

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6600006号  
(P6600006)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019. 10. 11)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 D 3/37 (2006. 01)

C 1 1 D 3/04 (2006. 01)

C 1 1 D 3/08 (2006. 01)

C 1 1 D 3/37

C 1 1 D 3/04

C 1 1 D 3/08

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-549638 (P2017-549638)	(73) 特許権者	590002035
(86) (22) 出願日	平成28年1月13日 (2016. 1. 13)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公表番号	特表2018-510943 (P2018-510943A)		ROHM AND HAAS COMPA NY
(43) 公表日	平成30年4月19日 (2018. 4. 19)		アメリカ合衆国 1 9 4 2 6 ペンシルバ ニア州 カレッジビル, アルコラ ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/013171		4 0 0
(87) 国際公開番号	W02016/153581	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成28年9月29日 (2016. 9. 29)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成29年10月24日 (2017. 10. 24)	(74) 代理人	100123582
(31) 優先権主張番号	62/137, 344		弁理士 三橋 真二
(32) 優先日	平成27年3月24日 (2015. 3. 24)	(74) 代理人	100092624
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 鶴田 準一
前置審査		(74) 代理人	100114018
			弁理士 南山 知広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 器具洗浄用途におけるスケールの制御

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0 . 5 ~ 1 2 重量 % のポリマーであって、  
( i ) 5 0 ~ 9 5 重量 % のアクリル酸、  
( i i ) 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 ( A M P S )、3 - ア  
リルオキシ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸 ( H A P S )、2 - スルホエチル  
(メタ)アクリル酸、及び4 - スルホブチル(メタ)アクリル酸から選択される5 ~ 5 0  
重量 % のエチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩、及び  
( i i i ) アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、およびブチルアクリルアミドから  
選択される 2 ~ 2 2 重量 % の1 つ以上の更なるモノマー、の重合単位を含み、1 0 , 0 0  
0 ~ 2 0 , 0 0 0 の M w を有する、ポリマーと、  
1 ~ 1 0 重量 % の、2 5 で 1 0 g / 1 0 0 m L 以上の水溶性を有する水溶性ケイ酸塩  
と、  
水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、またはこれらの混合物から選択  
される 2 0 ~ 8 0 重量 % のアルカリ源と、  
0 . 5 ~ 1 5 重量 % の界面活性剤と、を含み、  
前記ポリマー対前記水溶性ケイ酸塩の重量比が 2 : 1 ~ 1 . 2 : 1 である、清浄組成物

【請求項 2】

( i i ) 前記エチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩が、2 - アクリルアミ

10

20

ド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (AMP S) またはその塩であり、

( i i i ) 前記更なるモノマーが、アクリル酸エチル、およびブチルアクリルアミドから選択される、請求項 1 に記載の清浄組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーは、70 ~ 93 重量%のアクリル酸、7 ~ 30 重量%のエチレン系不飽和スルホン酸モノマー、ならびにアクリル酸エチル、およびブチルアクリルアミドから選択される2 ~ 22 重量%の更なるモノマー、の重合単位から誘導される、請求項 1 に記載の清浄組成物。

【請求項 4】

前記水溶性ケイ酸塩は、含水ケイ酸ナトリウムである、請求項 1 に記載の清浄組成物。

10

【請求項 5】

前記水溶性ケイ酸塩が(二)ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、またはこれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の清浄組成物。

【請求項 6】

前記清浄組成物は、器具洗浄用配合物または硬表面クリーナー組成物である、請求項 1 に記載の清浄組成物。

【請求項 7】

器具洗浄機内の物品の洗浄方法であって、請求項 1 に記載の清浄組成物を前記物品に適用することを含む、方法。

【請求項 8】

20

前記アルカリ源は、水酸化ナトリウムである、請求項 1 に記載の清浄組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、清浄組成物に関する。更に具体的には、本発明は、例えば、器具洗浄 ( w a r e w a s h ) 用途において、スケール生成の減少を呈する清浄組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

器具洗浄配合物は、典型的に、アルカリ領域の上限で、高レベルの苛性物質または灰分を活用して、洗浄液の pH を緩衝する。これらの系では、低濃度の界面活性剤 ( 食物の汚れを乳化し、水の斑点を防止するため )、ホスホン酸塩 ( しきい値抑制剤 ( t h r e s h o l d i n h i b i t o r s ) ) として、炭酸カルシウムスケールの形成を防止するため)、漂白剤 ( 器具を消毒して、ガラス製器具上の斑点を制御するため )、及びポリアクリレート分散剤 ( 無機スケールの形成及び沈着を防止するため ) を利用する場合がある。高洗浄温度下での不溶性スケールの形成は懸念事項であり、最終的に、無機スケールがひどく付着したグラス、皿、及び食卓用器具などの食器具がもたらされる。

30

【0003】

従来のポリアクリレートは、多くの場合、この膜形成を軽減するために使用されるが、器具洗浄する際に見られる例外的に厳しい環境において、完全に満足する解決法は提供されていない。

40

【0004】

可溶性ケイ酸塩が、食器洗浄プロセスの間にさまざまな物質の腐食を阻害することは公知である。可溶性ケイ酸塩は、また、マグネシウムイオンの有効なキレート剤でもある。しかし、器具洗浄においてケイ酸塩の利用に関連するマイナス面は、ケイ酸マグネシウムスケールが生成することであり、このスケールは、通常、一旦食器具に沈着すると、取り除く / 清浄することが非常に困難である。

