の水性製剤を含有し、他の区画（単数又は複数）が含有しない。

【0070】

本発明のさらにより好ましい実施態様において、前記本発明の包装体は、2つの区画、3つの区画又は多区画のポーチであり、その中の1つの区画が本発明の水性製剤を含有し、他の区画（単数又は複数）が含有しない。

【0071】

本発明の一実施態様において、本発明の包装体は、1つ以上の区画を有するボックスの形態、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、又はボックスと1つ以上のポーチとの組み合わせの形態、特にボックスと1つのポーチとの組み合わせの形態である。このような組み合わせにおいて、ボックス及びポーチが、それらを接着剤でつけることにより互いに接着されてもよい。2つの区画を有するポーチは、2室ポーチとも称される。したがって、特定の実施態様において、本発明による包装体は、2室ポーチの形態、又はボックスと1室ポーチとの組み合わせの形態であってもよい。

【0072】

本発明の包装体は、機械的可撓性又は剛性を有してもよい。機械的可撓性と機械的剛性との間の差異は、2本の指で平均最終消費による変形可能性の程度を手動で決定することによって行うことができる。そのような平均最終消費が、前記包装体の形状を少なくとも5%だけ一次元に変形させることができる場合、それぞれの包装体は機械的可撓性を有すると見なされ、そうでない場合、剛性を有すると見なされる。

【0073】

特定の実施態様において、本発明の包装体は、1つの錠剤当たり少なくとも1つの空洞を有する錠剤である。1つの空洞につき、少なくとも1つのポーチを有し、好ましくは、該空洞に配置され、該錠剤に付着する少なくとも1つのポーチを有する。特定の実施態様において、本発明の水性製剤を含むポーチの容積は空洞の容積に対応し、例えば、それらは同様の容積 $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 5\%$ を有してもよい。空洞、及び本発明の水性製剤を含むポーチの形状及びサイズはより良く互に対応するほど、輸送中の破損が少ないことが観察することができる。このような錠剤は、例えばポリビニルアルコールのフィルムで包装されてもよい。錠剤は、それぞれの洗剤組成物の成分、例えば界面活性剤、ビルダー（単数又は複数）、酵素及び/又は漂白剤を含む。

【0074】

他の特定の実施態様において、本発明の包装体は、1つのボックス当たり1つの空洞を有するボックスである。1つの空洞につき、少なくとも1つのポーチを有し、好ましくは、該空洞に置き、該ボックスに付着する少なくとも1つのポーチを有する。特定の実施態様において、本発明の水性製剤を含むポーチの容積は空洞の容積に対応し、例えば、それらは同様の容積 $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 5\%$ を有してもよい。空洞、及び本発明の水性製剤を含むポーチの形状及びサイズはより良く互に対応するほど、輸送中の破損が少ないことが観察することができる。ボックスは、それぞれの洗剤組成物の成分、例えば界面活性剤、ビルダー（単数又は複数）、酵素及び/又は漂白剤を含む。

【0075】

他の特定の実施態様において、本発明の包装体は、少なくとも2つの区画、例えば2つ、3つ又は4つの区画を包含するポーチである。区画の1つは、本発明の水性製剤を含有する。それぞれの洗剤組成物の他の成分は、1つ以上の他の区画中にある。

【0076】

本発明の一実施態様において、本発明の包装体に含まれる全てのキレート剤（C）は、溶解した形態で特定の区画中にある。本発明の他の実施態様において、キレート剤（C）の一部は、上述したように、溶解した形態で1つの区画中に含まれ、さらなるキレート剤

(C)は、利用できるように、本発明の包装体の他の区画又は1つの他の区画中に含まれる。

【0077】

本発明の一実施態様において、本発明による包装体、特にポーチは、0.5~7cmの直径を有する。

【0078】

本発明の一実施態様において、本発明による包装体、特にポーチ（密閉状態で）は、15~70ml、好ましくは18~50ml、特に20~30mlの範囲の容積を有する。このような本発明の包装体は、特に、ホームケア利用における自動食器洗浄に有用である。ホームケア利用における織物材料ケアに特に有用である本発明の包装体は、15~40ml、好ましくは25~30mlの容積を有してもよい。

10

【0079】

本発明の一実施態様において、個々の区画は、0.5~50ml、好ましくは5~25mlの内容物を有する。本発明の包装体が2つ以上の区画を包含する実施態様において、このような区画は、同様のサイズ又は異なるサイズを有してもよい。好ましくは、本発明の包装体が2つ以上の区画を包含する実施態様において、このような包装体は、1つの主要な区画、及び1つまたは2つまたは3つのより小さい区画を包含する。

