(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5270168号
(P5270168)

(45)発行日　平成25年8月21日(2013.8.21)　(24)登録日　平成25年5月17日(2013.5.17)

(51)Int.Cl.		F I	
C11D 17/00	(2006.01)	C11D	17/00
C11D 3/20	(2006.01)	C11D	3/20
C11D 3/50	(2006.01)	C11D	3/50
C11D 7/26	(2006.01)	C11D	7/26
C11D 17/04	(2006.01)	C11D	17/04

請求項の数 16　(全 14 頁)

(21)出願番号	特願2007-550578 (P2007-550578)
(86)(22)出願日	平成18年1月10日 (2006.1.10)
(65)公表番号	特表2008-527111 (P2008-527111A)
(43)公表日	平成20年7月24日 (2008.7.24)
(86)国際出願番号	PCT/US2006/000919
(87)国際公開番号	WO2006/086109
(87)国際公開日	平成18年8月17日 (2006.8.17)
審査請求日	平成19年7月10日 (2007.7.10)
審判番号	不服2011-22272 (P2011-22272/J1)
審判請求日	平成23年10月14日 (2011.10.14)
(31)優先権主張番号	05250082.4
(32)優先日	平成17年1月10日 (2005.1.10)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　590005058
ザ　プロクター　アンド　ギャンブル　カンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州，シンシナティー，ワン　プロクター　アンド　ギャンブル　プラザ　(番地なし)
(74)代理人　110001243
特許業務法人　谷・阿部特許事務所
(74)復代理人　100133721
弁理士　主代　静義
(74)復代理人　100161344
弁理士　深町　美音子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】機械洗浄剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水溶性の多区画パウチ形態の機械洗浄剤製品であって、石灰スケール除去組成物、水溶性パウチ材料、および石灰スケール除去組成物による水分のピックアップを防止又は減少させるための水分移動バリアーを含み、前記パウチは固体形態の組成物を含有する第１区画と液体形態の組成物を含有する第２区画を有し、

該機械洗浄剤製品は５Ｌの蒸留水に溶解したとき、２０℃で１．０～４のｐＨを有する、機械洗浄剤製品。

【請求項２】

５Ｌの蒸留水に溶解したとき、２０℃で１．５～２．８のｐＨを有する、請求項１に記載の機械洗浄剤製品。

【請求項３】

前記石灰スケール除去組成物が、１つ以上の石灰スケールリムーバー酸を含む、請求項１又は２に記載の機械洗浄剤製品。

【請求項４】

石灰スケール除去組成物が、石灰スケールリムーバー酸としてクエン酸を含む、請求項３に記載の機械洗浄剤製品。

【請求項５】

少なくとも３のpKa_1を有する第一酸及び２以下のpKa_1を有する第二酸を含み、前記第一及び第二酸が、１：１０～１０：１の重量比である、請求項３に記載の機械洗浄剤

製品。
【請求項６】
前記第一及び第二酸が、固体形態であり、パウチの同一区画内に包含される、請求項５に記載の機械洗浄剤製品。
【請求項７】
前記液体組成物が、液体界面活性剤組成物である、請求項１に記載の機械洗浄剤製品。
【請求項８】
前記液体組成物が、非イオン性界面活性剤を含む、請求項１に記載の機械洗浄剤製品。
【請求項９】
前記液体組成物が、香料を含む、請求項１から８のいずれか一項に記載の機械洗浄剤製品。
【請求項１０】
機械洗浄剤製品であって、
ａ）前記製品の２０重量％～９９．５重量％の石灰スケールリムーバー酸又はその混合物、及び
ｂ）前記製品の０．１重量％～２０重量％の非イオン性界面活性剤を含む、
請求項１～９のいずれか一項に記載の機械洗浄剤製品。
【請求項１１】
固体組成物と液体組成物の比率が、１：５０～５０：１の重量比である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の機械洗浄剤製品。
【請求項１２】
前記石灰スケールリムーバー酸が、端を丸くした粒子状形態である、請求項３～１１のいずれか一項に記載の機械洗浄剤製品。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか一項に記載の機械洗浄剤製品を作製する方法であって、
ａ）水溶性フィルムの開いたポケットを作製する工程、
ｂ）前記ポケットを満たし及び閉じる工程、並びに
ｃ）前記形成されたパウチに水分移動バリアーをコーティングする工程、
を含む方法。
【請求項１４】
当該ポケットを満たす前に石灰スケールリムーバー酸の端を丸くし粒子状形態にする工程を含む、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
食器洗い機又は洗濯機の内部を洗浄する方法であって、
ａ）請求項１～１２のいずれか一項に記載の機械洗浄剤製品を、前記食器洗い機又は洗濯機の内部に配置する工程、及び
ｂ）食器洗い又は洗濯負荷が無い状態で、前記食器洗い機又は洗濯機を稼働する工程、
を含む方法。
【請求項１６】
前記機械洗浄剤製品が、食器洗い機又は洗濯機のディスペンサー内に配置される、請求項１５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、洗浄器具の分野に関し、より具体的には、本発明は、石灰スケール除去組成物及び水溶性被覆材料を含む水溶性の単一又は多区画パウチ形態の機械洗浄剤製品、前記製品を作製する方法、及び食器洗い機又は洗濯機の内部を洗浄するためそれを使用する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】

食器洗い機又は洗濯機の内部表面は、時が経つにつれ残留物で覆われるようになる。最も頻繁に検出される残留物の種類は、石灰スケール、石鹸かす及び汚れ付着物（例えば、食器洗い機の場合、食物残留物）である。石灰スケールは、水道水中に含有されるイオンの不溶化が原因で形成される。機械内部の石灰スケール付着物は、主として発熱体上で見つけ出される。前記付着物は、審美的な観点からだけではなく、またそれらは熱交換プロセスの妨げになり非効率なエネルギー使用を生じる場合があり、好ましくない。石鹸かすは、洗剤からの残物である。汚れ付着物は、主としてフィルターに堆積される。

