(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6878564号
(P6878564)
(45)発行日　令和3年5月26日(2021.5.26)　(24)登録日　令和3年5月6日(2021.5.6)

(51)Int.Cl.　　F I
C11D 3/33 (2006.01)　　C11D 3/33
C11D 11/02 (2006.01)　　C11D 11/02

請求項の数 12　(全 26 頁)

(21)出願番号　特願2019-501998(P2019-501998)
(86)(22)出願日　平成29年7月5日(2017.7.5)
(65)公表番号　特表2019-525984(P2019-525984A)
(43)公表日　令和1年9月12日(2019.9.12)
(86)国際出願番号　PCT/EP2017/066705
(87)国際公開番号　WO2018/011027
(87)国際公開日　平成30年1月18日(2018.1.18)
審査請求日　令和2年6月19日(2020.6.19)
(31)優先権主張番号　16179707.1
(32)優先日　平成28年7月15日(2016.7.15)
(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－シュトラーセ　３８
Ｃａｒｌ－Ｂｏｓｃｈ－Ｓｔｒａｓｓｅ　３８，　６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ　ａｍ　Ｒｈｅｉｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】顆粒の製造方法、及び顆粒とその使用方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも２種のアミノポリカルボン酸の塩（Ａ）の顆粒を製造する方法であって、以下の工程、
（ａ）
（Ａ１）メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体の混合物であって、１０～９５％の範囲の鏡像体過剰率（ｅｅ）を有するそれぞれのＬ－異性体を主に含有する混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩、
（Ａ２）グルタミン酸二酢酸（ＧＬＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体又は鏡像異性的に純粋なＬ－ＧＬＤＡの少なくとも１種のアルカリ金属塩、
の水溶液であって、
（Ａ１）及び（Ａ２）の質量比が１：９～９：１の範囲にある、
水溶液を提供する工程、
（ｂ）前記溶液を少なくとも１２５℃のガス入口温度で噴霧造粒する工程
を含む方法。
【請求項２】
工程（ａ）で提供される前記水溶液が、４５～６５質量％の範囲の（Ａ）の濃度を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程（ｂ）を流動床又は噴流床で行う請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】
アミノポリカルボン酸のアルカリ金属塩（Ａ）が、メチルグリシン二酢酸及びグルタミン酸二酢酸のナトリウム塩及びカリウム塩から選択され、各場合とも完全に中和される、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記流動床中の粒子が１００～８００μｍの範囲の平均直径（Ｄ５０）を有する、請求項３に記載の方法。
【請求項６】
工程（ｂ）で噴霧造粒に供された前記水溶液が、シリカ、ケイ酸塩及び有機（コ）ポリマーから選択される少なくとも１種の添加剤をさらに含有する、請求項１から５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
アミノポリカルボン酸のアルカリ金属塩（Ａ１）が、一般式（Ｉ）
［CH_3－CH（COO）－N（CH_2－COO）$_2$］$M_{3-x}H_x$　　（Ｉ）
（式中、
Ｍは、同一又は異なるアルカリ金属カチオンから選択され、
ｘは、０～１．０の範囲である）
による化合物から選択される、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
５～１５質量％の範囲の残留水分含量を有する顆粒であって、
（Ａ１）メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体の混合物であって、１０～９５％の範囲の鏡像体過剰率（ｅｅ）を有するそれぞれのＬ－異性体を主に含有する混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩、及び
（Ａ２）グルタミン酸二酢酸（ＧＬＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体又は鏡像異性的に純粋なＬ－ＧＬＤＡの少なくとも１種のアルカリ金属塩、
を分子分散の形態で含有し、
（Ａ１）及び（Ａ２）の質量比が１：９～９：１の範囲にある顆粒。
【請求項９】
３５０～９００μｍの範囲の平均粒径（Ｄ５０）を有する請求項８に記載の顆粒。
【請求項１０】
硬質表面洗浄剤又は洗濯洗剤の製造のための請求項８又は９に記載の顆粒の使用方法。
【請求項１１】
前記硬質表面洗浄剤が自動食器洗浄機洗剤である請求項１０に記載の使用方法。
【請求項１２】
請求項８又は９に記載の顆粒から選択される顆粒から、自動食器洗浄機用の錠剤を製造する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも２種のアミノポリカルボン酸の塩（Ａ）の顆粒を製造する方法に関し、以下の工程、
（ａ）
（Ａ１）メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体の混合物であって、５～９５％の範囲の鏡像体過剰率（ｅｅ）を有するそれぞれのＬ－異性体を主に含有する混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩、
（Ａ２）グルタミン酸二酢酸（ＧＬＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体又は鏡像異性的に純粋なＬ－ＧＬＤＡの少なくとも１種のアルカリ金属塩、
の水溶液であって、
（Ａ１）及び（Ａ２）の質量比が１：９～９：１の範囲にある、
水溶液を提供する工程、