【0080】

本発明の包装体は、好ましくはポリマー製、好ましくは水溶性ポリマー製である。本発明に関するポーチは、ポリマーフィルム製である。

20

【0081】

前記ポリマーは、天然ポリマー、修飾された(modified)天然ポリマー、合成ポリマーから選択されもよい。好適な天然ポリマーの例としては、アルギネート、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挙げられる。好適な修飾された天然ポリマーの例としては、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挙げられる。好適な合成ポリマーの例としては、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、好ましくは3,000~100,000g/molの範囲の分子量 M_w を有するポリエチレングリコール、並びに特にポリビニルアルコールが挙げられる。

30

【0082】

ここで使用される「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、次のエステル基の全部又は大部分の加水分解(鹸化)により生成することがきるポリビニルアルコールのホモポリマーだけでなく、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、(メタ)アクリル酸メチル及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(「AMPS」)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重合により得られうるコポリマーも含む。

【0083】

本発明の好ましい実施態様において、包装体、特にポーチの製造に使用されるポリビニルアルコールは、500~3,000g/molの範囲の平均重合度(質量平均)を有する。好ましくは、このようなポリビニルアルコールの分子量 M_w は、6,000~250,000g/mol、好ましくは75,000g/mol以下の範囲である。好ましくは、分子量は、それぞれのポリ酢酸ビニル又は鹸化前の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り決定される。

40

【0084】

好ましくは、包装体、特にポーチの製造に使用されるポリビニルアルコールは、 1H NMR分光法によって決定されるアタクチック(atactic)である。

【0085】

50

包装体（特にポーチ）の製造に使用されるポリビニルアルコールは、実質的に（ $\text{CH}_2 - \text{CHOH}$ ）の反復単位を有する。ポリビニルアルコール中のヒドロキシル基は、主に 1, 3 - 位にあり、したがって $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) -$ タイプの構造単位を形成する。少量（1 ~ 2 モル %）の末端（germinal）ヒドロキシル基が存在し、したがって $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 -$ の構造単位を形成する。

【0086】

1 種以上の修飾ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコール以外のポリマーとして、又はポリエチレングリコール若しくはポリビニルアルコールとの組み合わせで使用されてもよい。例としては、ポリ酢酸ビニルとグラフト化され、続いてエステル基を加水分解 / 鹸化するポリアルキレングリコールなどのグラフトコポリマーが挙げられる。

10

【0087】

ポリマーは、1 種以上の添加剤の有無にかかわらず使用されてもよい。好適な添加剤は、特に、可塑剤、例えば $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ - ジカルボン酸（例えば、アジピン酸）、並びに、グリコール、例えばエチレングリコール及びジエチレングリコールである。

【0088】

それらの製造のために、市販のポリビニルアルコールは、通常、残留の非鹸化エステル基、特にアセタート基を有する。本発明の実施態様において、包装体、特にポーチの製造に使用されるポリビニルアルコールは、87 ~ 89 モル % の範囲の鹸化度を実質的に有する。鹸化度は、エステル値の決定に従って、例えば DIN EN ISO 3681 (2007 - 10) に従って決定することができる。

20

【0089】

本発明の一実施態様において、本発明の実施態様において、包装体の製造、特にポーチの製造に使用されるポリビニルアルコールは、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、55 ~ 60 （好ましくは 58 ）の範囲のガラス転移温度を有する。

【0090】

本発明の一実施態様において、本発明の実施態様において、本発明の包装体の製造、特にポーチの製造に使用されるポリビニルアルコールは、185 ~ 187 の範囲の融点を有する。

【0091】

本発明の一実施態様において、本発明の実施態様において、本発明の包装体の製造、特にポーチの製造に使用されるポリビニルアルコールは、糖類、例えばグルコース、フルクトース、又は澱粉で、部分的にアセタール化又はケタール化される。本発明の他の実施態様において、包装体、特にポーチの製造に使用され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される。

30

【0092】

本発明の一実施態様において、ポリビニルアルコールフィルムは、可塑剤を含有してもよい。可塑剤は、このようなポリビニルアルコールフィルムの剛性を低下することに使用されてもよい。ポリビニルアルコールのために使用できる可塑剤としての好適な化合物は、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 400 g / mol 以下の平均分子量 M_w を有する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 25 質量 % 以下は、可塑剤であってもよい。

40

【0093】

本発明の一実施態様において、前記ポーチはポリマーフィルムから製造され、前記ポリマーは、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 度の範囲の温度で不溶性である。他の実施態様において、前記ポーチは、1 でも水中に可溶性であるポリマーフィルムから製造される。本発明に関して、水溶性及び水中に可溶性という用語は、交互に使用される。それらの両方とも 20 の水中に溶解するポリマーを指し、その決定方法は下記に説明する。しかしながら、このようなポリマーは

50

、キレート剤（Ｃ）を含有する水性媒体において、はるかに遅く溶解し、又は全く検出できない。溶解性のパーセンテージが少なくとも９０％である場合、ポリマーは水溶性であると判断される。パーセンテージの好適な決定方法は、下記に開示される。