【０００３】

石灰スケールを除去するため酸性洗浄組成物を使用することは、当該技術分野において周知である（例えば、ＵＳ－Ａ－５，７３３，８５９、ＥＰ－Ａ－０，４９６，１８８及びＥＰ－Ａ－０，６０１，９９０を参照）。ＵＳ－Ａ－５，８７７，１３２は、表面から石灰スケールを除去するための水性洗浄組成物を開示しており、前記組成物は、生分解性水性酸性系、好ましくは界面活性剤並びに増粘剤、共ビルダー及び酵素混合物から選択される追加の構成成分を含む。酵素混合物は、カルボヒドラーゼ及びグルコナーゼ酵素を含む。液体及び粒状酸性組成物が、自動食器洗い機の内部を洗浄するため従来より使用されている。ＥＰ－Ａ－０，２５６，１４８は、クエン酸及び低起泡性非イオン性界面活性剤を含む食器洗い機内部の洗浄剤組成物を開示している。ＵＳ－Ａ－５，９８１，４４９は、自動食器洗い機及び洗濯機内の石灰スケールを除去するための水性洗浄組成物を開示している。洗浄組成物は、マレイン酸及び酸性安定の増粘剤を含む。ＵＳ－Ａ－４，４６５，６１２は、食器洗い機内部を洗浄及び維持する方法を記載している。洗浄組成物は、酸、アルコール、低起泡性非イオン性界面活性剤及び通例の添加剤を含む液体である。

【０００４】

器具内の石灰スケール除去のための有機酸の使用は、無機酸の使用に比較し好ましい、というのは前者は、器具内面の金属及びプラスチック材料に対してより安全だからである。特に、アルミニウム、クロム鋼又はステンレス鋼等の金属表面が無機酸で処理されると、何がしかの腐食／しみが生じるおそれがある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

最も一般的に使用される石灰スケールリムーバー酸で判明した問題は、それらが結晶性物質であるということである。これらの結晶性物質は、しばしば不十分な流動性及び貯蔵安定性の問題を示し、おそらくそれは、周囲環境の水分との相互作用のためである。それらは、かなりべたつきがちで、消費者にとって魅力のない外観を有する。

結晶性物質で遭遇するもう一つの問題は、特に最終組成物が非イオン性界面活性剤等の液体成分の存在を必要とする場合、それらは加工するのが困難であるということである。結晶性物質は、通常、孔がなく、従って液体成分を吸収するのに適さない。これらの物質は、粒状にするのが難しく、液体物質が結晶性物質に加えられると、その混合物は不活発となり、その結合力は、顆粒を形成するのに十分な強さでないようである。

【０００６】

ＥＰ６１２，８４３は、結晶性物質を非水溶性粉末材料及び水又はフィルム形成ポリマー材料の水溶液と組合わせることにより、有機結晶性物質を粒状にする方法を提案している。ＥＰ６１２，８４３は、結晶性物質の流動性の問題を解決すると思われるが、液体成分存在時の結晶性物質の加工性、又は水分存在時若しくは高い湿度条件での貯蔵安定性に取り組んでいない。

【０００７】

ＷＯ０１／６２８８６は、石灰スケールリムーバー酸、非イオン性界面活性剤及び酵素を含む機械洗浄剤の錠剤を提案している。有効成分を加工するため、非イオン性界面活性剤のための担体が必要である。又、錠剤形成の目的で結合剤が使用される。

【０００８】

あるいは、酸性組成物は、液体形態であってよい。液体組成物の場合、体積は、同量の

酸を有する固体組成物よりかなり大きい。特に、使用されてよい洗浄組成物の体積が機械ディスペンサーの物理的な寸法により制限される場合、これが問題でありうる。

【０００９】

通常、食器洗いプログラムは、前洗浄、主洗浄及び１以上の濯ぎサイクルを含む。最も長いサイクルは、主洗浄であり、操作条件が最善の洗浄を提供する。従って、機械を洗浄する方法を設計する場合、洗浄組成物は、少なくとも主洗浄において有効でなければならない。食器洗い工程の各サイクルにおいて、食器洗い機は水で満たされ、続いて水は各サイクルの最後に外に流される。従って、洗浄組成物が前洗浄中に放出されると、それは、主洗浄前に外に流されてしまい、それにより最も有効なサイクル中での組成物の作用が不可能となる。

【００１０】

酸性組成物で判明した他の問題は、酵素及び香料等の特定成分との不相溶性である。

【００１１】

本発明の目的は、上記欠点の幾つか又は全てを解決する貯蔵安定な機械洗浄剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明の第一の態様によると、石灰スケール除去組成物及び水溶性被覆材料を含む水溶性の単一又は多区画パウチ形態の機械洗浄剤製品が提供される。石灰スケール除去組成物の成分の幾つかは、皮膚刺激物である場合がある。被覆材料は、ユーザーの皮膚と組成物との間の接触が起こらないようにする。

【００１３】

機械洗浄剤製品とは、器具内部、特に食器洗い機及び洗濯機の洗浄に好適な製品であると理解されている。機械の内面は、石灰スケール、石鹸かす及びとりわけ脂肪質の残留物で汚され得る。機械洗浄剤製品は、通常食器洗い又は洗濯洗剤等の標準の洗浄製品で除去されない、これらの種類の汚れを除去するため設計されている。

【００１４】

特に指示がある場合を除いて、本明細書における用語「パウチ」には、洗浄組成物が水溶性材料により覆われる、すなわち囲まれる１回用量形態、好ましくはフィルム形態である、可撓性及び非可撓性の仕切られた製品の両方が挙げられる。例えば、射出成形又はカプセルにより作製される袋、容器等の用語は、用語「パウチ」に包含される。

