

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6900193号  
(P6900193)

(45) 発行日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月18日 (2021.6.18)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 1 D 7/32 (2006.01)

C 1 1 D 7/32

C 1 1 D 7/22 (2006.01)

C 1 1 D 7/22

C 1 1 D 7/38 (2006.01)

C 1 1 D 7/38

C 1 1 D 7/54 (2006.01)

C 1 1 D 7/54

C 1 1 D 17/06 (2006.01)

C 1 1 D 17/06

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2016-552266 (P2016-552266)  
 (86) (22) 出願日 平成27年2月6日 (2015.2.6)  
 (65) 公表番号 特表2017-505854 (P2017-505854A)  
 (43) 公表日 平成29年2月23日 (2017.2.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/052533  
 (87) 国際公開番号 W02015/121170  
 (87) 国際公開日 平成27年8月20日 (2015.8.20)  
 審査請求日 平成30年2月5日 (2018.2.5)  
 審判番号 不服2020-2019 (P2020-2019/J1)  
 審判請求日 令和2年2月14日 (2020.2.14)  
 (31) 優先権主張番号 14154957.6  
 (32) 優先日 平成26年2月13日 (2014.2.13)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ  
 エア  
 BASF SE  
 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  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigsha  
 fen am Rhein, Germa  
 ny  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末及び顆粒、この粉末及び顆粒の製造方法、並びに、その使用方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 80 ~ 99 質量%の範囲の、メチルグリシン二酢酸 (MGDA)、及びそのアルカリ金属塩から選択された少なくとも1種のキレート剤、並びに、

(B) 1 ~ 20 質量%の範囲の、アルカリにより部分的に又は完全に中和された、少なくとも1種の(メタ)アクリル酸の単独重合体又は共重合体、

を含み、単独重合体又は共重合体 (B) が、 $1200 \sim 30000 \text{ g/mol}$  の範囲の、それぞれの遊離酸を標準としたゲル浸透クロマトグラフィーにより測定された平均分子量  $M_w$  を有する、i) 粉末又は ii) 顆粒の製造方法 (ここで、パーセンテージが、前記粉末又は前記顆粒の固形分に対するものである) であって、

前記方法が、

(a) 水の存在下で前記少なくとも1種のキレート剤 (A) 及び前記少なくとも1種の単独重合体又は共重合体 (B) を混合し、溶液を形成する工程と、

(b) 少なくとも125 の注入温度を有するガスを用いる噴霧乾燥又は噴霧造粒により前記水の大部分を除去する工程と、

を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

キレート剤 (A) が、MGDA の三ナトリウム塩である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記単独重合体又は共重合体 (B) がポリアクリル酸の過ナトリウム塩から選択される

請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記単独重合体又は共重合体 (B) が、(メタ)アクリル酸と、1 分子当たり少なくとも 1 つのスルホン酸基を持つモノマーとの共重合体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方法。

【請求項 5】

粉末又は顆粒であって、

(A) 80 ~ 99 質量%の範囲の、メチルグリシン二酢酸 (MGDA) 及びそのアルカリ金属塩から選択された少なくとも 1 種のキレート剤、並びに、

(B) 1 ~ 20 質量%の範囲の、アルカリにより部分的に又は完全に中和された、少なくとも 1 種の (メタ)アクリル酸の単独重合体又は共重合体、該単独重合体又は共重合体が、1200 ~ 30000 g/mol の範囲の、それぞれの遊離酸を標準としたゲル浸透クロマトグラフィーにより測定された平均分子量  $M_w$  を有し、

(パーセンテージが前記粉末又は顆粒の固形分に対するものである)  
を分子的分散形態で含むことを特徴とする粉末又は顆粒。

【請求項 6】

1 ~ 20 質量%の範囲の残留水分含有量を有する請求項 5 に記載の粉末又は顆粒。

【請求項 7】

1  $\mu$ m から 0.1 mm 未満の範囲の平均粒子直径を有する粉末から、及び、0.1 mm ~ 2 mm の範囲の平均粒子直径を有する顆粒からの平均直径を有する請求項 5 又は 6 に記載の粉末又は顆粒。

【請求項 8】

キレート剤 (A) が、MGDA の三ナトリウム塩である請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の粉末又は顆粒。

【請求項 9】

前記単独重合体又は共重合体 (B) がポリアクリル酸の過ナトリウム塩から選択される請求項 5 から 8 のいずれか一項に記載の粉末又は顆粒。

【請求項 10】

前記単独重合体又は共重合体 (B) が、(メタ)アクリル酸と、1 分子当たり少なくとも 1 つのスルホン酸基を持つモノマーとの共重合体から選択される請求項 5 から 9 のいずれか一項に記載の粉末又は顆粒。

【請求項 11】

請求項 5 から 10 のいずれか一項に記載の粉末又は顆粒を繊維又は硬質表面用の洗浄剤の製造に使用する方法であって、前記洗浄剤が少なくとも 1 種のペルオキシ化合物を含むことを特徴とする使用方法。

【請求項 12】

少なくとも 1 種のペルオキシ化合物が、過炭酸塩、過硫酸塩及び過ホウ酸塩から選択される請求項 11 に記載の使用法。

【請求項 13】

少なくとも 1 種のペルオキシ化合物、及び、少なくとも 1 種の、請求項 5 から 10 のいずれか一項に記載の粉末又は顆粒を含む洗浄剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

(A) 80 ~ 99 質量%の範囲の、メチルグリシン二酢酸 (MGDA)、グルタミン酸二酢酸 (GLDA)、イミノジコハク酸 (IDS) 及びそれらの各アルカリ金属塩から選択された少なくとも 1 種のキレート剤、並びに、

(B) 1 ~ 20 質量%の範囲の、アルカリで部分的に又は完全に中和された、少なくとも 1 種の (メタ)アクリル酸の単独重合体又は共重合体、

10

20

30

40

50

(ここで、パーセンテージが、前記粉末又は顆粒の固形分に対するものである)  
を含む粉末及び顆粒の製造方法に関し、

前記方法が、

(a) 水の存在下で前記少なくとも1種のキレート剤(A)及び前記少なくとも1種の単独重合体又は共重合体(B)を混合する工程と、

(b) 少なくとも125 の注入温度を有するガスを用いる噴霧乾燥又は噴霧造粒により前記水の大部分を除去する工程と、  
を含む。

【背景技術】

【0002】

10

メチルグリシン二酢酸(MGDA)、グルタミン酸二酢酸(GLDA)及びそれらの各アルカリ金属塩などの錯化剤は、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ などのアルカリ土類金属イオンに対して有用な金属イオン封鎖剤である。それ故に、それらは、洗濯洗剤などの様々な目的で、また自動食器洗い(ADW)処方物に、特にいわゆる無リン洗濯洗剤及び無リンADW処方物に勧められ、且つ、使用される。このような錯化剤を輸送するために、多くの場合には、顆粒若しくは粉末などの固体又は溶液が使用される。

【0003】

顆粒又は粉末は、基本的に無水という利点を有する。輸送の場合には、水を輸送する必要がなく、余計な重量にかかるコストが避けられることを意味する。しかしながら、また、多くの粉末及び顆粒は、特に無塩素漂白剤など(無機過酸化物に制限されない)と接触すると、黄色化の問題が現れる。無機過酸化物の例としては、過ホウ酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム及び特に過炭酸ナトリウムが挙げられる。

20

【0004】

このような黄色化を低下させるために、多くの添加剤が試みられてきた。しかしながら、それらの大部分は、漂白剤の活性を低下させ、又は、錯化剤の溶解を大幅に低減させるが、両方の効果とも必要なものではない。

【0005】

WO 2009/103822には、高い固形分を有するスラリーを加熱して、50~120 の空気注入温度で高度に濃縮したスラリーになるように噴霧乾燥することによりMGDAの顆粒を製造する方法が開示されている。