（ｂ）前記溶液を少なくとも１２５℃のガス入口温度で噴霧造粒する工程
を含む方法に関する。
【０００２】
さらに、本発明は５～１５質量％の残留水分含量を有する顆粒に関し、前記顆粒は、
（Ａ１）メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体の混合物であって、５～９５％の範囲の鏡像体過剰率（ｅｅ）を有するそれぞれのＬ－異性体を主に含有する混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩、
（Ａ２）グルタミン酸二酢酸（ＧＬＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体又は鏡像異性的に純粋なＬ－ＧＬＤＡの少なくとも１種のアルカリ金属塩、
を分子分散の形態で含有し、
（Ａ１）及び（Ａ２）の質量比は１：９～９：１の範囲にある。
【０００３】
さらに、本発明は、その顆粒の使用方法に関する。
【背景技術】
【０００４】
メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）及びグルタミン酸二酢酸（ＧＬＤＡ）並びにそれらのそれぞれのアルカリ金属塩などのアミノポリカルボキシレート種のキレート剤は、Ca^{2+}及び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。多くのアミノポリカルボキシレートは、良好な生分解性を示すので、環境に優しい。その理由から、これらは推奨されており、様々な目的、例えば洗濯洗剤、自動食器洗浄機（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。
【０００５】
製品の種類―液体の家庭ケア及び繊物ケア製品、それに対して固体の家庭ケア及び繊物ケア製品―及び固体の家庭ケア及び繊物ケア製品の製造方法に応じて、ケア製品製造業者は、溶液のアミノポリカルボキシレートか、又は固体のアミノポリカルボキシレートのどちらかの取扱い、例えば統合噴霧乾燥又は固体混合のどちらかを好む。アミノポリカルボキシレートの粉末及び顆粒は、水含量が低いことに伴って活性成分含量が高いため、経済的に輸送され得る。従って、顆粒を提供するための簡便な方法は、依然として商業的な関心が高い。
【０００６】
多くの産業的使用者は、可能な限り高濃度の水溶液中で錯化剤を得ることを望んでいる。要求される錯化剤の濃度が低いほど、より多くの水を輸送する必要がある。そのような水は輸送費を増加させ、かつ、後で除去しなければならない。ＭＧＤＡの三ナトリウム塩の約４０質量％溶液及びＧＬＤＡの四ナトリウム塩の最大で４７質量％までの溶液が、室温で製造及び貯蔵することができるが、局所又は一時的により低温の溶液は、それぞれの錯化剤の沈殿、及び不純物による核生成を生じるおそれがある。前記沈殿は、配合中の不純物又は不均質性を生じるおそれがある。そのような不純物は、後の工程でＭＧＤＡ又はＧＬＤＡを固化させる場合にも望ましくない。
【０００７】
キレート剤としてのアミノポリカルボキシレートの一般的な課題は、過酸化物及び他の酸素漂白剤、例えば過ホウ酸塩、特に過炭酸塩の存在下における黄変傾向である。過炭酸塩ナトリウムなどの過炭酸塩は通常被覆された形態で提供されるが、黄変は依然として課題である。
【０００８】
ＷＯ２００９／１０３８２２には、或る一定の固形分を有するスラリーを、１２０℃以下のガス入口温度を用いて造粒する方法が開示されている。
【０００９】
ＷＯ２０１２／１６８７３９には、錯化剤のスラリーを非凝集条件下で噴霧乾燥する方法が開示されている。