【００１５】

本発明の機械洗浄剤製品は、５Ｌの蒸留水に溶解したとき２０℃で好ましくは約１～約４、より好ましくは約１．５～約２．８、更により好ましくは約２～約２．６のｐＨを有する。ｐＨは、パウチが５Ｌの蒸留水を含有する浴に入れられた後、例えばイカ・レイバーテクニック（IKA LABORTECHNIK）攪拌モデルレットベイシック（RET Basic）を使用した低攪拌条件下（約５２．４ラジアス／秒（５００ｒｐｍ））で３０秒測定される。

【００１６】

石灰スケール除去組成物は、わずか１つの酸、好ましくはクエン酸若しくはマレイン酸、硫酸塩、又はそれらの混合物を含んでよい。好ましい実施形態において、石灰スケール除去組成物は、１以上の石灰スケールリムーバー酸を含む。組成物は、好ましくは少なくとも約３のｐＫａ$_1$を有する第一酸、好ましくはクエン酸、及び約２以下のｐＫａ$_1$を有する第二酸、好ましくはマレイン酸を含む。第一と第二酸の重量比は、好ましくは約１：１０～約１０：１、より好ましくは約１：１～約５：１である。この酸の組合せが、器具の内面を損傷することなしに、石灰スケールを除去するのに好都合である。好ましい酸の組合せは、重量比が約２：１～約５：１、より好ましくは約３：１～約４：１のクエン酸及びマレイン酸の混合物である。

【００１７】

他の好ましい実施形態において、石灰スケール除去組成物は、マレイン酸、より好ましくは重量比が約１：１～約５：１、好ましくは約２：１～約３：１の１以上の硫酸塩と併

用のマレイン酸を含む。前記実施形態において、石灰スケール除去組成物は、本質的にクエン酸がない（その約１％未満）ものが好ましく、これが、組成物の水分ピックアップを最小化する観点から好ましい。

【００１８】

石灰スケール除去組成物は、わずか１つの酸、好ましくはクエン酸若しくはマレイン酸、硫酸塩、又はそれらの混合物を含んでよい。クエン酸は、本明細書に用いるのに最も好ましい酸である。

【００１９】

好ましくは、石灰スケール除去組成物は、水溶性被覆材料の安定性及び加工性の理由で、シリカゲル等の固化防止剤を含む。好ましい組成物は、クエン酸及び固化防止剤を含む。好ましくは、組成物は酸化防止剤を含む。

【００２０】

本発明の機械洗浄剤は、単一区画パウチであってよい。好ましくは、それは、化学分離のため大きい可撓性を備える多区画パウチである。異なる化学的性質が、別々の区画に配置されてよく、それにより、不相溶性成分又は物理形態が異なる成分の分離、例えば、液体及び固体成分の分離を可能にする。

【００２１】

好ましい実施形態において、機械洗浄剤製品は、固体形態の第一及び第二酸を含有する多区画パウチの形態であり、好ましくは前記パウチの同じ区画内にある。好ましくは、前記パウチは、機械表面の改良された光沢と乾燥を含む、グリース洗浄及び仕上利益を付与できる液体界面活性剤組成物を含む液体区画も有する。

【００２２】

他の好ましい実施形態において、液体区画は、香料を含有する。大部分の香料は、酸性媒体中で不安定である。本発明の製品は、石灰スケールリムーバー酸を香料から分離することにより、良好な洗浄及び快適な臭いを同時に提供できる。

【００２３】

フィルム安定性の理由で、液体組成物は、好ましくはＣ２～Ｃ６モノアルキレンポリオール又はその混合物、好ましくは約１００未満の好ましい分子量を有するＣ２～Ｃ３モノアルキレンポリオールを含む。本明細書での使用に好ましいＣ２～Ｃ３モノアルキレンポリオールには、グリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール及びそれらの混合物が挙げられ、特にグリセロールが好ましい。Ｃ２～Ｃ６モノアルキレンポリオールは、好ましくは液体組成物中に液体組成物の約０．０５～約５重量％、より好ましくは約０．５～約２重量％のレベルで存在する。

【００２４】

また、フィルム安定性の理由で、液体組成物は、好ましくは液体組成物の約１～約１０重量％、好ましくは約１．５～約５重量％の水を含む。

【００２５】

レベルに関して、本発明の製品は、好ましくは製品の約２０重量％～約９９．５重量％、より好ましくは約３０重量％～約９５重量％の石灰スケールリムーバー酸又はその混合物、及び製品の約０．１重量％～約２０重量％、好ましくは約０．５重量％～約１５重量％の非イオン性界面活性剤を含む。更には、製品は、機械洗浄剤中に見い出される通常の成分を含んでよい。

【００２６】

パウチ構成に関して、好ましい実施形態において、パウチは多区画パウチであり、好ましくは二区画パウチであり、固形形態の組成物を含有する第１区画及び液体形態の組成物を含有する第２区画を含む。好ましくは、固体と液体組成物の比率は、約１：５０～約５０：１、好ましくは約２：１～約３０：１である。好ましくは、パウチの総重量は、約１０～約３０グラム、より好ましくは約１５～約２２グラムである。固体区画は、好ましくは石灰スケールリムーバー酸、より好ましくは酸化防止剤との併用で香料を含有する。酸化防止剤は、香料の安定性を改良する。固体区画は、更に染料を含有し、好ましくは少量

の非イオン性界面活性剤（固体組成物の約０．００１～約２重量％）を含有してよい。液体区画は、所望により液体界面活性剤及び好ましくは香料を含む。

【００２７】

好ましい構成において、パウチは、重ねておかれる方法で配置される２つ以上の区画を有し、好ましくは固体及び液体区画は、同じ設置面積を有する。この手法は、固体区画に重ねておかれる液体区画の場合に特に好適である。液体区画は、周囲環境から水分ピックアップを受けないように固体区画を保護できる。石灰スケールリムーバー酸の幾つかは、水を吸着しやすく、粉末流動性及び水溶性被覆材料の安定性に影響を与え得る。水ピックアップは、液体区画を固体区画の上部に配置することにより最小限に抑えられる。又、水分ピックアップは、石灰スケールリムーバー酸、及び／又は、水をピックアップしやすい他の成分、及び／又は被覆材料上のいずれかに、水分移動バリアーを有することにより低減できる。好ましくは水分移動バリアーは、表面に疎水性を与え、被覆材料の透過性を減少させる物質を含む。前記物質は、貯蔵中保護を提供するが、洗浄工程中に保護された成分を放出する。水分移動バリアーとして機能できる好ましい物質は、ワックス類、特に約４０℃を超える、好ましくは約５０℃で約８０℃未満、好ましくは約７０℃の融点を有するワックス類である。固体区画の流動性は、特に組成物が粉末形態の場合、組成物に固化防止剤を加えることにより改良され得る。