【0005】

本産業においては、器具洗浄用途において、スケール / 斑点の阻害時に有効な組成物が望まれる。

50

## 【発明の概要】

## 【0006】

今回、本明細書に記載の組成物が、スルホン酸塩ポリマー及び水溶性ケイ酸塩を含み、好ましい清浄特性を示すことが見出された。有利なことに、後述するようないくつかの実施例において、特に、厳しい器具洗浄条件で使用されるとき、ポリマー及び水溶性ケイ酸塩が組成物中に特定の重量比で存在する場合には、本組成物により、従来のポリアクリレートポリマー及び可溶性ケイ酸塩により以前経験されていた欠点（不十分な清浄及びマグネシウムスケール生成の増加など）が解決されることが見出された。

## 【0007】

したがって、1つの態様において、清浄に有用な組成物が提供される。本組成物は、(i) エチレン系不飽和カルボン酸モノマーまたはその塩、(ii) エチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩、及び任意に、(iii) 1つ以上の更なるエチレン系不飽和モノマーまたはその塩、の重合単位を含むポリマーであって、2000～100,000のMwを有するポリマーと、水溶性ケイ酸塩と、アルカリ源と、任意に界面活性剤と、を含む。

## 【0008】

別の態様においては、器具洗浄機における物品の清浄方法が提供される。本方法は、本明細書に記載の組成物を物品に適用することを含む。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

特に明記しない限り、数値範囲（例えば、2～10のような）は、その範囲を規定する数（例えば、2及び10）を含む。特に明記しない限り、比率、百分率、部などは、重量を基準とする。本明細書で使用するときに、特に明記しない限り、用語「分子量」、またはMwは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）及びポリアクリル酸標準溶液により、従来の方法で測定された重量平均分子量を示す。GPC技術は、Modern Size Exclusion Chromatography, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly; Wiley-Interscience, 1979、及びA Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, J. P. Sibillica; VCH, 1988, p. 81-84にて詳述されている。本明細書においては、分子量は、ダルトンの単位で報告される。用語「エチレン系不飽和」は、1つ以上の炭素-炭素二重結合を有し、それを重合可能にする分子または部分を記述するために使用される。用語「エチレン系不飽和」は、モノエチレン系不飽和（1つの炭素-炭素二重結合を有する）、及び多エチレン系不飽和（2つ以上の炭素-炭素二重結合を有する）を含む。本明細書において使用されるとき、用語「(メタ)アクリル」は、アクリル、またはメタクリルを示す。組成物の重量%（またはwt%）は乾燥重量の百分率である。すなわち、組成物中に存在し得るいかなる水も除外する。ポリマー中のモノマー単位の百分率は固形重量の百分率である。すなわち、ポリマーエマルション中に存在するいかなる水も除外する。

## 【0010】

前述のとおり、1つの態様において、本発明は、(i) エチレン系不飽和カルボン酸モノマーまたはその塩、(ii) エチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩、及び任意に、(iii) 1つ以上の更なるモノマーまたはその塩、の重合単位を含むポリマーであって、2000～100,000のMwを有するポリマーと、水溶性ケイ酸塩と、アルカリ源と、任意に界面活性剤と、を含む組成物を提供する。

## 【0011】

いくつかの実施形態においては、ポリマーのエチレン系不飽和カルボン酸モノマーまたはその塩とは、アクリル酸、メタクリル酸、それらの塩、またはこれらの混合物である。好ましいエチレン系不飽和カルボン酸モノマーは、アクリル酸である。

## 【0012】

いくつかの実施形態においては、エチレン系不飽和カルボン酸モノマーまたはその塩は

10

20

30

40

50

、ポリマーの少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%、及び95重量%以下、好ましくは93重量%以下を構成する。いくつかの実施形態においては、エチレン系不飽和カルボン酸モノマーまたはその塩の量は、ポリマーの50~95重量%、あるいは70~93重量%である。

【0013】

いくつかの実施形態においては、ポリマーのエチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩は、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、4-スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸(HAPS)、2-スルホエチル(メタ)アクリル酸、2-スルホプロピル(メタ)アクリル酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸、及び4-スルホブチル(メタ)アクリル酸、それらの塩、またはそれらの2つ以上の混合物である。好ましいエチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩である。

10

【0014】

いくつかの実施形態においては、エチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩は、ポリマーの少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも7重量%、及び50重量%以下、好ましくは30重量%以下を含む。いくつかの実施形態においては、エチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩の量は、ポリマーの5~50重量%、あるいは7~30重量%である。

20

【0015】

任意に、1つ以上の更なるエチレン系不飽和モノマーまたはその塩が、ポリマーの合成において使用されてもよい。こうした任意のモノマーの例としては、これらに限定されないが、アクリレートエステル(例えば、 $C_1 - C_6$ アルキルアクリレートエステル)、及び(置換)アミド(例えば、 $C_1 - C_6$ アルキルアクリルアミド)が挙げられる。好ましい任意のモノマーとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、tert-ブチルアクリルアミド、及び無水マレイン酸が挙げられる。使用されるとき、任意のモノマー(複数可)は、好ましくはポリマーの2~22重量%を構成してもよい。

【0016】

いくつかの実施形態においては、ポリマーは、少なくとも8,000、好ましくは少なくとも9,000、好ましくは少なくとも10,000、好ましくは少なくとも11,000、好ましくは少なくとも12,000、及び好ましくは70,000以下、好ましくは50,000以下、好ましくは30,000以下、好ましくは25,000以下のMwである。いくつかの実施形態においては、Mwは2,000~50,000の範囲である。

30

【0017】

いくつかの実施形態においては、本発明の組成物において使用するためのポリマーは、50~95重量%(好ましくは70~93重量%)のアクリル酸、及び5~50重量%(好ましくは7~30重量%)の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、の重合単位から誘導される。好ましくは、ポリマーは10,000~20,000、より好ましくは14,000~18,000のMwを有する。