【００１０】
どちらの方法も弱点がある。ガス入口温度が低いと、顆粒単位毎に高濃度のスラリー又は膨大な量のガスが必要となる。非凝集性条件を使用する方法では、粉末のみが生成される。
【００１１】
ＷＯ２０１５／０３６３２４には、ＭＧＤＡの異性体とそれらのアルカリ金属塩の混合物が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１２】
【特許文献１】ＷＯ２００９／１０３８２２
【特許文献２】ＷＯ２０１２／１６８７３９
【特許文献３】ＷＯ２０１５／０３６３２４
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
本発明の目的は、酸素漂白剤の存在下において低減された黄変を示す洗浄剤製剤用の固体ビルダー構成成分を提供することであった。さらに、酸素漂白剤の存在下において低減された黄変を示す洗浄剤製剤用の固体ビルダー構成成分を製造する方法を提供することが目的であった。さらに、適用を提供することが目的であった。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
よって、以下にそれぞれ本発明の方法及び本発明の顆粒とも称する、冒頭に定義した方法及び顆粒が見出された。
【００１５】
本発明の方法は、キレート剤（Ａ）とも称する少なくとも２種のアミノポリカルボン酸の塩（Ａ）の顆粒を製造するための方法である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明に関して「顆粒」という用語は、周囲温度で固体であり、０．１ｍｍ～２ｍｍの、好ましくは０．４ｍｍ～１．２５ｍｍの、さらにより好ましくは４００μｍ～１ｍｍの範囲の平均粒径（Ｄ５０）を有することが好ましい粒状物質を指す。本発明の顆粒の平均粒径は、例えば、光学的に又は好ましくはふるい分け法によって判定することができる。用いるふるいは、６０～３，０００μｍの範囲のメッシュを有する。
【００１７】
本発明の一実施形態では、顆粒は広い粒径分布を有し得る。本発明の別の実施形態では、顆粒は狭い粒径分布を有し得る。粒径分布は所望があれば、複数のふるい分け工程によって調整することができる。
【００１８】
本発明の方法によって製造した顆粒は、残留水分を含有し得る。水分とは、結晶水及び吸着水を含む水を指す。水の量は、粉末又は顆粒それぞれの全固形分に対して、５～１５質量％の範囲、好ましくは５～１０質量％であってよく、カールフィッシャー滴定又は赤外線で一定質量まで１６０℃で乾燥させることによって判定し得る。
【００１９】
本発明の方法によって製造した顆粒は、少なくとも２種のアミノポリカルボン酸の塩（Ａ）を含有し、少なくとも１種の塩はＭＧＤＡのアルカリ金属塩から選択され、少なくとも１種の塩はＧＬＤＡのアルカリ金属塩から選択され、両方とも以下にさらに定義する。
【００２０】
本発明の方法は、以下に工程（ａ）及び工程（ｂ）と称する少なくとも２つの工程を含む。工程（ａ）は、工程（ｂ）の前に実施する。