【００２８】

本発明の好ましい機械洗浄剤製品において、石灰スケール除去組成物は、約１０％未満、より好ましくは約５％未満、最も好ましくは１％未満の水分ピックアップを有し、水分ピックアップは、２ｇの乾燥石灰スケール除去組成物（初期重量：Ｗ１）を３２℃及び相対湿度８０％に維持された雰囲気の室中に２４時間貯蔵することにより測定される。最終重量Ｗ２（２４時間後の石灰スケール除去組成物の重量）と乾燥重量Ｗ１との差をＷ１で割り、１００を掛けると水分ピックアップとなる。テストは、再現性を保証するするのに十分な６個の試料又は多くの試料で繰り返される。

【００２９】

水分ピックアップ測定の目的で、石灰スケール除去組成物は、メトラー（Mettler）ＬＰ１６赤外線乾燥機及びメトラー（Mettler）ＰＭ６００皿秤を使用し乾燥状態にされる。２ｇの試料は、一定重量に到達するまで１２０℃で乾燥される。

【００３０】

特定の好ましい石灰スケールリムーバー酸、例えばクエン酸は、尖った端を有し得る結晶性物質である。端は、被覆材料を引き裂き、パウチを破断し開くおそれがある。これを回避するため、石灰スケールリムーバー酸の端は、好ましくは、例えば研磨、球状化（spheronisation）等により丸くされる。好ましい実施形態において、石灰スケールリムーバー酸は、端を丸くした粒子状形態である。

【００３１】

本発明の他の態様によると、単一又は多区画パウチ、特に本発明の機械洗浄剤パウチを作製する方法が提供され、前記方法は、

ａ）水溶性フィルムの開いたポケットを作製する工程、

ｂ）前記ポケットを満たし及び閉じる工程、並びに所望により

ｃ）前記形成されたパウチに水分移動バリアーをコーティングする工程、

を含む。

【００３２】

工程ｃ）は、省略されてよく、例えば、石灰スケールリムーバー酸又は水分ピックアップしやすい他の成分は、それ自身が水分移動バリアーで保護される。例えば、粒子状石灰スケールリムーバー酸の場合、それらは、例えばスプレー式溶融ワックスを使用しコーティングすることにより保護されている。

【００３３】

好ましい実施形態において、開いたポケット内に配置された石灰スケールリムーバー酸は、端を丸くした粒子状形態である。

【００３４】
本発明の方法の態様によると、食器洗い機又は洗濯機の内部を洗浄する方法が提供され、前記方法は、
ａ）水溶性の単一又は多区画機械洗浄剤パウチ、好ましくは本発明の機械洗浄剤製品を、前記食器洗い機又は洗濯機の内部に配置する工程、及び
ｂ）食器洗い又は洗濯負荷が無い状態で、前記食器洗い機又は洗濯機を稼働する工程、を含む。
【００３５】
好ましい実施形態において、パウチは、機械ディスペンサー内に配置され、これは食器洗い機の場合特に重要である。というのは、それは、前洗浄時には製品を保護し、主洗浄工程において初めて放出することにより洗浄製品の効果を最大化するからである。
【発明を実施するための最良の形態】
【００３６】
本発明は、機械内部を洗浄するために設計される製品、石灰スケール除去組成物及び水溶性被覆材料を含む水溶性の単一又は多区画パウチの形態である前記製品、前記製品を作製する方法、並びに本発明の前記製品を使用し機械を洗浄する方法、を包含する。
【００３７】
好ましい実施形態において、機械洗浄剤製品は、固体組成物を含有する区画及び液体組成物を含有する区画を有する多区画パウチの形態である。固体組成物は、石灰スケールリムーバー酸として、好ましくはクエン酸を含み、より好ましくは固化防止剤、特にシリカゲルと併用で含み、より更に好ましくは、前記固体組成物は、更に非イオン性界面活性剤を含む。審美的な理由のため、前記固体組成物は、好ましくは染料及び香料を含む。液体組成物は、好ましくは非イオン性界面活性剤を含む。
【００３８】
「水溶性物質」は、水に可溶性又は分散性の物質を意味し、最大孔径２０ミクロンのガラスフィルターを使用した後、本明細書に提示される方法により測定した場合、少なくとも５０％、好ましくは少なくとも７５％、更に少なくとも９５％の水溶解度を有する。
【００３９】
５０グラム±０．１グラムのパウチ材料が、予め秤量された４００ｍＬビーカー中に添加され、２４５ｍＬ±１ｍＬの蒸留水が加えられる。これは、６２．８ｒａｄ／ｓ（６００ｒｐｍ）に設定された磁性攪拌器で３０分間激しく攪拌される。その後、混合物を、上記で定義した孔径（最大２０ミクロン）の折り重ねた定性的な焼結ガラスフィルターで濾過する。回収した濾液からいずれかの従来法によって水を乾燥させ、残った材料の重量を測定する（これが溶解又は分散画分である）。その後、溶解度％又は分散度％を計算することができる。
【００４０】
好ましいパウチ材料は、ポリマー材料、好ましくはフィルム又はシートに成形されるポリマーである。パウチ材料は、当該技術分野において既知のように、例えばポリマー材料の注入成形、吹込成形、射出成形、押出成形又は吹込押出成形により得られてよい。
【００４１】
本発明の機械洗浄剤製品は、好ましくは大部分の機械ディスペンサー内に取り付けるのに適した形状及び大きさを有する。いかなる機械でも使用され得るパウチを製造することにより製造方法を簡略化する。
【００４２】
本明細書に用いるのに好ましい石灰スケールリムーバー酸は、分子中に２～６個の炭素原子を有する水溶性の有機モノ－及びポリカルボン酸から選択され、所望により１つ以上のヒドロキシ基で置換される。石灰スケールリムーバーの好適な部類としては、アルカン酸、ヒドロキシアルカン酸、アルキルポリカルボン酸及びヒドロキシアルキルポリカルボン酸が挙げられる。本明細書で好ましいのは、モノ－及びポリカルボン酸で、第１解離段階（ｐＫａ１）に関連し、約６以下のｐＫａ値を有する。これらには、例えばアジピン酸