30

【0006】

WO 2009/003979から、MGDAにポリエチレングリコールの添加は、錠剤の製造に及び自動食器洗いに優れた効果を有することが知られている。しかしながら、黄色化の問題には対処されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】WO 2009/103822

【特許文献2】WO 2009/003979

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明は、好ましくは粉末又は顆粒の形態のキレート剤を提供することを目的とし、このような粉末又は顆粒は、特に1種以上の無塩素漂白剤と接触した後に、黄色化作用の低下を示す。さらに、本発明は、好ましくは粉末又は顆粒の形態のキレート剤の製造方法を提供することを目的とし、このような粉末又は顆粒は、特に1種以上の無塩素漂白剤と接触した後に、黄色化作用の低下を示す。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の上記課題を解決するため、冒頭に記載された方法が見出された。この方法を、

50

以下、「本発明の方法」又は「本発明による方法」という。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の方法は、顆粒又は粉末を提供し、以下それぞれに「本発明の顆粒」又は「本発明の粉末」とも称される。本発明の粉末及び本発明の顆粒は、本発明の方法により製造される。

【0011】

本発明により、本発明の粉末は、室温で固体であり、且つ、 $1\mu\text{m}$ から $0.1\text{mm}$ 未満の範囲、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下から $750\mu\text{m}$ の範囲の平均粒子直径を好ましく有する粒子状物質である。本発明の粉末の平均粒子直径は、例えば、LASER回折法によりMalvern装置で測定され、体積平均値である。本発明の顆粒は、周囲温度範囲で固体であり、且つ、 $0.1\text{mm}\sim 2\text{mm}$ の範囲、好ましくは $0.75\text{mm}\sim 1.25\text{mm}$ の範囲の平均粒子直径を好ましく有する粒子状物質である。本発明の顆粒の平均粒子直径は、光学により又はふるい法(sieving methods)により測定される。用いられたふるいは $60\mu\text{m}\sim 1250\mu\text{m}$ の範囲のメッシュを有する。

【0012】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末又は本発明の顆粒は広い粒子直径分布を有する。本発明のさらなる実施態様において、本発明の粉末又は本発明の顆粒は、狭い粒子直径分布を有する。粒子直径分布は、所望に応じて、多重ふるい工程により調整することができる。

【0013】

顆粒及び粉末は残留水分を含んでもよい。ここで、残留水分とは結晶水及び吸着水等の水を言う。水の量は、各粉末又は顆粒の固形分の合計に基づいて、 $0.1\sim 20$ 質量%、好ましくは $1\sim 15$ 質量%の範囲であってもよく、Karl-Fischer-滴定により又は $160^\circ\text{C}$ で乾燥して赤外線重量法で重さを持続的に量ることにより測定される。

【0014】

本発明の粉末の粒子は、均一又は不規則な形であってもよい。本発明の粉末の粒子の好ましい形状は略球形(spheroidal shapes)である。

【0015】

本発明の顆粒の粒子は、均一又は不規則な形であってもよい。本発明の顆粒の粒子の好ましい形状は略球形である。

【0016】

本発明の方法により製造される粉末及び顆粒は、

(A)  $80\sim 99$ 質量%の範囲の、メチルグリシン二酢酸(MGDA)、グルタミン酸二酢酸(GLDA)、イミノジコハク酸(IDS)及びそれらの各アルカリ金属塩から選択された少なくとも1種のキレート剤、MGDAとGLDAとIDSとそれらの各アルカリ金属塩と一緒に「キレート剤(A)」とも称される、並びに、

(B)  $1\sim 20$ 質量%の範囲の、部分的に又は完全にアルカリで中和された、少なくとも1種の(メタ)アクリル酸の単独重合体又は共重合体、以下に「重合体(B)」とも称される。単独重合体である重合体(B)は「単独重合体(B)」とも称され、共重合体である重合体(B)は「共重合体(B)」とも称される。

を含む。

【0017】

パーセンテージは、前記粉末又は顆粒の固形分に対するものである。

【0018】

この明細書において、メチルグリシン二酢酸のアルカリ金属塩は、メチルグリシン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。メチルグリシン二酢酸は、それぞれのアルカリ金属により部分的に又は好ましくは完全に中和される。好ましい実施態様において、MGDAの $2.7\sim 3$ のCOOH基の平均値は、アルカリ金属により、好ましくはナトリウムにより中和される。特に好ましい実施態様において、キ

レート剤 (A) は M G D A の三ナトリウム塩である。

【 0 0 1 9 】

同様に、グルタミン酸二酢酸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。グルタミン酸二酢酸は、それぞれのアルカリ金属により部分的に又は好ましくは完全に中和される。好ましい実施態様において、M G D A の 3 . 5 ~ 4 の C O O H 基の平均値は、アルカリ金属により、好ましくはナトリウムにより中和される。特に好ましい実施態様において、キレート剤 (A) は G L D A の四ナトリウム塩である。

【 0 0 2 0 】

同様に、イミノジコハク酸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。イミノジコハク酸は、それぞれのアルカリ金属により部分的に又は好ましくは完全に中和される。好ましい実施態様において、I D S の 3 . 5 ~ 4 の C O O H 基の平均値は、アルカリ金属により、好ましくはナトリウムにより中和される。特に好ましい実施態様において、キレート剤 (A) は I D S の四ナトリウム塩である。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、M G D A、G L D A 及びそれらの各アルカリ金属塩である。

【 0 0 2 2 】

M G D A 及びその各アルカリ金属塩は、ラセミ混合物、D - 異性体及び L - 異性体から、並びに、ラセミ混合物以外の D - 及び L - 異性体の混合物から選択される。好ましくは、M G D A 及びその各アルカリ金属塩は、ラセミ混合物から、並びに、55 ~ 85 モル%の範囲の L - 異性体を含む混合物から選択され、残余が D - 異性体である。特に好ましくは、60 ~ 80 モル%の範囲の L - 異性体を含む混合物であり、残余が D - 異性体である。

【 0 0 2 3 】

L - 及び D - 異性体の分布は、偏光の測定 ( 偏光分析法 ) により、又は、好ましくはクロマトグラフィーにより、例えばキラルカラムを備える ( 例えば、固定相としての 1 種以上のシクロデキストリンを備える ) H P L C により測定される。好ましくは、D - ペニシラミンなどの固定された光学活性アンモニウム塩を備える H P L C によりの測定である。

【 0 0 2 4 】

G L D A 及びその各アルカリ金属塩は、ラセミ混合物、D - 異性体及び L - 異性体から、並びに、ラセミ混合物以外の D - 及び L - 異性体の混合物から選択される。好ましくは、G L D A 及びその各アルカリ金属塩は、75 ~ 99 モル%の範囲の L - 異性体を含む混合物から選択され、残余が D - 異性体である。特に好ましくは、80 ~ 97 . 5 モル%の範囲の L - 異性体を含む混合物であり、残余が D - 異性体である。

【 0 0 2 5 】

同様に、I D S 及びその各アルカリ金属塩は、純異性体の形態、又は、好ましくはメソ形態を含む異性体からの混合物形態であってもよい。

【 0 0 2 6 】

いずれの場合にも、少量のキレート剤 (A) は、アルカリ金属以外のカチオンを含むことが可能である。よって、キレート剤 (A) の合計の 0 . 01 ~ 5 モル%のような少量は、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  $Fe^{2+}$  若しくは  $Fe^{3+}$  カチオンであってもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明の一実施態様において、キレート剤 (A) は、各キレート剤の製造から生成する 1 種以上の混入物を含むことが可能である。M G D A 及びそのアルカリ金属塩の場合、このような混入物は、アルカリ金属プロピオン酸、乳酸、アラニン及び類似物質から選択されてもよい。一般的には、このような混入物は少量存在する。この明細書において、「少量」は、キレート剤 (A) に関し、総量の 0 . 1 ~ 1 質量%である。この明細書において、本発明の粉末又は本発明の顆粒の組成物をそれぞれに測定する場合、このような少量を