【００９４】

１ 以上で可溶性であるポリマーフィルム、又は４０ で可溶性であるポリマーフィルムの例は、Solublon（登録商標）の商標でSyntana E. Harkes GmbH & Coから入手可能なポリビニルアルコールフィルムである。

【００９５】

本発明の一実施態様において、本発明に使用することができるポーチの製造に使用され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、１０～１００μm、好ましくは２０～９０μm、より好ましくは２５～３５μmの範囲の厚さ（強度）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度が１００μmを超える場合、洗濯サイクルの間にそれらを溶解するのに時間がかかりすぎる。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度が１０μm未満である場合、それらは、機械的応力に敏感である。

10

【００９６】

本発明の包装体は、洗剤組成物、特に洗濯ケア又は自動食器洗浄に有用な洗剤組成物に有用な１種以上の物質を含んでもよい。このような物質の例としては、界面活性剤、アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤が挙げられる。

20

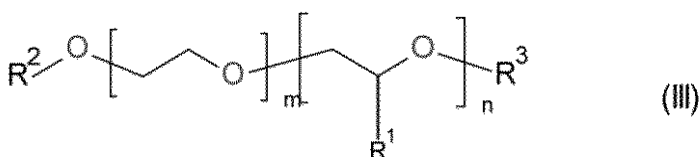
【００９７】

好ましい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、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドとソルビタンとの反応生成物、アルキルポリグリコシド（APG）、ヒドロキシアルキル混合のエーテル及びアミンオキシドである。

【００９８】

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ましい例は、例えば、一般式（III）、

【化１】



30

（式中、

R^1 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あり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^2 は、分岐又は直鎖の $C_8 \sim C_{22}$ - アルキルから選択され、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 $n-C_{18}H_{37}$ であり、

R^3 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）

40

の化合物である。

【００９９】

変数 m 及び n は、０～３００の範囲にあり、 n 及び m の合計は、少なくとも１、好ましくは３～５０の範囲にある。好ましくは、 m は１～１００の範囲にあり、 n は０～３０の範囲にある。

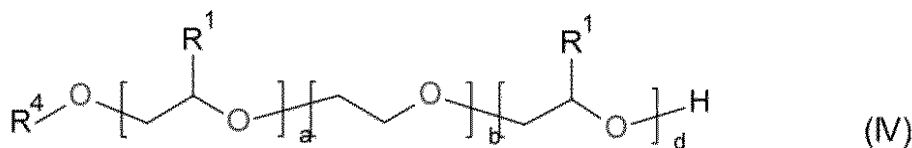
【０１００】

50

一実施態様において、一般式 (I I I) 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ってもよく、好ましくはブロックコポリマーである。

【 0 1 0 1 】

アルコキシ化アルコールの他の好ましい例は、例えば、一般式 (I V) 、
【化 2 】



10

(式中、

R^1 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あり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^2 は、分岐又は直鎖の $C_6 \sim C_{20}$ - アルキルから選択され、特に、 $n-C_8H_{17}$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{13}H_{27}$ 、 $n-C_{15}H_{31}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$ 、 $n-C_{18}H_{37}$ であり、

a は、0 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6 の範囲の数字であり、

b は、1 ~ 80、好ましくは 4 ~ 20 の範囲の数字であり、

d は、0 ~ 50、好ましくは 4 ~ 25 の範囲の数字である)

の化合物である。

20

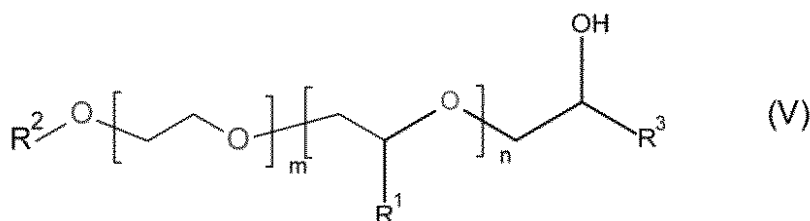
【 0 1 0 2 】

$a + b + d$ 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 の範囲にある。

【 0 1 0 3 】

ヒドロキシアルキル混合エーテルの好ましい例は、一般式 (V) 、

【化 3 】



30

(式中、

R^1 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あり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^2 は、分岐又は直鎖の $C_8 \sim C_{22}$ - アルキルから選択され、例えば、 $\text{iso}-C_{11}H_{23}$ 、 $\text{iso}-C_{13}H_{27}$ 、 $n-C_8H_{17}$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$ 又は $n-C_{18}H_{37}$ であり、

R^3 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)