、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、グルタル酸、クエン酸、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で先に明示された重量比のクエン酸とマレイン酸の混合物が非常に好ましい。

【００４３】

好ましいとは言えないが、無機酸及び無機酸と有機酸の混合物も石灰スケールリムーバー構成成分として使用されてよい。無機酸は、有機酸と混合される場合特に有用である。無機酸の例は、スルホン酸誘導体類、スルファミン酸（ｐＫａ＝０．１）、塩酸（ｐＫａ＜０）、硝酸（ｐＫａ＜０）、リン酸（ｐＫａ＝２．１）及び硫酸（ｐＫａ＝０．４）である。好適なスルホン酸誘導体類としては、アルキルスルホン酸類及びアリールスルホン酸類が挙げられる。好適なアルキルスルホン酸類としては、例えばアルドリッヒ（Aldrich）、ウイリアムブリス社（William Blythe & Co. Ltd.）又はエルフ・アトケム（Elf. Atochem.）から市販のメタンスルホン酸（ｐＫａ＝１．９）等のＣ１～Ｃ６直鎖若しくは分枝鎖アルキルスルホン酸類又はその混合物が挙げられる。

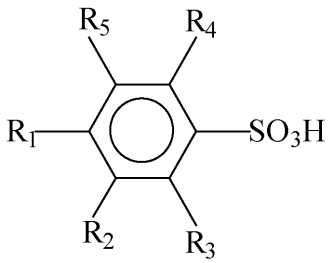
又、本明細書に用いるのに好ましいのは、マレイン酸と硫酸ナトリウム等の硫酸塩の混合物である。好ましいのは、本明細書で先に明示された重量比においてである。

【００４４】

本明細書に用いるのに好適なアリールスルホン酸類としては、式

【００４５】

【化１】



（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４及びＲ５は、Ｈ若しくはSO_3H、直鎖若しくは分枝鎖Ｃ１～Ｃ４アルキル鎖、又はその混合物であり、Ｃ１～Ｃ４アルキル鎖の合計数は好ましくは２以下である）のようなものが挙げられる。

【００４６】

使用される好ましいアリールスルホン酸類は、アルキル鎖を含まない又はわずか１つのアルキル鎖を含むものである。アリールスルホン酸類は、石灰スケール除去において特に有効で、それらのアルキル鎖同族体の事例ではない。又、アリールスルホン酸類は、それらで処理された表面に対して特に安全である。本明細書に用いるのに特に好適なアリールスルホン酸類は、ベンゼンスルホン酸（ｐＫａ＝０．７）、トルエンスルホン酸及びクメンスルホン酸である。これら３つの中で、同等重量％において、アルキル鎖置換がより低く及びより短く、果ては全く置換がなくなるほど、石灰スケール除去性能はよくなる。

【００４７】

石灰スケールリムーバー酸（又は酸類）は、好ましくは、被覆材料の安定性の理由のため、そのより低い水和形態、より好ましくは無水の形態で使用される。

【００４８】

本明細書に用いるのに特に好ましいものは、粒状にされた形態のクエン酸で、特にクエン酸は、約４ｍｍ～約０．０１ｍｍ、より好ましくは約２ｍｍ～約０．１ｍｍの粒径を有し、特に好ましいものは、約０．７ｍｍ～約０．３ｍｍの粒径を有するクエン酸で、ただ材料の１０％未満のみがこの範囲未満又はこの範囲を超える粒径を有する。

【００４９】

好ましくは、石灰スケール除去組成物は、固化防止剤を含む。本明細書に用いるのに好適な固化防止剤としては、ｐ－トルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、酢酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、微粉末シリカ、粘土及び酸化マグネシウムが挙げられる。本明細書に用いるのに好ましいシリカは、約１～約１００μｍ、より好ましくは約２～約５

０μｍの平均粒径（ＡＳＴＭｃ６９０　１９９２年による）を有する。特にクエン酸との併用で本明細書に用いるのに好ましいシリカは、デグッサ（Degussa）より、シパーナット（Sipernat）（登録商標）、特にシパーナット（Sipernat）（登録商標）２２Ｓの商標名の下に販売される。好ましい実施形態において、本発明の機械洗浄剤製品は、液体組成物を含有する区画及び固体組成物、好ましくは粉末組成物を含有する区画を含む多区画パウチの形態である。好ましくは、組成物は、クエン酸及び固化防止剤、特にシリカを含む。好ましくは、石灰スケール除去組成物は、組成物の約１～約１０重量％、より好ましくは約２～約６重量％の固化防止剤を含む。

【００５０】

好ましくは、石灰スケール除去組成物は、香料及び酸化防止剤を含む。酸化防止剤の例としては、ｔ－ブチルヒドロキシトルエン、４，４’－ブチリデンビス（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、２，２’－ブチリデンビス（６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール）、モノスチレン化クレゾール、ジスチレン化クレゾール、モノスチレン化フェノール、ジスチレン化フェノール及び１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンが挙げられる。組成物は、好ましくは組成物の約０．０１～約４重量％、より好ましくは約０．１～約２重量％の酸化防止剤を含む。