10

20

30

40

50

無視する。

【0028】

本発明の一実施態様において、本発明の方法のための出発物質であるキレート剤は白い又は淡黄色である。

【0029】

重合体(B)は、アルカリにより部分的に又は完全に中和された、(メタ)アクリル酸の単独重合体、及び(メタ)アクリル酸、好ましくはアクリル酸の共重合体から選択される。この明細書において、共重合体(B)は、少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも75モル%、より好ましくは80~99モル%のコモノマーが(メタ)アクリル酸であるものである。

10

【0030】

共重合体(B)に対して好適なコモノマーは、不飽和化合物、例えば、スチレン、イソブチレン、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブチレン、1-ヘキセン、エチレン性不飽及びそれらのアルカリ金属塩、並びに、無水物、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸二ナトリウム、フマル酸二ナトリウム、無水イタコン酸及び特に無水マレイン酸である。好適なコモノマーの更なる例として、(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_4$ -アルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル及びn-アクリル酸ブチルが挙げられる。

【0031】

本発明の一実施態様において、重合体(B)は、(メタ)アクリル酸と、1分子当たり少なくとも1つのスルホン酸基を持つコモノマーとの共重合体から選択される。1分子当たり少なくとも1つのスルホン酸基を持つコモノマーは、遊離酸として重合体(B)に組み込まれ、又はアルカリにより少なくとも部分的に中和される。特に好ましいスルホン酸基を含むコモノマーは、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(AMPS)、2-メタアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-メタアクリルアミド-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-スルホエチルメタアクリレート、3-スルホプロピルメタアクリレート、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塩、カリウム塩又はアンモニウム塩である。

20

30

【0032】

共重合体(B)は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体及びグラフト共重合体から選択されてもよく、好ましくは交互共重合体及び特にランダム共重合体である。

【0033】

有用な共重合体(B)は、例えば、アクリル酸とメタアクリル酸とのランダム共重合体、アクリル酸と無水マレイン酸とのランダム共重合体、アクリル酸とメタアクリル酸と無水マレイン酸との三元ランダム共重合体、アクリル酸とスチレンとのランダム又はブロック共重合体、及び、アクリル酸とアクリル酸メチルとのランダム共重合体である。より好ましくは、メタアクリル酸の単独重合体である。もっとも好ましくは、アクリル酸の単独重合体である。

40

【0034】

重合体(B)は直鎖状又は分岐状の分子として構成される。この明細書において、分岐は、この重合体(B)の少なくとも1つの重複ユニットが主鎖の部分でなく、分岐又は分岐の一部となる場合である。好ましくは、重合体(B)は架橋されていない。

【0035】

本発明の一実施態様において、重合体(B)は、それぞれの遊離酸を標準としたゲル浸

50

透クロマトグラフィー（GPC）により測定される、 $1200 \sim 30000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $2500 \sim 15000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $300 \sim 10000 \text{ g/mol}$ の範囲の平均分子量 $M_w$ を有する。

【0036】

本発明の一実施態様において、重合体（B）は、アルカリにより、例えばリチウム、カリウム、ナトリウム又は上記の少なくとも2種の組み合わせにより、特にナトリウムにより、少なくとも部分的に中和される。例えば、重合体（B）の10～100モル%の範囲のカルボキシル基は、アルカリにより、特にナトリウムにより中和されることが可能である。

【0037】

本発明の一実施態様において、重合体（B）は、ポリアクリル酸の過ナトリウム塩、従ってナトリウムにより完全に中和されたポリアクリル酸から選択される。

【0038】

本発明の一実施態様において、重合体（B）は、少なくとも1種のポリアクリル酸、及び（メタ）アクリル酸と、1分子当たり少なくとも1つのスルホン酸基を持つモノマーと少なくとも1種の共重合体（両方の重合体ともがアルカリにより完全に中和される）との組み合わせから選択される。

【0039】

本発明の一実施態様において、重合体（B）は、それぞれの遊離酸を標準としたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定される、 $1200 \sim 30000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $2500 \sim 15000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $300 \sim 10000 \text{ g/mol}$ の範囲の平均分子量 $M_w$ を有するポリアクリル酸の過ナトリウム塩から選択される。

【0040】

本発明の方法は、以下工程（a）及び工程（b）とも称される2つの工程、

（a）水の存在下で前記少なくとも1種のキレート剤（A）及び前記少なくとも1種の単独重合体又は共重合体（B）を混合する工程と、

（b）噴霧乾燥又は噴霧造粒により、前記水の大部分を除去する工程と、を含む。一般的には、工程（b）は工程（a）の後に行われる。

【0041】

以下、工程（a）及び工程（b）を詳しく説明する。

【0042】

一般的には、キレート剤（A）と重合体（B）との混合は水の存在下で行われる。前記混合は、重合体（B）の水溶液及びキレート剤（A）の水溶液を、容器中で、好ましくは攪拌しながら混ぜ合わせる（combine）ことにより行われる。また、重合体（B）の水溶液を固体キレート剤（A）と混ぜ合わせ、又はキレート剤（A）の水溶液を固体重合体（B）と混ぜ合わせ、又はキレート剤（A）の水性スラリーを重合体（B）と混ぜ合わせることが可能である。別の実施態様において、水を提供し、次に重合体（B）及びその後のキレート剤（A）を添加する。好ましい実施態様において、 $35 \sim 50$  の温度を有するキレート剤（A）水溶液を提供し、重合体（B）をバルクで又は溶液として添加する。

【0043】

工程（a）は室温で行うことができる。他の実施態様において、工程（a）は、 $20$  で又は高温で、例えば $25 \sim 90$  、好ましくは $60 \sim 75$  の範囲の温度で行われる。

【0044】

工程（a）で使用された水は、キレート剤（A）も重合体（B）も溶解する量で存在してもよい。しかしながら、より少ない量の水を使用し、スラリーを形成する手段でキレート剤（A）と重合体（B）とを混合することも可能である。好ましくは、溶液である。

【0045】

本発明の一実施態様において、工程（a）で生成するこのような溶液又はスラリーの全固形分は、 $20 \sim 75\%$ 、好ましくは $35 \sim 50\%$ の範囲である。

【0046】

本発明の一実施態様において、このような溶液又はスラリーは、2.5～13、好ましくは7～13、より好ましくは少なくとも8のpH値を有する。

【0047】

混合は、機械的サポート、例えば振動又は攪拌で行われてもよい。

【0048】

工程(b)において、少なくとも125の注入温度を有するガスを用いる噴霧乾燥又は噴霧造粒を行う。前記ガスは、以下「高温ガス」とも称され、窒素、希ガス又は好ましくは空気であってもよい。工程(b)の間に、工程(a)で使用された水の大部分、例えば少なくとも55%、好ましくは少なくとも65%の水が除去される。本発明の一実施態様において、最大99%の水を除去する。

10

【0049】

以下、噴霧乾燥及び噴霧造粒を詳しく説明する。

【0050】

本発明の一実施態様において、乾燥容器、例えば噴霧室又は噴霧塔は、流動床を使用することにより噴霧造粒法を行うために使用される。噴霧乾燥又は蒸発結晶化などの任意の乾燥方法により得られるキレート剤(A)と重合体(B)との固体混合物の流動床をこのような乾燥容器に入れ、キレート剤(A)と重合体(B)との固体混合物の溶液又はスラリーを高温ガス流と共にこのような流動床に又はその中に噴霧する。高温ガスの注入流は、125～350、好ましくは160～220の範囲の温度を有する。