40

の化合物である。

【 0 1 0 4 】

変数 m 及び n は、0 ~ 300 の範囲にあり、 n 及び m の合計は、少なくとも 1、好ましくは 5 ~ 50 の範囲にある。好ましくは、 m は 1 ~ 100 の範囲にあり、 n は 0 ~ 30 の範囲にある。

50

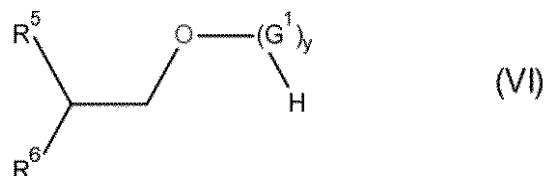
【 0 1 0 5 】

一般式 (I V) 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ってもよく、好ましくはブロックコポリマーである。

【 0 1 0 6 】

さらなる好適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なるジ - 及びマルチブロックコポリマーから選択される。さらなる好適な非イオン性界面活性剤は、エトキシ化又はプロピシ化ソルビタンエステルから選択される。アミノ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、及び分岐の $C_8 \sim C_{14}$ - アルキルポリグリコシド、例えば一般平均式 (V I) 、

【 化 4 】



(式 中 、

R^5 は、 $C_1 \sim C_4$ - 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^6 は、 $-(CH_2)_2 - R^5$ であり、

G^1 は、4 個 ~ 6 個の炭素原子を有する単糖から、特にグルコース及びキシロースから選択され、

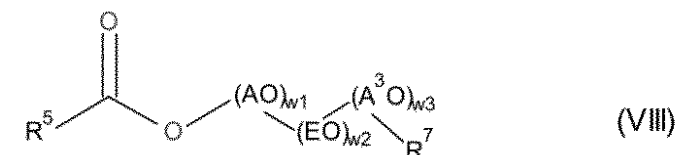
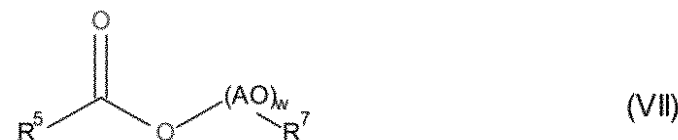
y は、1 . 1 ~ 4 の範囲にあり、 y は平均数である)

の化合物は、同様に好適である。

【 0 1 0 7 】

非イオン性界面活性剤のさらなる例は、一般式 (V I I) 及び (V I I I) 、

【 化 5 】



(式 中 、

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、 $CH_2CH_2 - O$ であり、

R^7 は、分岐又は直鎖の $C_8 \sim C_{18}$ - アルキルから選択され、

A^3O は、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、

w は、15 ~ 70、好ましくは30 ~ 50の範囲の数字であり、

w_1 及び w_3 は、1 ~ 5の数字であり、

w_2 は、13 ~ 35の範囲の数字である)

の化合物である。

【 0 1 0 8 】

好適なさらなる非イオン性界面活性剤の概要は、E P A 0 8 5 1 0 2 3 及び D E - A 1 9 8 1 9 1 8 7 に見出される。

【 0 1 0 9 】

また、2種以上の非イオン性界面活性剤の混合物が存在してもよい。

【0110】

存在する可能性がある他の界面活性剤は、両性（双性イオン）界面活性剤、アニオン性界面活性剤及びそれらの混合物から選択される。

【0111】

両性界面活性剤の例としては、使用条件下で同一の分子中に正電荷及び負電荷を持つものが挙げられる。両性界面活性剤の好ましい例は、いわゆるベタイン型界面活性剤である。ベタイン型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及び1つのルポン酸基を持つ。両性界面活性剤の特に好ましい例は、コカミドプロピルベタイン（ラウリドプロピルベタイン）である。

10

【0112】

アミノオキシド界面活性剤の例は、一般式（IX）、



（式中、 R^{10} 、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して、脂肪族、脂環式又は $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ -アルキレン $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ -アルキルアミド部分から選択される。好ましくは、 R^{10} は $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル又は $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ -アルキレン $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ -アルキルアミドから選択され、 R^8 及び R^9 の両方ともメチルである）

の化合物である。

【0113】

特に好ましい例は、時にラウリンオキシドとも称される、ラウリルジメチルアミノオキシドである。さらなる特に好ましい例は、時にコカミドプロピルアミノオキシドも称される、コカミジプロピルジメチルアミノオキシドである。

20

【0114】

好適なアニオン性界面活性剤の例としては、アルカリ金属及びアンモニウムの、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル硫酸塩、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ -脂肪アルコールポリエーテル硫酸塩、エトキシ化 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ -アルキルフェノール（エトキシ化度：1～50モルのエチレンオキシド/モル）の硫酸半エステル塩、 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩、例えば $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、さらに $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ -アルキルスルホン酸塩、及び $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ -アルキルアリールスルホン酸塩が挙げられる。好ましくは、前述した化合物の、アルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩である。