40

【0018】

いくつかの実施形態においては、ポリマーは、50~95重量%(好ましくは55~82重量%)のアクリル酸、及び5~50重量%(好ましくは18~45重量%)の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、の重合単位から誘導される。好ましくは、ポリマーは10,000~20,000、より好ましくは11,000~18,000のMwを有する。

【0019】

いくつかの実施形態においては、ポリマーは、60~90重量%(好ましくは66~80重量%)のアクリル酸、及び5~20重量%(好ましくは10~17重量%)の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、及び5~20重量%(好ま

50

しくは10～17重量%)のアクリル酸エチル、の重合単位から誘導される。好ましくは、ポリマーは25,000～45,000、より好ましくは30,000～40,000のMwを有する。

【0020】

いくつかの実施形態においては、ポリマーは、50～90重量%(好ましくは55～82重量%)のアクリル酸、及び5～40重量%(好ましくは10～35重量%)の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、及び5～20重量%(好ましくは8～17重量%)のt-ブチルアクリルアミド、の重合単位から誘導される。好ましくは、ポリマーは2,000～10,000、より好ましくは4,000～8,000のMwを有する。

10

【0021】

いくつかの実施形態においては、ポリマーは、50～95重量%(好ましくは70～93重量%)のアクリル酸、及び5～50重量%(好ましくは7～30重量%)の2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩、の重合単位から誘導される。好ましくは、ポリマーは15,000～25,000、より好ましくは19,000～22,000のMwを有する。

【0022】

いくつかの実施形態においては、ポリマーは、50～95重量%(好ましくは85～95重量%)のアクリル酸、及び5～50重量%(好ましくは5～15重量%)の4-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、の重合単位から誘導される。好ましくは、ポリマーは2,000～10,000、より好ましくは5,000～8,000のMwを有する。

20

【0023】

いくつかの実施形態においては、ポリマーは、50～90重量%(好ましくは60～82重量%)のアクリル酸、5～25重量%(好ましくは8～20重量%)の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、及び10～30重量%(好ましくは10～22重量%)の無水マレイン酸、の重合単位から誘導される。好ましくは、ポリマーは10,000～20,000、より好ましくは12,000～16,000のMwを有する。

【0024】

いくつかの実施形態においては、本発明の組成物は、本組成物の総重量を基準にして、少なくとも0.5重量%、あるいは少なくとも3重量%、あるいは少なくとも5重量%のポリマーを含む。いくつかの実施形態においては、ポリマーの量は、本組成物の総重量を基準にして、12重量%以下、あるいは10重量%以下、あるいは8重量%以下である。

30

【0025】

ポリマーは、アクリル酸、マレイン酸、または他の二酸モノマーの残基、メタクリル酸エステル(ポリエチレングリコールエステルなど)、スチレンモノマー、AMPS、及び他のスルホン化モノマー、ならびに置換アクリルアミドまたはメタアクリルアミドを組み合わせたものを含むポリマーなど、器具洗浄機内の不溶性沈着物を制御するために有用な他のポリマーと組み合わせて使用してもよい。本発明のポリマーは、アクリルモノマーの重合化のための既知の技術のいずれによって作製されてもよく、または商業的に購入してもよい。

40

【0026】

本発明において使用するための分散ポリマーは、さまざまな供給源から市販され、かつ/または文献の技術を使用して調製され得る。例えば、低分子量の分散ポリマーは、フリーラジカル重合によって調製され得る。これらのポリマーを調製するための好ましい方法は、溶媒中における均一重合によるものである。溶媒は、水またはアルコール溶媒(例えば2-プロパノール、または1,2-プロパンジオールなど)であってもよい。フリーラジカル重合は、前駆体化合物(アルカリ過硫酸塩、または有機過酸、及び過酸エステルなど)の分解によって開始される。これらの前駆体の活性は、高反応温度(熱活性化)のみの作用か、または硫酸鉄(II)、及びアスコルビン酸(レドックス活性)の組み合わせな

50

ど、レドックス活性剤を組み合わせたものによるものであってもよい。これらの場合、典型的には、ポリマー分子量を調整するために連鎖移動剤が使用される。溶液重合において使用される好ましい連鎖移動剤の1つのクラスは、アルカリまたは重亜硫酸アンモニウムである。具体的には、メタ重亜硫酸ナトリウムである。

【0027】

ポリマーは、水溶性溶液ポリマー、スラリー、乾燥粉末若しくは顆粒の形態、または他の固体形態であってもよい。

【0028】

本発明の組成物は、水溶性ケイ酸塩を含む。好適なケイ酸塩は、典型的には、25で少なくとも10g/100mL、好ましくは、25で少なくとも15g/100mLの水溶性を有する。本発明において使用するための例示的な水溶性ケイ酸塩としては、アルカリ金属ケイ酸塩、好ましくは、ケイ酸ナトリウム、二ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、またはこれらの混合物が挙げられる。特に好適な水溶性ケイ酸塩は、含水ケイ酸ナトリウム(BRITESILR(登録商標)H20としてPQ Corporationから入手可能)である。

10

【0029】

いくつかの実施形態においては、本発明の組成物は、本組成物の総重量を基準にして、少なくとも1重量%、あるいは少なくとも3重量%、あるいは少なくとも5重量%の水溶性ケイ酸塩を含む。いくつかの実施形態においては、水溶性ケイ酸塩の量は、本組成物の総重量を基準にして、10重量%以下、あるいは8重量%以下、あるいは7重量%以下、あるいは5重量%以下である。

20

【0030】

本発明の組成物は、アルカリ源も含む。好適なアルカリ源としては、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物(炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、もしくは炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、セスキ炭酸カリウム、もしくは水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム)、またはこれらの混合物が挙げられる。水酸化ナトリウムが好ましい。