【0051】

20

本発明の一実施態様において、流動床は、80～150、好ましくは100～120の範囲の温度を有してもよい。

【0052】

1つの乾燥用容器につき1つ以上のノズルにより噴霧を行う。好適なノズルは、例えば、高圧回転ドラム噴霧器(high-pressure rotary drum atomizers)、回転噴霧器、単一流体ノズル及び二流体ノズルであり、好ましくは二流体ノズル及び回転噴霧器である。第1の流体は工程(a)により得られた溶液又はスラリーであり、第2の流体は、例えば1.1～7バールの圧力を有する圧縮ガスである。

【0053】

本発明の一実施態様において、噴霧造粒の間に生成した液滴は、10～500μm、好ましくは20～180μm、より好ましくは30～100μmの範囲の平均直径を有する。

30

【0054】

本発明の一実施態様において、乾燥用容器から放出する排気は、40～140、好ましくは80～100の温度を有し、如何とも高温ガス流より低い温度である。好ましくは、乾燥用容器から放出する排気の温度と乾燥用容器に存在する固体生成物の温度と同一である。

【0055】

本発明の他の実施態様において、2つ以上の連続的な噴霧乾燥プロセスにより、例えば少なくとも2つの一連の噴霧乾燥機で、例えば少なくとも2つの連続的な噴霧塔又は噴霧塔と噴霧室との一連の組み合わせで、噴霧造粒を行い、前記噴霧室が流動床を備える。第1の乾燥機において、噴霧乾燥プロセスは下記のように行われる。

40

【0056】

噴霧乾燥について、好ましくは噴霧乾燥機、例えば噴霧室又は噴霧塔である。工程(a)により得られ、好ましくは室温より高い温度、例えば50～95の温度を有する溶液又はスラリーを、噴霧乾燥機に導入し、1つ以上の噴霧ノズルにより高温ガス注入流(例えば窒素又は空気)に導入し、前記溶液又はスラリーは液滴に変換され、水が蒸発される。高温ガス注入流は、125～350の範囲の温度を有することが可能である。

【0057】

第2の噴霧乾燥機に第1の噴霧乾燥機からの固体物を導入し、高温ガス流と共に、上記

50



工程により得られた溶液又はスラリーを流動床の上に又は中に噴霧する。高温ガス注入流は、125～350、好ましくは160～220の範囲の温度を有することが可能である。

【0058】

本発明の一実施態様において、特に本発明の顆粒の製造方法において、工程(b)でキレート剤(A)及び重合体(B)の平均滞留時間(residence time)は、それぞれ、2分～4時間、好ましくは30分～2時間の範囲である。

【0059】

他の実施態様において、特に本発明の粉末の製造方法において、工程(b)でキレート剤(A)及び重合体(B)の平均滞留時間(residence time)は、1秒～1分、特に2～20秒の範囲である。

10

【0060】

本発明の一実施態様において、工程(b)で乾燥容器中の圧力は、標準圧 $\pm$ 100ミリバール、好ましくは標準圧 $\pm$ 20ミリバールであり、例えば標準圧より1ミリバール低い圧力である。

【0061】

本発明の一実施態様において、工程(b)を行う前の工程(a)により得られる溶液に1種以上の添加剤(C)を添加することができ、又は、工程(a)の任意の段階でこの添加剤(C)の1種以上を添加することができる。有用な添加剤(C)の例としては、例えば、二酸化チタン、糖類、シリカゲル及びポリビニルアルコールが挙げられる。この明細書において、ポリビニルアルコールは、完全に又は部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニルである。部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニルにおいて、少なくとも95モル%、好ましくは少なくとも96モル%の酢酸基が加水分解された。

20

【0062】

本発明の一実施態様において、ポリビニルアルコールは、22500～115000g/molの範囲、例えば40000g/mol以下の平均分子量 $M_w$ を有する。

【0063】

本発明の一実施態様において、ポリビニルアルコールは、2000～40000g/molの範囲の平均分子量 $M_w$ を有する。

【0064】

添加剤(単数又は複数)(C)は、キレート剤(A)及び重合体(B)の合計に対して、0.1～5質量%の量を有し得る。

30

【0065】

好ましくは、工程(b)で添加剤(C)を使用しない。

【0066】

本発明の方法の任意の段階で、好ましくは工程(b)の後に、1つ以上のさらなる工程(c)を行ってもよい。よって、濾過工程(c)を行って粉末又は顆粒から塊を除去することが可能である。また、後乾燥(post-drying)工程(c)が可能である。工程(b)の間に又はその後に空気分類(Air classifying)を行って微粒を除去する。

【0067】

微粒、特に50 $\mu$ m未満の直径を有するものは、本発明の方法により得られる粉末又は顆粒の下記性質を低下させることが可能である。しかし、非晶質、又は好ましくは結晶質の微粒は、結晶化の種晶として噴霧容器(単数又は複数)に戻るということが可能である。かたまりは、除去され、水に再溶解又は粉にされて、噴霧容器(単数又は複数)中で結晶化の種晶として使用される。

40

【0068】

本発明の方法は、キレート剤(A)、重合体(B)及び任意に1種以上の添加剤(C)を含む粉末又は顆粒を提供する。このような粉末又は顆粒は、優れた黄色化特性を含むがこれに限定されるものではない一般的な有利の特性を示す。

【0069】

50

本発明の他の態様は、以下本発明の粉末又は本発明の顆粒とも称される粉末又は顆粒であり、それぞれに、分子的分散の形態で、

(A) 80 ~ 99 質量%の範囲の、メチルグリシン二酢酸(MGDA)、グルタミン酸二酢酸(GLDA)及びそれらの各アルカリ金属塩から選択された少なくとも1種のキレート剤、並びに、

(B) 1 ~ 20 質量%の範囲の、アルカリで部分的に又は完全に中和された、少なくとも1種の(メタ)アクリル酸の単独重合体又は共重合体、

(ここで、前記パーセンテージが前記粉末又は顆粒の固形分に対するものである)を含む。

【0070】

上記でキレート剤(A)及び重合体(B)を定義した。

【0071】

この明細書において、「分子的分散の形態で」という用語は、本発明の粉末及び本発明の顆粒の粒子の全部または大部分、例えば少なくとも80%は、キレート剤(A)及び重合体(B)を含むという構成をもたらす。

【0072】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末は、1 µmから0.1 mm未満までの範囲の平均粒子直径を有する粉末から選択される。

【0073】

本発明の一実施態様において、本発明の顆粒は、0.1 mm ~ 2 mm、好ましくは0.75 mm ~ 1.25 mmの範囲の平均粒子直径を有する顆粒から選択される。

【0074】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末又は本発明の顆粒は、80 ~ 99 質量%のキレート剤(A)及び1 ~ 20 質量%の単独重合体又は共重合体(B)を含み、ここで、前記パーセンテージがそれぞれに粉末又は顆粒の固形分に対するものである。

【0075】

本発明の一実施態様において、「分子的分散の形態で」という用語は、基本的には本発明の粉末及び本発明の顆粒の全ての粒子が80 ~ 99 質量%のキレート剤(A)及び1 ~ 20 質量%の単独重合体又は共重合体(B)を含むという構成をも、もたらし、ここで、前記パーセンテージがそれぞれに粉末又は顆粒の固形分に対するものである。

【0076】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末及び本発明の顆粒は、重合体(B)が、それぞれの遊離酸を標準としたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される、1200 ~ 30000 g/molの範囲の平均分子量 $M_w$ を有するものから選択される。

【0077】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末及び本発明の顆粒は、キレート剤(A)がMGDAの三ナトリウム塩及びGLDAの三ナトリウム塩から選択されるものから選択される。

【0078】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末及び本発明の顆粒は、前記単独重合体又は共重合体(B)がポリアクリル酸の過ナトリウム塩から選択されるものから選択される。