30

【0115】

好適なアニオン性界面活性剤のさらなる例としては、石鹼、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸のナトリウム塩又はカリウム塩、エーテルカルボン酸塩、及びアルキルエーテルリン酸塩が挙げられる。

【0116】

本発明の一実施態様において、本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びアミノオキシド界面活性剤から選択される界面活性剤の少なくとも1種を、0.1～60質量%含有してもよい。

【0117】

好ましい実施態様において、本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、任意のアニオン性界面活性剤を含有しない。

40

【0118】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、漂白剤とも称される、少なくとも1種の漂白剤を含有してもよい。漂白剤は、塩素系漂白剤及び過酸化漂白剤から選択されてもよく、過酸化漂白剤は、無機過酸化漂白剤及び有機過酸化漂白剤から選択されてもよい。好ましくは、過炭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸アルカリ金属塩、及び過硫酸アルカリ金属塩から選択される無機過酸化漂白剤である。

【0119】

有機過酸化漂白剤の例としては、有機過カルボン酸、特に有機過カルボン酸が挙げられる。

50

【0120】

好適な塩素含有の漂白剤は、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、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。

【0121】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、例えば、3 ~ 10 質量%の塩素含有の漂白剤を含んでもよい。

【0122】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、1 種以上の漂白触媒を含んでもよい。漂白触媒は、漂白促進の遷移金属塩又は遷移金属複合体、例えばマンガン - 、鉄 - 、コバルト - 、ルテニウム - 若しくはモリブデン - サレン複合体、又はカルボニル複合体から選択することができる。窒素含有の三脚型配位子を有するマンガン、鉄、コバルト、ルテニウムモリブデン、チタン、バナジウム及び銅の複合体、並びに、コバルト - 、鉄 - 、銅 - 及びルテニウム - アミン複合体も、漂白触媒として使用することができる。

10

【0123】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、1 種以上の漂白活性剤、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、N - アシルイミド、例えばN - ノナノイルスクシンイミド、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（nitrile quats）（トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩）を含んでもよい。

20

【0124】

好適な漂白活性剤のさらなる例としては、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挙げられる。

【0125】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、1 種以上の腐食防止剤を含んでもよい。本発明において、金属の腐食を抑制する化合物を含むと理解されるべきである。好適な腐食防止剤の例としては、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、及びフェノール誘導体、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挙げられる。

30

【0126】

本発明の一実施態様において、本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、合計で、0.1 ~ 1.5 質量%の腐食防止剤を含む。

【0127】

本発明の包装体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んでもよい。好適な無機ビルダーの例としては、硫酸ナトリウム又は炭酸ナトリウム又はケイ酸塩、特にジ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ン酸、マロン酸アルカリ金属塩、脂肪酸スルホン酸塩、ジコハク酸アルキル及びアルケニル、ジ酢酸酒石酸、モノ酢酸酒石酸、酸化澱粉、並びに、ポリマービルダー、例えばポリカルボン酸塩及びポリアスパラギン酸が挙げられる。

40

【0128】

有機ビルダーの例は、特にポリマー及びコポリマーである。本発明の一実施態様において、有機ビルダーは、ポリカルボン酸塩、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。

【0129】

好適なモノマーは、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル

50

酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びシトラコン酸である。好適なポリマーは、特に、 $2000 \sim 40000 \text{ g/mol}$ 、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 を好ましく有するポリアクリル酸である。また、好適であるのは、同様の範囲の分子量を有する、共重合ポリカルボン酸塩、特にメタアクリル酸とアクリル酸、及びマレイン酸及び/又はフマル酸とメタアクリル酸の共重合体である。

【0130】

また、モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ -モノ-若しくは $C_4 \sim C_{10}$ -ジカルボン酸又はそれらの無水物、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、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、

10

【0131】

好適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、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、又はそれらの混合物、 C_{22} -オレフィン、 $C_{22} \sim C_{24}$ -オレフィンと1分子当たり平均12~100個の炭素原子を有するポリイソブテンとの混合物である。

20

【0132】

好適な親水性モノマーは、スルホン酸基又はホスホン酸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。例としては、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)アクリレートが挙げられる。ここで、ポリアル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個アルキレンオキシド単位

30

【0133】

ここで、特に好ましいスルホン酸基含有のモノマーは、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、メタアリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタア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、スルホメタアクリルアミド、スルホメチルメタアクリルアミド、及び前記酸の塩、例えばそれらのナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩である。

40

【0134】

特に好ましいホスホン酸基含有のモノマーは、ビニルホスホン酸及びその塩である。

【0135】

ビルダーのさらなる例は、カルボキシメチルイヌリンである。

【0136】

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。

【0137】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、例えば、合計で、10~70質量%、好まし

50

くは50質量%以下のビルダーを含んでもよい。本発明に関して、キレート剤(C)はビルダーと見なされない。

【0138】

本発明の一実施態様において、本発明の包装体に含まれるこのような洗剤組成物は、1種以上のコビルダーを含んでもよい。

【0139】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、例えばシリコンオイル及びパラフィンオイルから選択される少なくとも1種の消泡剤を含んでもよい。本発明の一実施態様において、本発明の包装体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。