【0031】

いくつかの実施形態においては、本組成物は、本組成物の総重量を基準にして、少なくとも20重量%、あるいは少なくとも40重量%、あるいは少なくとも60重量%のアルカリ源を含む。いくつかの実施形態においては、アルカリ源の量は、本組成物の総重量を基準にして、80重量%以下、あるいは70重量%以下、あるいは65重量%以下である。

30

【0032】

いくつかの実施形態においては、本発明の組成物は、組成物の総重量を基準にして、0.5~12重量%のポリマー、1~10重量%の水溶性ケイ酸塩、及び20~80重量%のアルカリ源を含む。

【0033】

上記のとおり、本発明のいくつかの実施形態においては、例えば、厳しい器具洗浄条件で使用されるとき、特定の重量比でポリマー及び水溶性ケイ酸塩を含むことにより、従来のポリアクリレートポリマー及び可溶性ケイ酸塩により以前経験した欠点(不十分な洗浄及びマグネシウムスケール生成の増加など)が解決される効果を有することが見出された。したがって、好ましくは、本組成物は、6:1~1:3、あるいは4:1~1:3、あるいは3:1~1:3、あるいは2:1~1:2、あるいは1:1の重量比で、ポリマー及び水溶性ケイ酸塩を含む。いくつかの実施形態において、ポリマー対水溶性ケイ酸塩の重量比は、2:1~1:1、あるいは2:1~1.2:1である。

40

【0034】

本発明の組成物は、任意に、1つ以上の界面活性剤を含んでもよい。典型的な界面活性剤の量は、使用される特定の界面活性剤(複数可)に依存する。好ましくは、界面活性剤の総量は、0.5~15重量%、好ましくは少なくとも0.7重量%、好ましくは少なく

50

とも 0.9 重量%、好ましくは 10 重量%以下、好ましくは 7 重量%以下、好ましくは 4 重量%以下、好ましくは 2 重量%以下である。

【0035】

界面活性剤は、陰イオン性、陽イオン性、または非イオン性であってもよい。好ましくは、非イオン性界面活性剤である。例示的非イオン性界面活性剤としては、これらに限定されないが、アルコキシル化界面活性剤、特にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/またはブチレンオキシドをベースにしたものが挙げられる。例としては、一般式  $\text{R}-\text{O}-(\text{M})_x-(\text{N})_n-\text{OH}$  または  $\text{R}-\text{O}-(\text{M})_x-(\text{N})_y-\text{O}-\text{R}$  を有する化合物が挙げられる(式中、M 及び N は、アルキレンオキシドから誘導された単位であり(そのうちの 1 つは、エチレンオキシドである)、x 及び y は、0 ~ 20 の整数であり、そのうちの少なくとも 1 つはゼロではないものとし、R は C6 - C22 の直鎖または分枝鎖アルキル基であり、R は、アルコール前駆体と C6 - C22 の直鎖または分枝鎖ハロゲン化アルキル、エポキシアルカンまたはグリシジルエーテルとの反応から誘導された基を示す)。いくつかの実施形態においては、M はエチレンオキシドから誘導され、N はブチレンオキシドから誘導される。

【0036】

本組成物は、他の任意の成分、例えば、酸素及び/または塩素漂白剤、漂白活性化剤、酵素、発泡抑制剤、色、芳香剤、ビルダー、抗菌剤、及びフィラーを含んでもよい。錠剤または粉剤中のフィラーは不活性であり、水溶性物質、典型的に、ナトリウム塩またはカリウム塩、例えば、硫酸ナトリウムもしくは硫酸カリウム及び/または塩化ナトリウムもしくは塩化カリウムが、典型的には、0 重量% ~ 75 重量%の量で存在する。ゲル配合物中のフィラーとしては、上記のもの及び水を挙げることができる。芳香剤、染料、発泡抑制剤、酵素、及び抗菌剤は、通常、合計で本組成物の 5 重量%以下である。

【0037】

本組成物は、錠剤、粉剤、ブロック剤、単回用量(monodose)、サシェ、ペースト剤、液剤、またはゲル剤など、いかなる典型的形態でも配合され得る。本組成物は、自動器具洗浄機において、器具(例えば、食事用及び料理用の用具、食器など)を洗浄するために有用である。これらは、他の硬表面(例えば、シャワー、シンク、トイレ、浴槽、調理台など)を洗浄するために使用されてもよい。

【0038】

本組成物は、一般的な操作条件下で使用され得る。例えば、自動器具洗浄機で使用时、洗浄プロセス中の一般的な水温は、好ましくは 60 ~ 75 であり、すすぎ洗いプロセス中のすすぎ洗いの一般的な水温は、好ましくは 75 ~ 88 である。洗浄液中における本組成物の一般的な濃度は、500 ~ 2000 ppm である。適切な製品の形態及び添加時間を選択することで、本組成物は、予備洗浄、主洗浄、最後から 2 番目のすすぎ洗い、最終すすぎ洗い、またはこれらのサイクルのいかなる組み合わせにおいても存在し得る。

【0039】

本発明のいくつかの実施形態は、次の実施例において詳細に記述する。

【実施例】

【0040】

ポリマーの合成

アクリル酸/AMP S ナトリウム塩コポリマー(下記の例のポリマー B)は、既知の方法を用いて、当業者により調製され得る。一般的手順は以下のとおりである。

【0041】

機械式スターラ、マントルヒータ、熱電対、コンデンサ、ならびにモノマー、開始剤、及び連鎖調節剤を添加するための注入口を備えた、2 リットル丸底フラスコに、253 グラムの脱イオン水を充填する。混合物を入れて、攪拌し、72 (+/- 2) まで加熱させる。その一方で、209.7 グラムの氷アクリル酸のモノマー溶液、及び 180.5 グラムの 50% ナトリウム AMP S 溶液をメスシリンダーに加え、フラスコに添加するた