【0079】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末及び本発明の顆粒は、前記重合体(B)が(メタ)アクリル酸と、1分子当たり少なくとも1つのスルホン酸基を持つモノマーとの共重合体から選択されるものから選択される。1分子当たり少なくとも1つのスルホン酸基を持つモノマーは、遊離酸として重合体(B)に組み込まれ、又はアルカリで少なくとも部分的に中和される。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(AMPS)、2 - メタアクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、3 - メタアクリルアミド - 2 - ヒドロキシプロパン

10

20

30

40

50

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 - スルホエチルメタアクリレート、3 - スルホプロピルメタアクリレート、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塩、カリウム塩又はアンモニウム塩である。

#### 【 0 0 8 0 】

本発明の一実施態様において、本発明の粉末及び本発明の顆粒は、前記重合体 ( B ) が少なくとも 1 種のポリアクリル酸と、( メタ ) アクリル酸及び 1 分子当たり少なくとも 1 つのスルホン酸基を持つモノマーの共重合体との組み合わせから選択されるものから選択され、両方の重合体ともアルカリで中和される。

10

#### 【 0 0 8 1 】

本発明の粉末及び本発明の顆粒は、特に漂白剤の存在下で、優れた黄色化特性を含むがこれに限定されるものではない一般的に有利な特性を示す。したがって、少なくとも 1 種の漂白剤を含む洗浄剤 ( 以下、このような洗浄剤が漂白剤 ( bleach ) とも称される ) の製造に特に好適である。特に、本発明の粉末及び本発明の顆粒は、繊維又は硬質表面のための洗浄剤の製造に好適であり、前記洗浄剤が少なくとも 1 種のペルオキシ化合物を含有する。

#### 【 0 0 8 2 】

20

本発明の顆粒及び特に本発明の粉末は、簡単に圧縮物及び塊に変形することが可能である。

#### 【 0 0 8 3 】

したがって、本発明の他の態様は、少なくとも 1 種の漂白剤を含む洗浄剤の製造に、特に繊維又は硬質表面のための洗浄剤の製造に、本発明の粉末又は本発明の顆粒を使用することであり、前記洗浄剤が少なくとも 1 種のペルオキシ化合物を含有する。本発明の他の態様は、少なくとも 1 種の本発明の粉末又は少なくとも 1 種の本発明の顆粒を少なくとも 1 種の漂白剤と、好ましくは少なくとも 1 種のペルオキシ化合物と組み合わせることにより洗浄剤を製造する方法である。本発明の他の態様は、以下に本発明の洗浄剤とも称される洗浄剤である。本発明の洗浄剤は、少なくとも 1 種の漂白剤、及び少なくとも 1 種の本発明の粉末又は少なくとも 1 種の本発明の顆粒を含有する。本発明の洗浄剤は、黄色化に対して低下する傾向を示し、よって、延長の貯蔵寿命を有する。

30

#### 【 0 0 8 4 】

好適なペルオキシ化合物の例としては、過ホウ酸ナトリウム、無水物又は例えば一水和物として又は四水和物として又はいわゆる二水和物、過炭酸ナトリウム、無水物又は例えば一水和物として、過酸化水素、過硫酸塩、有機過酸、例えばペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、ペルオキシ - ナフトエ酸、1, 12 - ジペルオキシドデカン二酸、過安息香酸、1, 9 - ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシイソフタル酸、いずれの場合にも遊離酸として又はアルカリ金属塩として、特にナトリウム塩として、スルホニル過酸及びカチオン過酸が挙げられる。

40

#### 【 0 0 8 5 】

好ましい実施態様において、ペルオキシ化合物は、無機過炭酸塩、過硫酸塩及び過ホウ酸塩から選択される。過炭酸ナトリウムの例は、 $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  である。過ホウ酸ナトリウムの例は、 $(\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_2(\text{O}_2)]_2)$  であり、ときには代わりに  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  として記載される。最も好ましいペルオキシ化合物は過炭酸ナトリウムである。

#### 【 0 0 8 6 】

「洗浄剤」という用語は、食器洗浄、特に手での食器洗い及び自動的食器洗い及び物品洗浄のための組成物、並びに、硬質表面、例えば浴室の洗浄、台所の洗浄、床の洗浄、パイプのスケール除去、窓の洗浄、トラックの洗浄を含む車の洗浄、さらに、オーブンブラ

50

ントの洗浄、C I P 洗浄、金属の洗浄、消毒洗浄、養殖場の洗浄、高圧洗浄（この限りでなく）のための組成物、並びに、洗濯洗剤組成物を含む。

【0087】

このような洗浄剤は、室温で、液体、ゲル又は好ましくは固体であってもよく、好ましくは固体洗浄剤である。粉末の形態、又は単位用量の形態、例えば錠剤としてであってもよい。

【0088】

本発明の一実施態様において、本発明の洗浄剤は、2～50質量％の範囲の本発明の粉末又は本発明の顆粒、及び、0.5～15質量％の範囲の漂白剤を含む。

【0089】

パーセンテージは、個々の本発明の洗浄剤の固形分に基づく。

【0090】

本発明の洗浄剤は、さらなる成分、例えば非イオン性、両性イオン性、カチオン性及びアニオン性界面活性剤から選択されてもよい1種以上の界面活性剤を含んでもよい。本発明の洗浄剤が含有する他の成分は、漂白活性化剤、漂白触媒、腐食防止剤、金属イオン封鎖剤、香料、染料、消泡剤及びビルダーから選択されてもよい。

【0091】

特に有利な本発明の洗浄剤は、MGDA又はGLDA以外の錯化剤の1種以上を含んでもよい。洗浄に有利な洗剤組成物及び有利な洗濯洗剤組成物は、本発明の混合物以外の金属イオン封鎖剤（キレート剤）の1種以上を含んでもよい。本発明の混合物以外の金属イオン封鎖剤の例としては、IDS（イミノジコハク酸塩）、クエン酸塩、ホスホン酸誘導体、例えばヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸（「HEDP」）の二ナトリウム塩、錯化基などを備えるポリマー、例えば20～90モル％のN原子が少なくとも1つの $\text{CH}_2\text{COO}^-$ を持つポリエチレンイミン、並びに、それらの個々のアルカリ金属塩、特にそれらのナトリウム塩、例えばIDS-Na<sub>4</sub>、クエン酸三ナトリウム及びSTPP（トリポリリン酸ナトリウム）などのリン酸塩が挙げられる。リン酸塩が環境問題を引き起こすため、好ましくは、有利な本発明の洗浄剤がリン酸塩を含有しない。この明細書において、「リン酸塩を含有しない」ということは、リン酸塩及びポリリン酸塩の含有量が、重量測定により、それぞれに本発明の洗浄剤に関し、合計で10ppm～0.2質量％の範囲であることと理解されるべきである。

【0092】

本発明の洗浄剤は、1種以上の界面活性剤、好ましくは1種以上の非イオン性界面活性剤を含んでもよい。

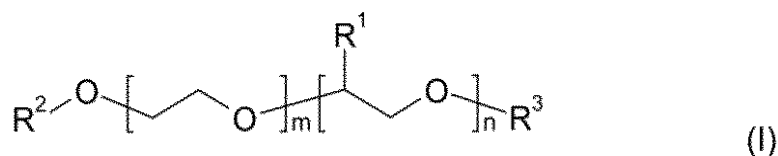
【0093】

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共重合体、並びに、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドを有するソルビタンの反応生成物、アルキルポリグリコシド（APG）、ヒドロキシルアルキル混合のエーテル及びアミノオキシドである。

【0094】

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（I）

【化1】



の化合物であり、

式中、

R<sup>1</sup>は、同一又は異なり、水素及び直鎖C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキルから選択され、好まし

10

20

30

40

50

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

$R^2$  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、 $n$  - ジシル又はイソジシルから選択され、