【0140】

本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、1種以上の酵素を含んでもよい。酵素の例としては、リパーゼ、加水分解酵素、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が挙げられる。

【0141】

本発明の一実施態様において、本発明の包装体に含まれる洗剤組成物は、例えば、5質量%以下、好ましくは0.1~3質量%の酵素を含んでもよい。前記酵素は、例えば少なくとも1種のC₁~C₃-カルボン酸又はC₄~C₁₀-ジカルボン酸のナトリウム塩で安定化されてもよい。好ましくは、ギ酸塩、酢酸塩、アジピン酸塩及びコハク酸塩である。

【0142】

本発明の一実施態様において、本発明の包装体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。亜鉛塩は、水溶性又は非水溶性亜鉛塩から選択することができる。これに関して、この明細書において、非水溶性という用語は、25℃で0.1g/l以下の蒸留水中の溶解性を有する亜鉛塩を指す。したがって、より高い水溶解性を有する亜鉛塩は、この明細書において水溶性亜鉛塩を指す。

【0143】

本発明の一実施態様において、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、ZnCl₂、ZnSO₄、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、Zn(NO₃)₂、Zn(CH₃SO₃)₂及び没食子酸亜鉛、好ましくはZnCl₂、ZnSO₄、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、Zn(NO₃)₂、Zn(CH₃SO₃)₂及び没食子酸亜鉛から選択される。

【0144】

本発明の他の実施態様において、亜鉛塩は、ZnO、ZnO・aq、Zn(OH)₂及びZnCO₃から選択される。好ましくはZnO・aqである。

【0145】

本発明の一実施態様において、亜鉛塩は、10nm~100μmの範囲の平均粒径(質量平均)を有する酸化亜鉛から選択される。

【0146】

亜鉛塩中のカチオンは、複合形態、例えばアンモニア配位子又は水配位子と複合される形態で存在することができ、特に水和形態で存在することができる。表記を簡略化するために、この明細書において、配位子が水配位子である場合、一般に配位子を省略する。

【0147】

本発明の他の態様は、食器洗浄又は洗濯洗浄に本発明の包装体を使用する方法に関する。食器洗浄及び洗濯洗浄は、ホームケア又は産業及び施設利用、好ましくはホームケア利用に関する。特に好ましくは、ホームケア利用中の自動食器洗浄である。

【0148】

本発明の他の態様は、自動食器洗浄に有用なゲルの製造における本発明の水性製剤の使用である。

【0149】

本発明の他の態様は、本発明の水性製剤の製造方法に関する。この明細書において、前記方法は、本発明の方法と称されてもよい。本発明の方法、この明細書において工程（a）及び工程（b）とも称される、少なくとも2つの工程：

（a）少なくとも1種の分散剤（B）と、少なくとも1種の顔料（A）又は少なくとも1種の染料（A）と、水との混合物を提供する工程と、

（b）少なくとも1種のキレート剤（C）と混合する工程とを含む。

【0150】

分散剤（B）、キレート剤（C）、顔料（A）及び染料（A）は、上記のように定義された。

10

【0151】

工程（a）により、少なくとも1種の分散剤（B）と、少なくとも1種の顔料（A）又は少なくとも1種の染料（A）と、水との混合物は、好ましくは、水中の染料調製物又は顔料調製物として提供される。好ましくは、染料調製物は、3：1～1：5、好ましくは2.5：1～1：2、さらにより好ましくは1.6：1～1：1.1の範囲の質量比のそれぞれの染料（A）及びそれぞれの分散剤（B）、及び一定の水を混合することにより製造される。好ましくは、顔料調製物は、ミル、例えばボールミルで、3：1～1：5、好ましくは2.5：1～1：2、さらにより好ましくは1.6：1～1：1.1の範囲の質量比のそれぞれの顔料（A）及びそれぞれの分散剤（B）、及び一定の水を混合することにより製造される。少なくとも1種の分散剤（B）と、少なくとも1種の顔料（A）又は少なくとも1種の染料（A）と、水との混合物を製造することに関し、「一定の水」という用語は、全体混合物に対して50質量%以下を意味する。

20

【0152】

好ましい実施態様において、前記ミルで混合した後、顔料（A）の平均直径は、典型的に20nm～1.5μm、好ましくは100～300nmの範囲にある。

【0153】

その後、それぞれの染料調製物又は顔料調製物は、例えば1：10～1：1,000の比で、水と混合される。前記混合は、希釈と見なすこともできる。前記希釈は、室温又は23～50の範囲の温度で行われてもよい。