【００５１】

本発明による好適な非イオン性界面活性剤としては、非イオン性アルコキシル化界面活性剤類（特にC_6～C_{18}一級アルコール類から誘導されるエトキシレート類）、エトキシル化－プロポキシル化アルコール類（例えば、オリン社のポリ－タージェント（Olin Corporation's Poly-Tergent）（登録商標）ＳＬＦ１８）、エポキシ末端保護されたポリ（オキシアルキル化）アルコール類（例えば、オリン社のポリ－タージェント（Olin Corporation's Poly-Tergent）（登録商標）ＳＬＦ１８Ｂ－ＷＯ－Ａ－９４／２２８００参照）、エーテル末端保護されたポリ（オキシアルキル化）アルコール界面活性剤類、及びミシガン州ワイアンドット（Wyandotte）のＢＡＳＦ－ワイアンドット社（Wyandotte Corp.）によるプルロニック（登録商標）、リバースド（REVERSED）プルロニック（登録商標）及びテトロニック（TETRONIC）（登録商標）等のブロックポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンポリマー化合物類が挙げられる。本明細書で好適な界面活性剤は、例えば、ＵＳ－Ａ－３，９２９，６７８、ＵＳ－Ａ－４，２５９，２１７、ＥＰ－Ａ－０４１４５４９、ＷＯ－Ａ－９３／０８８７６、及びＷＯ－Ａ－９３／０８８７４に開示されている。非常に好ましい非イオン性界面活性剤としては、アルキルエトキシル化／プロポキシル化界面活性剤類が挙げられ、前記界面活性剤類は、プロポキシル化度より高いエトキシル化度を有し、平均でアルコール１モル当り約４～約９モルのＥＯ、アルコール１モル当り約１～約４モルのＰＯ、並びに好ましくは少なくとも約２５％、より好ましくは少なくとも約７５％の直鎖であり及び約６～約１５個の炭素原子を含有するアルキル鎖を備える界面活性剤を有する。これらの界面活性剤は、１重量％の水溶液中で２０℃で測定した場合、好ましくは約３５～約２７ｍＮ／ｍの表面張力を有する。好ましくは、これらの界面活性剤は、低起泡性である。好ましい非イオン性エトキシル化／プロポキシル化脂肪族アルコール界面活性剤は、ＢＡＳＦから入手可能なプルラファック（Plurafac）界面活性剤であり、特にＲＡシリーズのもの、特にプルラファック（Plurafac）ＲＡ３０である。

【００５２】

又、本明細書に用いるのに好ましいのは、アルコール１モル当り平均で約４～約１０、好ましくは約５～約８モルのエチレンオキシドを有する脂肪族アルコール類のアルキルエトキシレート縮合生成物であり、本明細書に用いるのに好適である。脂肪族アルコールのアルキル鎖は、一般に約６～約１５個、好ましくは約８～約１４個の炭素原子を含有する。特に好ましいのは、約８～約１３個の炭素原子を含有するアルキル基を有するアルコールと、アルコール１モル当り平均約６～約８モルのエチレンオキシドとの縮合生成物である。好ましくは少なくとも２５％、より好ましくは少なくとも７５％の界面活性剤は、直鎖エトキシ化一級アルコールである。また界面活性剤のＨＬＢ（親水性－親油性バランス）は、約７～約１３であることが好ましい。本明細書で使用する市販の製品としては、Ｂ

ＡＳＦから提供されるルテンゾール（Lutensol）（登録商標）ＴＯシリーズ（エトキシ化Ｃ１３オキソアルコール）が挙げられ、特に本明細書に用いるのに好適なのはルテンゾール（Lutensol）（登録商標）ＴＯ７である。

【００５３】

非イオン性界面活性剤は、典型的に製品の約１重量％～約２０重量％、より好ましくは約２重量％～約１８重量％、最も好ましくは約４重量％～約１５重量％のレベルで存在する。

【００５４】

本明細書に用いるのに好適な他の界面活性剤としては、超湿潤界面活性剤、特に一連のシロキサン及び炭化水素系界面活性剤類が挙げられる。好ましくは、超湿潤界面活性剤は、ｉ）ポリアルキレンオキシド残基が一般式$(EO)_n(PO)_m$（式中、ＥＯはエトキシであり、ＰＯはプロポキシであり、ｎは少なくとも約３でありｍより大きい）を有するポリオキシアルキレンシロキサン類、ｉｉ）平均でアルコール１モル当り約４～約１０モルのＥＯ及び約６～約１５個の炭素原子の平均鎖長を有する非イオン性エトキシル化アルコール、及びｉｉｉ）これらの混合物から成る群から選択される。非イオン性アルキルエトキシ化超湿潤界面活性剤は、好ましくはプロポキシ基を有さない。

【００５５】

本明細書で使用するのに好ましいトリシロキサン界面活性剤は、ポリアルキレンオキシド変性ジメチルトリシロキサン、好ましくはポリエーテルがヒドロシル化（hydrosilation）反応によりグラフトした直鎖メチルトリシロキサンである。この方法は、加水分解に安定な一連のＳｉ－－Ｃ結合により、ポリアルキレンオキシド基がシロキサン主鎖に付着するアルキルペンダント（ＡＰ型）コポリマーを生じる。本明細書に記載されているシロキサン界面活性剤は、ユニオンカーバイド（Union Carbide）から入手可能な商標シルウェット（SILWET）（登録商標）、又はゴールドシュミットケミカル社（Goldschmidt Chemical Corp）から入手可能なポリエーテルシロキサンＡＢＩＬ（登録商標）として販売されている。本明細書で使用するのに好ましいシロキサンは、シルウェット（Silwet）Ｌ７７、シルウェットＬ７２８０、シルウェットＬ７６０７及びシルウェットＬ７６０８である。シルウェットＬ７２８０は、その環境上の特性から特に好ましい。他の好適なシロキサン界面活性剤は、デグサ（Degusa）（番号５８４０、５８４７及び５８７８の下で販売）、ダウコーニング（DowCorning）（番号ＤＣ５２１１及びＤＣ５２１２の下で販売）及びワーカー（Waker）（番号ＬＯ６６の下で販売）から提供されるものである。