10

20

30

40

50

めに完全に混合させる。2.1グラムの過硫酸ナトリウムの開始剤溶液は、20グラムの脱イオン水に溶解させ、ケトルに加えるために、注射器に添加する。27グラムの脱イオン水に溶解させた6.7グラムのメタ重亜硫酸塩ナトリウムの連鎖調節剤溶液は、ケトルに加えるために、注射器に添加する。0.15%の硫酸鉄七水和物溶液0.6グラムのプロモータ溶液はバイアルに添加して、取っておく。

【0042】

一旦ケトル内容物が反応温度72℃に到達すると、プロモータ溶液を添加する。重亜硫酸ナトリウム溶液の共供給が開始され、105分間ケトルに添加される。3分後、モノマー及び開始剤の共供給を開始する。モノマーの供給は110分間行い、開始剤の共供給は72℃で112分以上行った。

10

【0043】

供給の完了後、すすぎ洗いとして、17グラムの脱イオン水をモノマー供給容器に添加する。この反応は、5分間72℃で保持される。その一方で、0.5グラム過硫酸ナトリウムのチェイサー(chaser)溶液、及び10グラムの脱イオン水を混合して、取っておく。

【0044】

保持完了時に、上記溶液を5分かけて直線的に添加し、72℃で15分間保持する。チェイサー溶液の調製を繰り返し行い、5分かけてケトルに添加し、その後、5分保持する。

【0045】

20

最終的な保持完了時に、24.5グラムの脱イオン水を冷却しながらケトル添加する。50℃以下で、50%水酸化ナトリウム100グラムの溶液を更なる漏斗に添加し、ゆっくりケトルに添加し、発熱量を70℃未満の温度に維持するように制御する。その後、漏斗は、10グラムの脱イオン水ですすぎ洗いする。最後に、35%の過酸化水素の捕捉剤溶液1.5グラムをケトルに添加する。その後、反応物を冷却し、パッケージに入れる。

【0046】

ポリマー分子量。分子量は、既知の方法を使用して、例えば、以下の典型的パラメータで、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)により測定してもよい。

【0047】

分析パラメータ：

30

【0048】

[表A]



機器： 等張ポンプ、真空脱気装置、可変サイズ注射器オートサンプラー  
及びカラムヒータまたは同等物を備えたAgilent 1100 HPLCシステム

検出器： Agilent 1100 HPLC G1362A屈折率検出器または同等物

10

ソフトウェア： Agilent GPC-Add on version B.01.01を備えたAgilent ChemStation, version B.04.03

カラムセット： TOSOH Bioscience TSKgel G2500PWx1 7.8mm IDX30cm、7 $\mu$ mカラム (P/N 08020)、TOSOH Bioscience TSKgel GMPWx1 7.8mm IDX30cm、13 $\mu$ m (P/N 08025) 付き

20

## 【0049】

方法パラメータ：

## 【0050】

[表B]

移動相： MilliQ HPLC水中において20mMリン酸緩衝液、pH $\sim$ 7.0

30

流速： 1.0ml/分

注入量： 20 $\mu$ L

カラム温度： 35 $^{\circ}$ C

実行時間： 30分

## 【0051】

標準溶液及び試料溶液：

## 【0052】

[表C]

40

標準溶液：	ポリアクリル酸、Na塩Mp 216～Mp 1,100,000。 Mp 900～Mp 1,100,000標準溶液（American Polymer Standardsより）。	
較正：	Agilent GPC-Add onソフトウェア（Polynomial 4を使用）を用いた多項式フィッティング。	10
注射液濃度：	1～2mg 固体/mL、20mM GPC移動相希釈液標準溶液 及び試料溶液の双方に使用	
試料溶液濃度：	典型的には、5mL 20mM AQGPC移動相溶液中試料溶 液10mg	
フローマーカー： 【0053】 溶液の調製： 【0054】 [表D]	30mMリン酸塩	20
移動相：	移動相：14.52g一塩基リン酸ナトリウム（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ） 及び14.08g二塩基リン酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ）を 秤量する。11L MilliQ HPLC水に溶解させ、すべ ての固体が完全に溶解するまで攪拌する。  溶解させ、その中で混合させた後、0.5N水酸化ナトリウムに よりその溶液をpH7に調節する。本溶液は、固定容積リピペッ ター（repeater）を介して移動相及び試料溶液／標準 溶液の調製に使用する。	30
フローマーカー：	重量を基準にして、同量の固体 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 及び $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ を混合する。十分にブレンドした混合物を用いて、1.3グラム を秤量し、1リットルの20mM AQGPC移動相混合物に溶 解させる。	40
【0055】	次の実施例に記述されるとおり、他のポリマーは、試薬及び条件に適切な改良を加えて 、上述のとおり実質的に当業者によって調製されてもよい。例えば、アクリル酸及びAM PS（例えば、ポリマーD及びポリマーE）に追加的なモノマーを含むポリマーにおいて	50

は、追加のモノマー（例えば、アクリル酸エチルまたはブチルアクリルアミド）は、アクリル酸及びAMP Sモノマーと共に、反応物に共供給されてもよい。AMP Sが別のスルホン酸モノマーに置き換えわったポリマーでは（例えば、ポリマーF及びポリマーG）、適切なモノマーが、上記の合成においてAMP Sと単に交換されてもよい。ポリマーHについては、無水マレイン酸は、供給開始前に、ケトルに添加されてもよい。

#### 【0056】

以下の例では、器具洗浄条件下でそれらの清浄有効性について、さまざまな組成物を評価する。表1は、概して、試験配合物の調製に使用される成分を示す。一般的には、配合物は成分を物理的に乾燥混合することによって調製する。