$n$  及び  $m$  は、0 ~ 300 の範囲であり、

$n$  と  $m$  の合計は、少なくとも1、好ましくは3 ~ 50 の範囲である。好ましくは、 $m$  は1 ~ 100 の範囲であり、 $n$  は0 ~ 30 の範囲である。

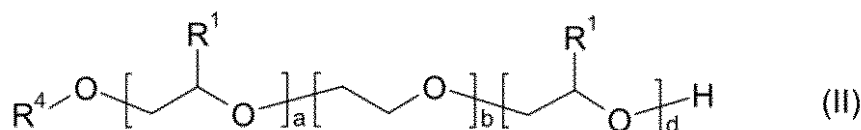
#### 【0095】

一実施態様において、一般式 (I) の化合物は、ブロック共重合体又はランダム共重合体であってもよく、好ましくはブロック共重合体である。

#### 【0096】

アルコキシル化アルコールの他の例は、例えば、一般式 (II)、

#### 【化2】



の化合物であり、

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エチルであり、特に好ましくは水素又はメチルであり、

$R^4$  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  $n - C_8H_{17}$ 、 $n - C_{10}H_{21}$ 、 $n - C_{12}H_{25}$ 、 $n - C_{14}H_{29}$ 、 $n - C_{16}H_{33}$ 、 $n - C_{18}H_{37}$  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。

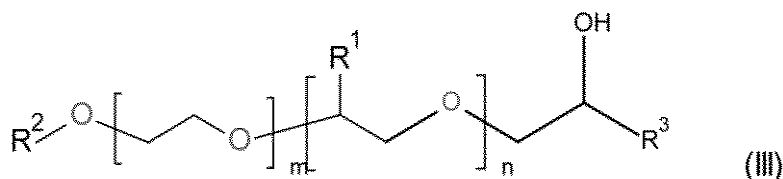
#### 【0097】

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

#### 【0098】

ヒドロキシルアルキル混合のエーテルの好ましい例は、一般式 (III)、

#### 【化3】



の化合物であり、

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エチルであり、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、例えばイソ -  $C_{11}H_{23}$ 、イソ -  $C_{13}H_{27}$ 、 $n - C_8H_{17}$ 、 $n - C_{10}H_{21}$ 、 $n - C_{12}H_{25}$ 、 $n$

10

20

30

40

50

-  $C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$  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、 $n$  - ジシル、イソジシル、 $n$  - ドジシル、 $n$  - テトラジシル、 $n$  - ヘキサジシル及び  $n$  - オクタジシルから選択される。

【0099】

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

10

【0100】

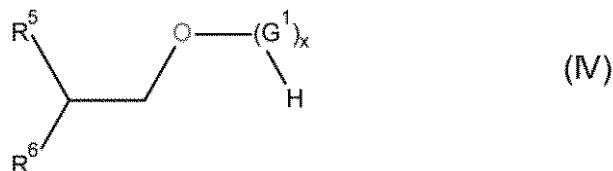
一般式 (I I) 及び (I I I) の化合物は、ブロック共重合体又はランダム共重合体であってもよく、好ましくはブロック共重合体である。

【0101】

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共重合体から選択される。さらなる好適な非イオン性界面活性剤は、エトキシル化又はプロピシル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、特に直鎖の  $C_4 \sim C_{16}$  - 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、例えば一般式 (I V)、

20

【化 4】



の化合物は、同様に好適であり、

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、

30

$G^1$  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、

$x$  は、1 . 1 ~ 4 の範囲であり、平均数である。

【0102】

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。

【0103】

また、2 種以上の異なる非イオン性界面活性剤の混合物は存在してもよい。

【0104】

存在してもよい他の界面活性剤は、両性 (両性イオン) 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。

40

【0105】

両性界面活性剤の例は、使用条件下で、同一の分子に正電荷及び負電荷を持つものである。両性界面活性剤の好ましい例は、いわゆるベタイン - 界面活性剤である。ベタイン - 界面活性剤の多くの例は、1 分子当たり 1 つの四級化窒素原子及び 1 つのカルボン酸基を持つ。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 (ラウラミドプロピルベタイン) である。

【0106】

アミノオキシド界面活性剤の例は、一般式 (V)、



50

の化合物であり、

式中、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、互いに独立して、脂肪族、環脂式又は  $C_2 \sim C_4$  - アルキレン  $C_{10} \sim C_{20}$  - アルキルアミド部分から選択される。好ましくは、 $R^7$  は  $C_8 \sim C_{20}$  - アルキル又は  $C_2 \sim C_4$  - アルキレン  $C_{10} \sim C_{20}$  - アルキルアミドから選択され、 $R^8$  及び  $R^9$  の両方ともメチルである。

【0107】

特に好ましい例は、ラウラミ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、コカミドプロピルアミンオキシドとも称されるコカミドプロピルジメチルアミノオキシドである。

【0108】

好適なアニオン性界面活性剤の例は、 $C_8 \sim C_{18}$  - アルキル硫酸の、 $C_8 \sim C_{18}$  - 脂肪アルコールポリエーテル硫酸の、エトキシ化  $C_4 \sim C_{12}$  - アルキルフェノール（エトキシ化：1～50モルのエチレンオキシド/モル）の硫酸半エステルの、 $C_{12} \sim C_{18}$  - スルホン脂肪酸アルキルエステルの、例えば  $C_{12} \sim C_{18}$  - スルホン脂肪酸メチルエステルの、さらに、 $C_{12} \sim C_{18}$  - アルキルスルホン酸の、及び、 $C_{10} \sim C_{18}$  - アルキルアールスルホン酸のアルカリ金属及びアンモニウム塩である。好ましくは、上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。

【0109】

好適なアニオン性界面活性剤のさらなる例は、石鹼、例えばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、エーテルカルボン酸、及び、アルキルエーテルリン酸のナトリウム又はカリウム塩である。

【0110】

このましくは、洗濯洗剤組成物は少なくとも1種のアニオン性界面活性剤を含有する。

【0111】

本発明の一実施態様において、洗濯洗剤組成物として使用されることが決定される本発明の洗浄剤は、0.1～60質量%の、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た少なくとも1種の界面活性剤を含有することが可能である。

【0112】

本発明の一実施態様において、硬質表面洗浄に使用されることが決定される本発明の洗浄剤は、0.1～60質量%の、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た少なくとも1種の界面活性剤を含有することが可能である。

【0113】

好ましい実施態様において、本発明の洗浄剤は任意のアニオン性洗剤を含有しない。

【0114】

本発明の洗浄剤は1種以上の漂白触媒を含んでもよい。漂白触媒は、漂白増強の遷移金属塩又は遷移金属錯体、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のサレン錯体又はカルボニル錯体である。また、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錯体、並びに、コバルト - 、鉄 - 、銅 - 及びルテニウム - アミンの錯体が、漂白触媒として使用される。

【0115】

本発明の洗浄剤は、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」）又は第4級ニトリル（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。

【0116】

好適な漂白活性剤のさらなる例は、テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）及び

10

20

30

40

50

テトラアセチルヘキシレンジアミンである。

【0117】

本発明の洗浄剤は1種以上の腐食防止剤を含んでもよい。本発明において、これは、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。腐食防止剤の例は、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である。

【0118】

本発明の一実施態様において、本発明の洗浄剤は、合計で、0.1～1.5質量%の範囲の腐食防止剤を含有する。

10

【0119】

本発明の洗浄剤は、有機及び無機ビルダーから選択された1種以上のビルダーを含有する。好適な無機ビルダーの例は、硫酸ナトリウム又は炭酸ナトリウム又はケイ酸塩、特に二ケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸ナトリウム、ゼオライト、層状ケイ酸塩、特に式  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  及び  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  のもの、また、脂肪酸スルホン酸塩、 $\text{C}_{12}$ -ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸アルカリ金属、脂肪酸スルホン酸塩、アルキル及びアルケニルジコハク酸塩、酒石酸モノアセタート、酸化でんぷん、並びに、高分子ビルダー、例えばポリカルボン酸塩及びポリアスパラギン酸である。