【００５６】

好ましくは、液体組成物を含有する区画及び固体組成物を含有する区画を含む多区画手法において、非イオン性界面活性剤は、両方の区画内に配置される。特に組成物が粉末形態の場合、固体組成物中の非イオン性界面活性剤は、プロセス及び組成物の流動性にとって好都合である。

【００５７】

好ましくは、本発明の製品は、更に有機担体、消泡剤、保湿剤、分散剤、結晶成長阻害物質、酵素、香料、染料及びこれらの混合物から成る群から選択される１つ以上の追加成分を含む。分散剤又は結晶成長阻害物質を含む組成物が特に好ましい。というのは、それらは機械内部の水跡の形成を減少／回避させるからである。

【００５８】

有機担体

有機担体は、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、ソルビトール及びこれらの混合物から成る群から選択される、低分子量一級又は二級アルコールである。用いられる場合、有機担体は、製品の液体構成成分の約０．５重量％～約４０重量％、好ましくは約０．８重量％～約３５重量％、より好ましくは約０．９重量％～約２５重量％のレベルで使用される。

【００５９】

分散剤及び結晶成長阻害剤

分散剤の機能は、洗浄溶液中に無機塩を懸濁させること、及び食器類へのそれらの付着を最小限にすることである。幾つかの分散剤は、結晶成長阻害剤としても作用する。

【００６０】

本明細書で分散剤として使用するのに好ましいのは、ローム・アンド・ハース（Rohm & Haas）から提供されるアキュソル（Acusol）４８０Ｎのような、アクリル酸、マレイン酸及びメタクリル酸から合成されたコポリマー、及びアルコ（Alco）から提供されるアルコスペルスポリマー（Alcosperse polymers）のような、カルボキシレート及びスルホネートモノマーの両方を含有するポリマーである。

【００６１】

本明細書で使用するのに好ましい結晶成長阻害剤としては、オルガノジホスホン酸が挙げられる。本明細書において、オルガノジホスホン酸とは、その化学構造の一部として窒素を含有しないオルガノジホスホン酸を意味する。従ってこの定義は、オルガノアミノホスホネートを除外するが、これは重金属イオン封鎖構成成分として、本発明の組成物中に含まれてもよい。

【００６２】

オルガノジホスホン酸は、好ましくはC_1～C_4ジホスホン酸、より好ましくはエチレンジホスホン酸のようなC_2ジホスホン酸、又は最も好ましくはエタン１－ヒドロキシ－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）であり、部分的に又は完全にイオン化形で、特に塩又は錯体として存在してもよい。

【００６３】

シリコーン消泡剤

好適な消泡剤は、シリコン系消泡剤、特に従来の無機充填ポリジメチルシロキサン消泡剤、とりわけＵＳ－Ａ－４，６３９，４８９及びＵＳ－Ａ－３，４５５，８３９に開示されているシリカ充填ポリジメチルシロキサン消泡剤から成る群から選択できる。これらの及び他の好適な消泡剤は、ＩＣＩユナイテッドステーツ社（ICI United States Inc.）（アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン（Wilmington））からシルコラプス（Silcolapse）４３１及びシリコーン（Silicone）ＥＰ６５０８の商標名で、ローヌ・プーラン化学社（Rhone-Poulenc Chemical Co.）（アメリカ合衆国ニュージャージー州モンマウスジャンクション（Monmouth Junction））からロードジル（Rhodosil）４５４の商標名で市販されており、ワッカー・ケミーＧ．ｍ．ｂ．Ｈ（Wacker-Chemie G.m.b.H.）（ドイツ連邦共和国ミュンヘン（Munich））からシルコノール（Silkonol）ＡＫ１００として市販されている。

【００６４】

保湿剤

保湿剤は、周囲の相対湿度に応じて、周囲から水分を取り入れ又は放出できる物質である。本明細書で使用するのに好ましい保湿剤としては、例えばソルビトール、グリセロール、ジプロピレングリコール及びこれらの混合物等のグリコール及び多価アルコールを包括した非水性親水性有機溶媒が挙げられる。

【００６５】

プロセス

本発明の好ましい実施形態において、機械洗浄剤製品は、多相１回用量製品、好ましくは真空又は熱成形多区画水溶性パウチであって、好ましくは相の１つが石灰スケール除去組成物を含む。１回用量手法のための好ましい製造方法が、ＷＯ０２／４２４０８に記載されている。本発明の組成物と適合性があり、食器洗い機又は洗濯機の主洗浄サイクル内に組成物を放出できるいかなる水溶性フィルム形成ポリマーも、被覆材料として使用されてよい。

【００６６】

本発明の単一区画パウチは、第１の一片のフィルムを鋳型内に配置し、前記フィルムを真空手段で引きポケットを形成し、形成されたポケットを石灰スケール除去組成物で満た

し、好ましくは水分調節システムを包含し、並びに形成されたポケットに別の一片のフィルムを配置及び封止することにより作製されてよい。

【００６７】

本発明の多区画パウチは、第１の一片のフィルムを鋳型内に配置し、前記フィルムを真空手段で引きポケットを形成し、前記フィルムをピンで刺し、粉末組成物を投与して詰め、第２の一片のフィルムを第１のポケットの上に配置して新しいポケットを形成し、前記新しいポケットを液体組成物で満たし、一片のフィルムをこの液体で満たされたポケットの上に配置し、３つのフィルムを一緒に封止して二区画パウチを形成することにより作製されてよい。

【００６８】

好ましい方法の実施形態において、石灰スケール除去組成物は、好ましくは非イオン性界面活性剤を含む液体プレミックスを形成し、石灰スケールリムーバー酸を含む粉末混合物にこのプレミックスをスプレーすることにより調製され、それにより組成物の加工性を改良する。