#### 【0057】

10

#### 【表1】

表1. 配合物の可変要素－苛性ベースの場合

成分	%		
	I	II	III
苛性ピーズ	0～50	20～40	50～60
苛性物質（50%）	0～25	5～15	15～25
ソーダ灰	0～60	20～40	0
キレート剤／ビルダー	0	0	0
水溶性ケイ酸塩 <sup>1</sup>	0～10	1～5	0～10
PBTC <sup>2</sup> （50%）	0～6	4～8	4～8
EDTA	0～5	0～4	0
漂白剤	1～3	1～3	1～3
ポリマー	0～10	4～8	4～8
界面活性剤 <sup>3</sup>	1～5	2～4	2～4
フィラー（硫酸）	0～20	10～20	5～10
水分	0～5	0～5	0～5

20

30

<sup>1</sup>Britesil H20

<sup>2</sup>PBTC=2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸

<sup>3</sup>非イオン性アルコキシレート界面活性剤

#### 【0058】

40

Hobart AM-15 高温食器洗浄機は、様々な発明的及び比較用清浄配合物を用いて、レストランセッティングにおいてよく見られるLibbey-Collinガラス器具及びプラスチック製タンブラへの無機スケールの生成の影響を評価するために使用される。ガラスは、器具洗浄機に容易に嵌合するように設計された、予め形成されているラックに載せる。清浄サイクルは、高温（66～71℃）での非常に短い（35～45秒）洗浄サイクルを行い、その直後に、82℃を超える温度での簡潔な（7～9秒）すすぎ洗を行う。本手順は、試験対象の清浄配合物の存在下で複数回繰り返される。ガラス及びプラスチック製タンブラは、硬水で洗浄し（300ppm、Ca/Mg、2/1）、それぞれ、3、7、及び10サイクル後に取り出され、その後、ASTM標準化試験（3556-85、Reapproved 2009）を用いて、ライトボックス内で膜形成及び

50

斑点を評価する。評点システムは、表 2 に示すとおり、1 ～ 5 である。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

表 2. 清浄評価システム

スコア	膜形成	斑点
1	膜なし	斑点なし
1. 5	わずかに認められる	微量
2	軽度	ランダム
3	中間	ガラスの 1 / 4
4	中等度	ガラスの 1 / 2
5	多量	完全

10

【 0 0 6 0 】

表 1 に記載の配合物を調製し、試験を行う。食器具のそれぞれ物品については、表 2 の評価システムを用いて、無機スケールの蓄積を分析し、それらの結果を下表 3 にまとめる。表 3 において、試験配合物はすべて、2 重量%のエチレンオキシド / ブチレンオキシドをベースにした非イオン性界面活性剤を含む。本配合物も、ポリマー A またはポリマー B のいずれかを含む。ポリマー A は 4 5 0 0 の分子量を有するアクリル酸のホモポリマーである。ポリマー A は、本発明において請求されるポリマーではない。ポリマー A は、D o w C h e m i c a l 社から A C U S O L ( 商 標 ) 4 4 5 N D とし て 入 手 可 能 な 器 具 洗 浄 用途のための従来の分散ポリマーである。ポリマー B は、7 2 重量%のアクリル酸、及び 2 8 重量%の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩をベースにし、分子量 1 4 , 0 0 0 ~ 1 8 , 0 0 0 を有するコポリマーである。ポリマー B は、本発明において請求されるポリマーの範囲内である。また、試験配合物は、水溶性ケイ酸塩 ( B r i t e s i l H 2 0 ) を含むかまたは含まない。存在する場合、表 3 の配合物中においてポリマー A またはポリマー B の濃度は、6 重量%である。存在する場合、水溶性ケイ酸塩の濃度は、5 重量%である。

20

30

【 0 0 6 1 】

【表 3】

表 3.

例	ポリマー A	ポリマー B	ケイ酸塩	膜形成スコア			
1	はい <sup>1</sup>	いいえ <sup>1</sup>	いいえ		3サイ クル	7サイ クル	10サイ イクル
				ガラス	3. 7	4. 2	4. 8
				S tタンブラ <sup>2</sup>	3. 4	3. 4	4. 1
				S tアクリロ ニトリル <sup>3</sup>	4. 7	4. 7	4. 8
2	いいえ	はい	いいえ	ガラス	4. 1	4. 6	4. 8
				S tタンブラ	4. 2	4. 3	4. 7
				S tアクリロ ニトリル	4. 2	4. 8	4. 9
3	はい	いいえ	はい	ガラス	4. 1	4. 3	4. 7
				S tタンブラ	3. 5	3. 6	3. 7
				S tアクリロ ニトリル	3. 9	5. 0	5. 0
4	いいえ	はい	はい	ガラス	2. 9	3. 3	3. 8
				S tタンブラ	2. 9	3. 7	4. 2
				S tアクリロ ニトリル	4. 0	3. 8	3. 9

<sup>1</sup> 「はい」は、材料が配合物中に存在することを示し、「いいえ」は存在しないことを示す。

<sup>2</sup> 「S tタンブラ」は、スチレンタンブラである。

<sup>3</sup> 「S tアクリロニトリル」は、スチレンアクリロニトリルタンブラである。

#### 【0062】

表 3 の実施例 1 は、苛性物質が多くを占める配合物中に、従来のポリアクリレートホモポリマー（ポリマー A）を含むが、水溶性ケイ酸塩は含まない配合物を示し、その結果、食器具においては、3 サイクル後、ガラススケールの生成が明らかであり、引き続き、それぞれ 7、及び 10 サイクル後、徐々に更に悪化した。プラスチック製タンブラも、高レベルのスケール沈着を示す。