【0154】

工程（a）は、任意の容器中で行われてもよい。好ましくは、混合装置、例えば攪拌器を有する容器である。

30

【0155】

添加の順番（水（D）、染料調製物又は顔料調製物）は重要ではないが、まず、染料調製物又は顔料調製物を容器に入れ、次に水（D）を添加することが好ましい。

【0156】

本発明の一実施態様において、工程（a）持続時間は、1分～10時間の範囲にあり、好ましくは5分～1時間である。

【0157】

特定の実施態様において、工程（a）は、1つ以上のサブステップ、例えば乾燥工程、好ましくは噴霧乾燥工程を含む。

40

【0158】

工程（b）において、工程（a）で得た混合物を少なくとも1種のキレート剤（C）と混合する。好ましくは、このような少なくとも1種のキレート剤（C）を含有する溶液で容器に入れ、次に混合物（a）を添加する。前記添加は、室温で、又は23～50の範囲の温度で、又はより低い温度で、例えば5～19で行われてもよい。

【0159】

キレート剤（C）は、固体として、例えば粉末若しくは顆粒若しくはコンパクタット（compactate）として、又は水溶液として添加されてもよい。水溶液の形態で添加することが好ましい。キレート剤（C）が固体として添加される実施態様において、水（D）の添

50

加が好ましい。

【0160】

本発明の一実施態様において、工程（b）持続時間は、1分～10時間の範囲にあり、好ましくは5分～1時間である。

【0161】

本発明の方法を実行することにより、本発明による水性製剤が得られる。

【0162】

実施例により本発明をさらに説明する。

【実施例】

【0163】

I．本発明の水性製剤の作製

一般的な注釈：以下の物質を使用した：

（A．1）：C I P i g m e n t B l u e 1 5 : 1

（A．2）：C I A c i d B l u e 9

（B2．1）： - ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩及びホルムアルデヒドの重縮合物であって、60質量%の0.1モル/lの NaNO_3 水溶液と、30質量%のテトラヒドロフラン（THF）と、10質量%のアセトニトリルとの混合物を移動相として、架橋ヒドロキシエチルメタクリレートを固定相として使用するGPCにより決定した分子量が M_w 5,700 g / モルであり、 - ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩及びホルムアルデヒドのモル比が約1：1である。スチレンスルホン酸ナトリウム塩及び単量体 - ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のポリマーを標準として使用した。

【0164】

（C．1）：40質量%の水溶液として使用したMGDA - Na_3 （L - 鏡像体に対して35%のee）。

【0165】

I．1 本発明の水性製剤（AF．1）の作製

工程（a．1）：ボールミル中に顔料（A．1）40 g、分散剤（B2．1）55 g、 Na_2SO_4 5 g 及び水（D）95 gを混合することにより混合物を用意し、次に浴温80 で8時間の回転蒸発により水を除去した。得た混合物0.2 gを蒸留水10 gで希釈した。

【0166】

工程（b．1）：工程（a．1）で得た混合物0.5 gを（C．1）の40質量%の溶液100 gと混合した。本発明の水性製剤（AF．1）が得た。1質量%の水溶液として決定した、そのpH値は11であった。

【0167】

I．2 比較例の水性製剤C - （AF．2）の作製

工程（a．2）：蒸留水（D）10グラムに染料（A．2）0.2グラムを添加することにより、（A．2）を含有する水溶液を製造した。

【0168】

工程（b．2）：工程（a．2）から得た溶液0.5グラムを、（C．1）の40質量%溶液100グラムに添加した。

【0169】

比較のために、工程（a．1）及び工程（a．2）で得た混合物を、それぞれ、（C．1）溶液の代わりに水80 gで希釈した。比較例の水性製剤C - （AF．3）及びC - （AF．4）が得た。

【0170】

II．色の安定性の試験

作製した直後、作製した1日後、及び作製した7日後に、色の強度を測定した。23で可視光下で、及び28 で波長366 nmの紫外光下で、測定を行った。CIE L A Bに従って評価した。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 1 】

【 表 1 】

表 1 : 可視光で測定した色の安定性

	作製した 1 分後			作製した 1 日後			作製した 7 日後		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
(AF.1)	52.6	-54.8	-31.3	52.3	-53.2	-31.5	51.9	-53.8	-32.0
C-(AF.2)	59.9	-40.9	-44.2	48.5	-47.6	-61.4	86.3	13.6	-12.3
C-(AF.3)	52.9	-46.2	-39.1	52.7	-44.2	-40.8	52.7	-44.3	-40.8
C-(AF.4)	56.9	-19.6	-61.3	56.5	-17.9	-62.2	56.5	-17.7	-62.4