【実施例】

【００６９】

【表１】

組成物（グラム）	A	B	C
固体			
ルテンゾール T07[1]			0. 1
LF224[2]			0. 05
クエン酸（無水）[3]	12. 5		13. 7
マレイン酸	4	12. 5	
硫酸ナトリウム		4. 7	
シリカゲル[4]			0. 6
BHT[5]			0. 06
染料			0. 001
香料	0. 5	0. 5	0. 2
液体			
ルテンゾール T07[1]	2	2	1. 3
LF224[2]	1	1	0. 7
グリセロール	0. 03	0. 03	0. 02
水	0. 05	0. 05	0. 04
染料			0. 0003

１：エトキシル化Ｃ１３オキソアルコール、ＢＡＳＦから入手可能

２：アルコキシル化脂肪族アルコール非イオン性界面活性剤、ＢＡＳＦから入手可能

３：等級Ｆ６０４９、ユングバンズラウアー（Jungbunzlauer）から入手可能

４：シパーナット（Sipernat）（登録商標）２２Ｓ、デグッサ（Degussa）から入手可能

５：ブチル化ヒドロキシトルエン

【００７０】

実施例１

組成物Ａ（又はＢ）を、２つの重ねておかれた区画のＰＶＡ方形基材パウチに導入する。２つの区画のポーチを、クリスークラフトインダストリアルプロダクツ（Chris-Craft Industrial Products）によって供給されるようなモノゾル（Monosol）Ｍ８６３０から製造する１７ｇの固体組成物（組成物Ａの場合又は組成物Ｂの場合は１７．７ｇ）及び３．０８ｇの液体組成物が、パウチの２つの異なる区画内に配置される。パウチは、ＰＶＡフィルムで開いたポケットを作製し、それに固体組成物を満たし、開いたポケットの上にＰＶＡフィルムを配置し、２つのフィルムを封止して新しい開いたポケットを造ることにより製造され、新しいポケットは液体組成物で満たされ、その上に一片のＰＶＡが配置され、新しいポケットが封止されることにより二区画パウチを生じさせる。

【００７１】

実施例２

組成物Ｃの液体部分は、染料を水に溶解し界面活性剤とグリセロールを有するプレミックスを形成することにより調製される。溶解した染料及びプレミックを高剪断力混合機内で混合し、最終液体組成物を製造する。

【００７２】

組成物Ｃの固体部分は、２つの液体プレミックス及び１つの液体プレミックスを形成することにより調製される。第１液体プレミックスは、界面活性剤と染料を含み、第２プレミックスは、香料とＢＨＴを含む。固体プレミックスは、クエン酸とシリカゲルを含む。２つの液体プレミックスが粉末プレミックスにスプレーされ、最終粉末組成物を製造する。

【００７３】

組成物Ｃが、２つの重ねておかれた区画のＰＶＡ方形基材パウチに導入される。２つの区画のポーチを、クリスークラフトインダストリアルプロダクツ（Chris-Craft Industrial Products）によって供給されるようなモノゾル（Monosol）Ｍ８６３０から製造する。固体組成物（約１６ｇ）及び液体組成物（約２．１ｇ）が、パウチの２つの異なる区画内に配置される。パウチは、ＰＶＡフィルムで開いたポケットを作製し、それに固体組成物を満たし、開いたポケットの上にＰＶＡフィルムを配置し２つのフィルムを封止して新しい開いたポケットを造ることにより製造され、新しいポケットは液体組成物で満たされ、その上に一片のＰＶＡが配置され、新しいポケットが封止されることにより二区画パウチを生じさせる。

【００７４】

実施例３

実施例１の方法が繰り返されるが、粒子の端を丸くするため、酸は、約３０秒間、レベル（REVEL）コーヒーブレンダーを使用して細かくされる。

【００７５】

実施例４

実施例１の方法が繰り返され、得られたパウチは、約５１～５３℃の凝固点を有する溶融パラフィンワックスでコーティングされる。

【００７６】

実施例５

実施例１の方法が繰り返されるが、固体組成物は、前もって形成されたポケットへの導入に先立ち、溶融パラフィンワックスを固体組成物の上にスプレー吹きかけすることによりコーティングされる。

【００７７】

実施例１のパウチが、ボッシュシーメンス（Bosch Siemens）６０３２食器洗い機の２５ｍＬディスペンサー区画に導入され、ディスペンサーが閉じられ、前記食器洗い機が、食器洗い負荷が無い状態で、その標準５５℃プログラムにおいて稼動される。プログラムが終了後、前記機械内部は、清潔で、光沢があり、石灰スケールが無いことが判明し、非常に快適な匂いを有していた。

フロントページの続き

(72)発明者 アンジュ ディーパリ マシー ブルッカー
イギリス エヌイー３ ５エルピー ニューカッスル アポン タイン タイン アンド ウェア ゴスフォース フラックスビー クローズ ３
(72)発明者 ハロルド エマーソン
スペイン イー－３０５９０ ムルシア ギー アンド トラヨルズ エル トランポリン アベニダ アントニオ マルティネス マンサナ ４ パルセラ １０
(72)発明者 ワン ジュン
イギリス エヌイー２５ ０ビーエル ニューカッスル アポン タイン タイン アンド ウェア シートン デレバル キアースリー クローズ ２９
(72)発明者 ジョセ デービッド バエス チャベス
イギリス エヌイー１ ４ディーエー ニューカッスル アポン タイン タイン アンド ウェア ザ ミューズ ９

合議体
審判長 星野 紹英
審判官 小石 真弓
審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特表平６－５０５２９３（ＪＰ，Ａ）
特開平５－７０７９９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００３／４２３４７パンフレット（WO，Ａ１）
国際公開第２００２／４２４０８パンフレット（WO，Ａ１）
欧州特許出願公開第６１２８４３（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C11D 1/00-19/00