#### 【0063】

実施例 2 では、実施例 1 のアクリル酸ホモポリマーをアクリル / スルホン化コポリマー（ポリマー B）に置き換えることで、無機のスケール生成に関する性能プロファイルのわずかな悪化に匹敵するものとなったことを示す。

#### 【0064】

実施例 3 では、水溶性ケイ酸塩を従来のポリマー A と共に使用することにより、ガラス製器具の膜形成スコアが引き続き全体的に低いものであったことを示す。

#### 【0065】

一方、実施例 4 では、本発明による、ポリマー B と水溶性ケイ酸塩との組み合わせにより、はるかに少ない無機膜沈着を有する、顕著に改善されたガラス外観となることを示す。スチレンアクリロニトリルプラスチック製タンブラも、完全な器具洗浄が 10 回サイクル

終了後であっても、スケール生成がはるかに少ない。

【 0 0 6 6 】

【表 4】

表 4.

例	ポリマ ー	ケイ酸 塩	膜形成スコア			
				3サイ クル	7サイ クル	10サイ クル
5	A	はい <sup>1</sup>	ガラス	4. 1	4. 3	4. 5
			S t タンブラ <sup>2</sup>	3. 7	3. 9	3. 9
			S t アクリロニトリル <sup>3</sup>	3. 6	4. 3	4. 5
6	B	はい	ガラス	3. 1	3. 3	3. 3
			S t タンブラ	3. 6	3. 8	4. 0
			S t アクリルニトリル	3. 6	3. 8	4. 0
7	C	はい	ガラス	3. 4	3. 7	3. 9
			S t タンブラ	3. 7	3. 6	3. 9
			S t アクリルニトリル	3. 9	4. 4	3. 8
8	D	はい	ガラス	3. 6	3. 8	4. 0
			S t タンブラ	3. 5	3. 7	3. 7
			S t アクリロニトリル	3. 9	3. 6	4. 5
9	E	はい	ガラス	3. 6	3. 8	3. 8
			S t タンブラ	3. 6	3. 5	3. 7
			S t アクリロニトリル	3. 4	3. 7	3. 5
10	F	はい	ガラス	3. 7	3. 9	4. 0
			S t タンブラ	3. 8	3. 9	3. 7
			S t アクリロニトリル	3. 5	3. 7	3. 6
11	G	はい	ガラス	3. 7	3. 9	4. 3
			S t タンブラ	4. 0	3. 6	3. 9
			S t アクリロニトリル	3. 5	3. 7	3. 6
12	H	はい	ガラス	3. 9	3. 7	3. 7
			S t タンブラ	3. 7	3. 9	3. 7
			S t アクリロニトリル	3. 5	3. 5	3. 7

<sup>1</sup> 「はい」 は、材料が配合物に存在することを示す。

<sup>2</sup> 「S t タンブラ」 は、スチレンタンブラである。

<sup>3</sup> 「S t アクリロニトリル」 は、スチレンアクリロニトリルタンブラである。

【 0 0 6 7 】

表 4 の実施例 5 ~ 12 では、ポリマー組成物の清浄配合物の有効性に及ぼす影響を調べる。比較実施例 5 (この配合物は、表 3 の実施例 3 と同じである) から、ケイ酸塩の存在下では、従来のホモポリマーが引き続き無機のスケールへの全体的性能が弱いこと示すこ

10

20

30

40

50

とがわかる。対象的に、本発明の実施例 6 ~ 12 から、スルホン化コポリマーが存在することにより、無機膜の沈着がはるかに少ない、著しく改善されたガラス外観となることがわかる。各実施例においては、ポリマーの量は 6 重量%であり、ケイ酸塩の量は 5 重量%である。

【0068】

このため、実施例 6 (この配合物は、表 3 の実施例 4 と同じである) から、72 重量%のアクリル酸及び 28 重量%の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩をベースにしたポリマーにより、無機膜の沈着がはるかに少ない、著しく改善されたガラス外観となることがわかる。実施例 5 の配合物は、同じ配合物である。

【0069】

実施例 7 ~ 12 は、ケイ酸塩を含み、かつアクリル / スルホン酸塩を伴う。

【0070】

ポリマー C は、60 重量%のアクリル酸、及び 40 重量%の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩をベースにし、分子量 11 ~ 18 K を有する。

【0071】

ポリマー D は、70 重量%のアクリル酸、15 重量%の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、及び 15 % のアクリル酸エチルをベースにし、30 ~ 40 K の分子量を有する。

【0072】

ポリマー E は、62 重量%のアクリル酸、23 重量%の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、及び 15 重量%の t - ブチルアクリルアミドをベースにし、分子量 4 ~ 8 K を有する。

【0073】

ポリマー F は、72 重量%のアクリル酸、及び 28 重量%の 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩をベースにし、分子量 19 ~ 22 K を有する。

【0074】

ポリマー G は、90 重量%のアクリル酸、及び 10 重量%の 4 - スチレンスルホン酸ナトリウム塩をベースにし、分子量 5 ~ 8 K を有する。

【0075】

ポリマー H は、70 重量%のアクリル酸、10 重量%の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩、及び 20 重量%の無水マレイン酸をベースにし、分子量 12 ~ 16 K を有する。

【0076】

例 13 ~ 14 (表 5) では、ポリマー B と水溶性ケイ酸塩との間の比率が、清浄配合物の有効性に及ぼす影響を調べる。表 5 において、試験配合物はすべて、2 重量%のエチレンオキシド / ブチレンオキシドをベースにした非イオン性界面活性剤を含む。本配合物も、所定の量のポリマー B、及び水溶性ケイ酸塩を含む。

【0077】

10

20

30

【表 5】

表 5.