L* : 明度値は、0 ~ 100 の範囲にある。0 は理想的な黒色であり、100 は理想的な白色である。

10

【 0 1 7 2 】

【 表 2 】

表 2 : 波長 366 nm の紫外光で測定した色の安定性

	作製した 1 分後			作製した 1 日後			作製した 7 日後		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
(AF.1)	52.6	-54.8	-31.3	52.3	-53.2	-31.5	54.5	-49.9	-32.0
C-(AF.2)	59.9	-40.9	-44.2	93.1	-1.0	7.1	95.9	-0.9	3.6
C-(AF.3)	52.9	-46.2	-39.1	52.5	-45.4	-39.4	51.5	-46.8	-37.4
C-(AF.4)	56.9	-19.6	-61.3	56.3	-17.9	-62.2	56.5	-17.8	-62.4

20

【 0 1 7 3 】

本発明の水性製剤の色は鮮明なままであったが、比較例の水性製剤はその色の明らかな退色を示したか、又は淡い紫色に変わった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/052020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C11D3/20	C11D3/33	C11D3/34
C11D7/26	C11D7/32	C11D17/00
ADD.	C11D3/37	C11D3/40
	C11D17/04	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/288207 A1 (SADLOWSKI EUGENE S [US] ET AL) 29 December 2005 (2005-12-29) paragraphs [0009], [0051] - [0053]; claims; examples -----	1-15
A	US 2008/242569 A1 (CARTER JOHN DAVID [US] ET AL) 2 October 2008 (2008-10-02) paragraphs [0017], [0018], [0063] - [0065], [0077] - [0081], [0083] - [0086]; claims; examples -----	1-15
A	US 6 730 645 B1 (FOLEY PETER ROBERT [US] ET AL) 4 May 2004 (2004-05-04) column 2, line 56 - column 4, line 29 column 6, lines 50-61 column 7, lines 13-24 claims; examples -----	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 April 2016		Date of mailing of the international search report 20/04/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Péntek, Eric

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/052020

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/234169 A1 (BOUTIQUE JEAN POL [BE] ET AL) 25 September 2008 (2008-09-25) paragraphs [0009], [0010], [0014], [0015], [0054], [0095], [0108], [0110]; claims; examples -----	1-15
A	US 2014/371435 A9 (TORRES EDUARDO [US] ET AL) 18 December 2014 (2014-12-18) paragraphs [0140], [0141], [0156], [0157], [0188] - [0196], [0199], [0200], [0227], [0235]; claims; examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/052020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005288207	A1	29-12-2005	AR 049537 A1 09-08-2006 AT 443125 T 15-10-2009 BR P10512805 A 08-04-2008 CA 2569558 A1 12-01-2006 CN 1969034 A 23-05-2007 EP 1761624 A1 14-03-2007 JP 4574677 B2 04-11-2010 JP 2008502793 A 31-01-2008 US 2005288207 A1 29-12-2005 WO 2006004870 A1 12-01-2006
US 2008242569	A1	02-10-2008	EP 2126028 A1 02-12-2009 JP 2010521572 A 24-06-2010 US 2008242569 A1 02-10-2008 WO 2008117233 A1 02-10-2008
US 6730645	B1	04-05-2004	NONE
US 2008234169	A1	25-09-2008	AR 067226 A1 07-10-2009 AT 532847 T 15-11-2011 CA 2679282 A1 25-09-2008 CN 101636479 A 27-01-2010 EP 1975225 A1 01-10-2008 ES 2377160 T3 23-03-2012 JP 5523842 B2 18-06-2014 JP 2010520352 A 10-06-2010 RU 2009133377 A 27-04-2011 US 2008234169 A1 25-09-2008 WO 2008114225 A1 25-09-2008
US 2014371435	A9	18-12-2014	CA 2861099 A1 10-01-2013 CN 104105787 A 15-10-2014 EP 2814934 A2 24-12-2014 JP 2015513576 A 14-05-2015 US 2013245242 A1 19-09-2013 WO 2013006871 A2 10-01-2013

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/34 (2006.01)		C 1 1 D 3/34	
C 1 1 D 17/04 (2006.01)		C 1 1 D 17/04	
C 1 1 D 7/60 (2006.01)		C 1 1 D 7/60	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 レイノース ガルシア, マルタ
ドイツ、6 9 2 2 1 ドッセンハイム、アム レーブガルテン 2 9

(72) 発明者 ハルトマン, マルクス
ドイツ、6 7 4 3 4 ノイシュタット、カスタニエンヴェーク 2 4

(72) 発明者 ポットホーフ - カール, ビルギット
ドイツ、6 7 2 6 9 グリュンシュタット、ボルドーロリンク 2 9

F ターム (参考) 4H003 BA12 BA15 BA18 DA01 DA19 EB08 EB13 EB22 EB28 EB33
ED02 FA12 FA28