【0120】

20

有機ビルダーの例は、特に、重合体及び、共重合体(B)以外の共重合体、又は1種のさらなる共重合体(B)である。本発明の一実施態様において、有機ビルダーは、アルカリで部分的に又は完全に中和され、ポリカルボン酸塩、例えば(メタ)アクリル酸単独重合体又は(メタ)アクリル酸共重合体のアルカリ金属塩から選択される。

【0121】

(メタ)の好適なモノマーは、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、好ましくは2000～40000 g/mol、好ましくは3000～10000 g/molの範囲の平均分子量  $M_w$  を有するポリアクリル酸である。

【0122】

30

また、モノエチレン性不飽和  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ -モノ-若しくは  $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ -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、メタアクリル酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸からなる群からの少なくとも1種のモノマーと、少なくとも1種の下記の親水性又は疎水性モノマーとの共重合体を使用することが可能である。

【0123】

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又はそれらの混合物、例えば1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン及び1-ヘキサコセン、 $\text{C}_{22}$ - $\text{C}_{24}$ -オレフィン、並びに、 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{24}$ - $\text{C}_{24}$ -オレフィンと1平均で分子当たり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。

40

【0124】

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。例えば、上記は、アリールアルコール、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

50



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）アクリレートからなってもよい。ここでは、ポリアルキレングリコールは、1分子当たり、3個～50個、特に5個～40個、さらに10個～30個のアルキレンオキシドユニットを含んでもよい。

#### 【0125】

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 - メタアクリルアミド - 2 - メチル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 - スルホエチルメタアクリレート、3 - スルホプロピルメタアクリレート、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塩、カリウム塩又はアンモニウム塩である。

10

#### 【0126】

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。

#### 【0127】

さらに、両性重合体もビルダーとして使用し得る。

#### 【0128】

本発明の洗浄剤は、例えば、合計で、10～50質量%、好ましくは20質量%以下の範囲のビルダーを含んでもよい。

20

#### 【0129】

本発明の一実施態様において、本発明による本発明の洗浄剤は、1種以上のコビルダーを含んでもよい。

#### 【0130】

本発明の洗浄剤は、シリコンオイル及びパラフィンオイルから選択された1種以上の消泡剤を含んでもよい。

#### 【0131】

本発明の一実施態様において、本発明の洗浄剤は、合計で、0.05～0.5質量%の範囲の消泡剤を含む。

30

#### 【0132】

本発明の洗浄剤は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、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼが挙げられる。

#### 【0133】

本発明の一実施態様において、本発明の洗浄剤は、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C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>-カルボン酸又はC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>-ジカルボン酸のナトリウム塩により安定される。好ましくは、蟻酸塩、酢酸塩、アジピン酸塩及びコハク酸塩である。

40

#### 【0134】

本発明の一実施態様において、本発明の洗浄剤は、少なくとも1種の亜鉛塩を含んでもよい。亜鉛塩は水溶性及び不水溶性の亜鉛塩から選択される。これに関し、この明細書の範囲内で、不水溶性は、25℃で蒸留水中で0.1g/L以下の溶解度を有する亜鉛塩に言及することに使用される。したがって、この明細書の範囲内で、水により高い溶解度を有する亜鉛塩は水溶性亜鉛塩と称される。

#### 【0135】

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、蟻酸亜鉛、ZnCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及び没食子酸亜鉛から、好ましくはZnCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、酢酸亜

50

鉛、クエン酸亜鉛、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Zn(CH_3SO_3)_2$  及び没食子酸亜鉛から選択される。

【0136】

本発明の他の実施態様において、亜鉛塩は、 $ZnO$ 、 $ZnO \cdot aq$ 、 $Zn(OH)_2$  及び  $ZnCO_3$  から選択される。好ましくは  $ZnO \cdot aq$  である。

【0137】

本発明の一実施態様において、亜鉛塩は、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の平均粒子直径（質量平均）を有する酸化亜鉛から選択される。

【0138】

亜鉛塩中のカチオンは、複合形態で、例えばアンモニア配位子又は水配位子により複合された形態で存在し、特に水和形態で存在し得る。表記を簡略化するため、この明細書の範囲内で、一般的には、水配位子の場合に配位子を省略する。

10

【0139】

本発明の混合物の pH をどのように調整するかにより、亜鉛塩が変化し得る。よって、例えば、本発明の処方物の製造に酢酸亜鉛又は  $ZnCl_2$  を使用することが可能であるが、これは、8 又は 9 の pH で水性の環境で、非複合又は複合形態で存在し得る  $ZnO$ 、 $Zn(OH)_2$  又は  $ZnO \cdot aq$  に変換する。

【0140】

亜鉛塩は、室温で固体である本発明の洗浄剤に存在してもよい。このような本発明の洗浄剤において、亜鉛塩は、好ましくは、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $100\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の、例えば X 線散乱により測定された、例えば平均直径（数平均）を有する粒子形態で存在する。

20

【0141】

亜鉛塩は、室温で液体である本発明の洗浄剤に存在してもよい。このような本発明の洗浄剤において、亜鉛塩は、好ましくは、溶解又は固体又はコロイド形態で存在する。

【0142】

本発明の一実施態様において、本発明の洗浄剤は、それぞれに当該洗浄剤の固形分に基づいて、合計で、 $0.05 \sim 0.4$  質量% の亜鉛塩を含む。

【0143】

ここで、亜鉛塩の含有量は亜鉛又は亜鉛イオンとして提供される。これにより、対イオン含有量を計算することが可能である。

30

【0144】

本発明の一実施態様において、本発明の洗浄剤は、亜鉛以外の重金属の化合物を含有しない。この明細書の範囲内で、本発明の洗浄剤が、漂白触媒となる重金属化合物、特に鉄及びビスマスの化合物を含有しないと理解される。この明細書の範囲内で、重金属化合物に関する「含有しない」という用語は、固形分に基づいて、浸出法により測定された、漂白触媒となる重金属化合物の含有量が合計で  $0 \sim 100\text{ ppm}$  の範囲である意味と理解される。好ましくは、本発明の洗浄剤は、当該処方物の固形分に基づいて、 $0.005\text{ ppm}$  未満の亜鉛以外の重金属成分を有する。よって、亜鉛の含有量を含まない。

【0145】

この明細書の範囲内で、「重金属」という用語は、少なくとも  $6\text{ g/cm}^3$  の比密度を有する、亜鉛以外の全ての金属であると見なされる。特に、重金属は、ビスマス、鉄、銅、鉛、スズ、ニッケル、カドミウム及びクロムなどの金属である。

40

【0146】

好ましくは、本発明の洗浄剤は、ビスマス化合物の測定可能な含有量を含まず、換言すれば、例えば、 $1\text{ ppm}$  未満である。

【0147】

本発明は、硬質表面及び繊維の洗浄に関して優れている。

【0148】

さらに、実施例により本発明を説明する。

50

## 【実施例】

## 【0149】

概論：N I (Norm liter)：標準状態下のリットル；N m<sup>3</sup> (norm cubic meter)：標準状態下の立方メートル。

## 【0150】

重合体 (B . 1) 及び (B . 2) の分子量を G P C で測定した。前記測定は、7 . 4 の pH 値 (リン酸緩衝液)、固定相：架橋したポリアクリル酸塩、移動相：水、p H 値 7 . 4、0 . 0 1 M の N a N<sub>3</sub> を有するリン酸緩衝液で行った。

## 【0151】

出発物質：

(A . 1)：メチルグリシン二酢酸の三ナトリウム塩 (M G D A - N a<sub>3</sub>)

重合体 (B . 1)：水酸化ナトリウムにより完全に中和したポリアクリル酸、遊離酸を標準とした G P C により測定した M<sub>w</sub>：4 0 0 0 g / m o l