例	ポリマ ーB	ケイ 酸塩	比率	膜形成スコア			
1 3	6 重 量%	5 重 量%	1. 2 : 1		3 サイ クル	7 サイ クル	1 0 サイ クル
				ガラス	2. 9	3. 3	3. 8
				S t タンブラ	2. 9	3. 7	4. 2
				S t アクリロ ニトリル	4. 0	3. 8	3. 9
1 4	6 重 量%	1 重 量%	6 : 1	ガラス	3. 9	4. 5	4. 8
				S t タンブラ	3. 8	4. 1	4. 4
				S t アクリロ ニトリル	4. 5	4. 7	4. 8
1 5	6 重 量%	1 0 重 量%	1 : 1. 7	ガラス	3. 5	5. 0	4. 9
				S t タンブラ	3. 5	4. 0	4. 4
				S t アクリロ ニトリル	4. 3	4. 8	4. 7
1 6	6 重 量%	3 重 量%	2 : 1	ガラス	3. 7	4. 2	4. 8
				S t タンブラ	3. 8	4. 0	4. 4
				S t アクリロ ニトリル	3. 6	3. 8	4. 3

## 【 0 0 7 8 】

1. 2 : 1 の重量比で、ポリマー B と水溶性ケイ酸塩とを含む表 5 の例 1 3 は、（本配合物は、表 3 の例 4 と同じである）ガラス及びプラスチック製食器具の双方において良好な清浄結果を示す。比率が 6 : 1（実施例 1 4）であるように水溶性ケイ酸塩の量を減少させると、ガラス、及びプラスチック製抗膜形成に対して顕著に悪影響を有する。比率が 1 : 1. 7（実施例 1 5）であるように水溶性ケイ酸塩のレベルを上昇させても、ガラス、及びプラスチック製抗膜形成に対して顕著に悪影響を有する。水溶性ケイ酸塩対ポリマーの比が 2 : 1 である実施例 1 6 は、実施例 1 4 及び 1 5 より良好な全体の膜形成結果（膜形成の減少）を呈した。従って、実施例 1 3 及び 1 6 では、ポリマー対水溶性ケイ酸塩の好ましい重量比は、2 : 1 ~ 1 : 1、あるいは 2 : 1 ~ 1. 2 : 1 であることが示唆される。

（態様）

（態様 1）

（i）エチレン系不飽和カルボン酸モノマーまたはその塩、（ii）エチレン系不飽和スルホン酸モノマーまたはその塩、及び任意に、（iii）1 つ以上の更なるモノマーまたはその塩、の重合単位を含むポリマーであって、2000 ~ 100,000 の Mw を有するポリマーと、

水溶性ケイ酸塩と、

アルカリ源と、

任意に界面活性剤と、を含む、組成物。



( 態 様 2 )

前記エチレン系不飽和カルボン酸モノマーは、(メタ)アクリル酸またはその塩を含む、態様1に記載の組成物。

( 態 様 3 )

前記エチレン系不飽和スルホン酸モノマーは、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (AMP S)、2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、4 - スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3 - アリルオキシ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸 (HAPS)、2 - スルホエチル(メタ)アクリル酸、2 - スルホプロピル(メタ)アクリル酸、3 - スルホプロピル(メタ)アクリル酸、及び4 - スルホブチル(メタ)アクリル酸、またはそれらの塩を含む、態様1または2に記載の組成物。

10

( 態 様 4 )

前記ポリマーは、50 ~ 95 重量%のアクリル酸、5 ~ 50 重量%のエチレン系不飽和スルホン酸モノマー、ならびにアクリル酸エチル、ブチルアクリルアミド、及び無水マレイン酸から選択される0 ~ 22 重量%の更なるモノマー、の重合単位から誘導される、態様1 ~ 3のいずれか一項に記載の組成物。

( 態 様 5 )

前記水溶性ケイ酸塩は、アルカリ金属ケイ酸塩を含む、態様1 ~ 4のいずれか一項に記載の組成物。

( 態 様 6 )

前記水溶性ケイ酸塩が(二)ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、またはこれらの混合物を含む、態様1 ~ 5のいずれか一項に記載の組成物。

20

( 態 様 7 )

前記組成物の総重量を基準にして、0.5 ~ 12 重量%の前記ポリマー、1 ~ 10 重量%の前記水溶性ケイ酸塩、及び20 ~ 80 重量%の前記アルカリ源を含む、態様1 ~ 6のいずれか一項に記載の組成物。

( 態 様 8 )

ポリマー対水溶性ケイ酸塩の重量比が6 : 1 ~ 1 : 3である、態様1 ~ 7のいずれか一項に記載の組成物。

( 態 様 9 )

器具洗浄 (w a r e w a s h) 配合物または硬表面クリーナー配合物である、態様1 ~ 8のいずれか一項に記載の組成物。

30

( 態 様 10 )

器具洗浄機内の物品の清浄方法であって、態様1 ~ 9のいずれか一項に記載の組成物を前記物品に適用することを含む、方法。

## フロントページの続き

(74)代理人 100117019

弁理士 渡辺 陽一

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ジャン・イー・シャルマン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アーコラ・ロード 4 0 0

(72)発明者 ジョン・ヘイズ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アーコラ・ロード 4 0 0

(72)発明者 スコット・バックナー

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル アーコラ・ロード 4 0 0

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0258811(US,A1)

米国特許出願公開第2011/0017239(US,A1)

特表2013-513700(JP,A)

特表2013-513701(JP,A)

特表2013-527272(JP,A)

特表2011-516615(JP,A)

特表2014-500903(JP,A)

特表2014-503007(JP,A)

特開平11-236593(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 3/37

C11D 3/04

C11D 3/08