重合体 (B . 2)：水酸化ナトリウムにより 2 5 モル % を中和したポリアクリル酸、遊離酸を標準とした G P C により測定した M<sub>w</sub>：4 0 0 0 g / m o l

## 【0152】

実施例 I：本発明の顆粒の製造

I . 1 噴霧溶液 S L . 1 の製造

(A . 1) (4 0 質量 %) の水溶液 6 . 3 7 k g 及び重合体 (B . 1) の 4 5 質量 % 水溶液 6 3 0 g を容器に入れた。このようにして得た溶液 S L . 1 を攪拌し、その後に噴霧造粒を行った。

## 【0153】

I . 2 噴霧溶液 S L . 1 の噴霧造粒

円筒の直径が 1 4 8 m m、頂面の面積が 0 . 0 1 7 m<sup>2</sup>、高さ a g 4 0 c m 1、内側面の面積が 0 . 0 0 7 8 5 m<sup>2</sup> であり、円すい状のカートリッジを有し、底部に孔あきプレート<sub>3</sub>を有する円筒状容器に、直径が 3 5 0 ~ 1 2 5 0 μ m の固体 M G D A - N a<sub>3</sub> 略球状粒子 1 k g を入れた。1 5 0 の温度を有する 4 2 N m<sup>3</sup> / h の量の窒素を底部から吹き込んだ。M G D A - N a<sub>3</sub> 粒子の流動床を得た。1 時間当たり 1 . 9 k g の S L . 1 (2 0 ) を噴霧して、上記溶液 S L . 1 を、二流体ノズル (パラメーター：4 . 5 N m<sup>3</sup> / h の窒素、ノズル中の絶対圧力：3 . 4 パール) に通して底部から流動床に導入した。顆粒を形成した。流動床中の固体の表面温度に対応する床温度は 1 0 0 であった。

## 【0154】

毎 3 0 分の後、円筒状容器の孔あきプレートの直上に配置したインライン下ろすスクリーにより、固体部分を取り出した。このような取り出しの後、流動床に 1 k g の量の顆粒を残した。取り出した固体に対して 2 段のふるい分け工程を行った。その結果、3 種類の粒子分を得た、すなわち、粗粒子分 (直径 > 1 . 2 5 m m)、微粒子分 (直径 < 0 . 3 5 5 m m)、中間粒子分 (0 . 3 5 5 m m < 直径 < 1 . 2 5 m m) を得た。その粗粒子分を、4 0 0 0 r p m (1 分当たりの回転数) 及び 2 m m のメッシュでハンマーミル (K i n e t a t i c a P o l y m i x P X - M F L 9 0 D) を用いて粉碎した。こうして得た粉末を上記微粒子分と混合して、全部を流動床に戻した。

## 【0155】

2 時間の噴霧造粒の後、定常状態に達した。上記中間粒子分を本発明の顆粒 G r . 1 として回収した。G r . 1 の残留水分を測定したところ、顆粒の固体含有量の合計に対して 1 0 . 5 ~ 1 1 . 0 % であった。

## 【0156】

上記の実施例において、1 5 0 の高温窒素は、1 5 0 の高温空気に代替し得る。

## 【0157】

I I . さらなる噴霧溶液の製造及びそれらの噴霧造粒

I I . 1 噴霧溶液 S L . 2 の製造及び噴霧造粒

(A . 1) (4 0 質量 %) の水溶液 6 . 6 8 5 k g 及び重合体 (B . 1) の 4 5 質量 %

10

20

30

40

50

水溶液 315 g を容器に入れた。このようにして得た溶液 S L . 2 を攪拌し、その後、噴霧造粒を行った。

【0158】

噴霧造粒を行うに当たって、S L . 1 の代わりに S L . 2 を噴霧する以外は、I . 2 の手順に従った。こうして本発明の顆粒 G r . 2 を得た。

【0159】

II . 2 噴霧溶液 S L . 3 の製造及び噴霧造粒

( A . 1 ) ( 40 質量% ) の水溶液 6 . 055 k g 及び重合体 ( B . 1 ) の 45 質量% 水溶液 945 g を容器に入れた。このようにして得た溶液 S L . 3 を攪拌し、その後、噴霧造粒を行った。

10

【0160】

噴霧造粒を行うに当たって、S L . 1 の代わりに S L . 3 を噴霧する以外は、I . 2 の手順に従った。こうして本発明の顆粒 G r . 3 を得た。

【0161】

全ての本発明の顆粒 G r . 1、G r . 2 及び G r . 3 は、分子的分散形態の ( A . 1 ) 及び重合体 ( B . 1 ) を含む。

【0162】

II . 3 比較例：比較用噴霧溶液の製造及びそれらの噴霧造粒

( A . 1 ) ( 40 質量% ) の水溶液 7 k g を容器に入れた。しかし、重合体 ( B . 1 ) は入れなかった。このようにして得た溶液 S L . 4 を攪拌し、その後、噴霧造粒を行った。

20

【0163】

噴霧造粒を行うに当たって、S L . 1 の代わりに S L . 4 を噴霧する以外は、I . 2 の手順に従った。こうして本発明の顆粒 C - G r . 4 を得た。

【0164】

III . 貯蔵試験

10 g 量の、本発明の顆粒 G r . 1、G r . 2、G r . 3、又は比較用顆粒 C - G r . 4 を、Reckitt Benckiser から購入できる 5 g の過炭酸ナトリウム  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  と混合した。こうして得た混合物を、ガラス容器に入れ、3570% 湿度の空气中で貯蔵した。貯蔵試験を開始した 5 分後、11 日後、18 日後及び 25 日後、拡散反射を、緩解 (remission) として測定し、白色度を測定するための分光光度計 (メーカー：Elrepho からの Data Color SF450 開口 LAV 30) を 360 ~ 700 nm の波長で b - 値を測定することにより測定した。さらなるパラメーター：平均デライト D65 / 10°、光学的形状 D0。高い拡散反射は、試料の高い黄色化に対応する。得た拡散反射値を表 1 にまとめる。

30

【0165】

【表 1】

表 1：本発明の顆粒及び比較的顆粒の黄色化特性

拡散反射	G r . 1	G r . 2	G r . 3	C - G r . 4
5 分後	7 . 5	8 . 54	8 . 82	6 . 44
11 日後	n . d .	n . d	n . d	10 . 42
18 日後	9 . 65	11 . 06	9 . 77	17 . 75
25 日後	15 . 72	n . d	19 . 31	25 . 06

n . d . : 測定してなかった。

40

【0166】

黄色化 / 拡散反射を B 値で測定する。

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 14189501.1

(32)優先日 平成26年10月20日(2014.10.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(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 レイノーソ ガルシア, マルタ

ドイツ、6 9 2 2 1 ドッセンハイム、アム レープガルテン 2 9

(72)発明者 ミュラー, ミヒャエル クレメンス

ドイツ、6 7 4 5 4 ハースロッホ、ブルンネンガッセ 5 4

(72)発明者 ベーン, ロラント

ドイツ、6 7 1 3 3 マクスドルフ、クラウディウス - ロイエット - シュトラーセ 1 2

(72)発明者 ビール, マルクス クリスティアン

ドイツ、6 8 1 5 9 マンハイム、エー 7, 3

## 合議体

審判長 蔵野 雅昭

審判官 瀬下 浩一

審判官 木村 敏康

(56)参考文献 特表2013-515595(JP, A)

国際公開第2010/076291(WO, A1)

米国特許出願公開第2012/0004147(US, A1)

欧州特許出願公開第2399981(EP, A1)

国際公開第2012/000914(WO, A1)

米国特許出願公開第2013/0209806(US, A1)

特開2009-120801(JP, A)

特表2009-506184(JP, A)

特表2009-515022(JP, A)

特表2009-506183(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/00-19/00