【００２１】
本発明の方法は、
（ａ）少なくとも２種のアミノポリカルボン酸の塩（Ａ）の水溶液を提供する
ことから開始する。
【００２２】
肉眼では、水溶液などの溶液は沈殿物を含有しない。本発明に関して、水溶液は、いくらかの、例えば連続層全体に対して０．１～２０容量％の有機溶媒を含有し得る。好ましい実施形態では、水溶液は著しい量の有機溶媒を含有しない。
【００２３】
液相は、液相に溶解した１種以上の無機塩、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属硫酸塩又はアルカリ金属ハロゲン化物又はこれらの少なくとも２つの組み合わせも含み得る。
【００２４】
本発明の一実施形態では、工程（ａ）によるそのような水溶液は、８～１４の、好ましくは９～１３．５の範囲の、さらにより好ましくは少なくとも９．５のｐＨ値を有する。ｐＨ値は周囲温度で判定する。
【００２５】
本発明の好ましい実施形態では、工程（ａ）で提供される水溶液は、３０～７０％の、さらにより好ましくは４５～６５％の範囲の全固形分を有する。
【００２６】
ＭＧＤＡのアルカリ金属塩は、一般式（Ｉａ）
［CH_3－ＣＨ（ＣＯＯ）－Ｎ（CH_2－ＣＯＯ）$_2$］$M_{3-x}H_x$　　（Ｉａ）
（式中、
Ｍは、同一又は異なるアルカリ金属カチオン、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのカチオン、及び前述のうち少なくとも２つの組み合わせから選択される。アルカリ金属カチオンの好ましい例は、ナトリウム及びカリウム並びにナトリウム及びカリウムの組み合わせである）
による化合物から選択される。
【００２７】
式（Ｉａ）中のｘは、０～１．０の範囲であり、好ましくは０～０．５である。特に好ましい実施形態では、ｘは０である。
【００２８】
$M_{3-x}H_x$の例としては、$Na_{3-x}H_x$、$[Na_{0.7}(NH_4)_{0.3}]_{3-x}H_x$、$[(NH_4)_{0.7}Na_{0.3}]_{3-x}H_x$、$(K_{0.7}Na_{0.3})_{3-x}H_x$、$(Na_{0.7}K_{0.3})_{3-x}H_x$、$(K_{0.22}Na_{0.78})_{3-x}H_x$、$(Na_{0.22}K_{0.78})_{3-x}H_x$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、$Na_3$、$Na_2K$、$K_2Na$、$Na_{2.65}K_{0.35}$、$K_{2.65}Na_{0.35}$、$K_3$、$(K_{0.85}Na_{0.15})_{3-x}H_x$及び$(Na_{0.85}K_{0.15})_{3-x}H_x$から選択される。
【００２９】
具体的には、（Ａ１）は、式（Ｉａ）によるＬ－及びＤ－鏡像体の混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩から選択され、前記混合物は、５～９５％の、好ましくは１０～７５％の、さらにより好ましくは１０～６６％の範囲の鏡像体過剰率（ｅｅ）を有するそれぞれのＬ－異性体を主に含有する。
【００３０】
ＧＬＤＡのアルカリ金属は、一般式（Ｉｂ）
［ＯＯＣ－CH_2CH_2Ｃ－ＣＨ（ＣＯＯ）－Ｎ（CH_2－ＣＯＯ）$_2$］$M_{4-x}H_x$
（Ｉｂ）
（式中、
Ｍは、上記で定義したように、同一又は異なるアルカリ金属カチオンから選択され、

式（Ｉｂ）中のｘは、０～２．０の範囲であり、好ましくは０～０．５である。特に好ましい実施形態では、ｘは０である）
による化合物から選択される。
【００３１】
具体的には、（Ａ２）は、式（Ｉａ）によるＬ－及びＤ－鏡像体の混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩（前記混合物は、例えば５０～９９％の範囲のそれぞれのＬ－異性体を主に含有する）から、又はラセミ混合物から選択される。
【００３２】
本発明の好ましい実施形態では、キレート剤（Ａ）は、メチルグリシン二酢酸及びグルタミン酸二酢酸のナトリウム塩及びカリウム塩から選択され、各場合において完全に中和され、（Ａ１）と（Ａ２）の質量比は、１：９から９：１の範囲である。
【００３３】
本発明の好ましい実施形態では、Ｍは（Ａ１）と（Ａ２）において同じである。
【００３４】
いずれにせよ、キレート剤（Ａ）の少量は、アルカリ金属以外のカチオンを有し得る。従って、例えばキレート剤（Ａ）全体の０．０１～５ｍｏｌ％などの少量が、例えばMg^{2+}若しくはCa^{2+}又はFe^{2+}若しくはFe^{3+}カチオンなどのアルカリ土類金属カチオンを有することが可能である。
【００３５】
ＭＧＤＡ及びその塩の鏡像体過剰率は、偏光の測定（旋光分析）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、固定化相としての1つ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）を有するＨＰＬＣにより判定し得る。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化された光学活性アミンを用いたＨＰＬＣにより、ｅｅを判定する。ＧＬＤＡ及びその塩の鏡像体過剰率は、偏光の測定（旋光分析）により判定し得る。
【００３６】
本発明の一実施形態では、キレート剤（Ａ）のアルカリ金属塩は、それぞれのキレート剤（Ａ）の合成から生じ得る１種以上の不純物を含有し得る。（Ａ１）及び（Ａ２）の場合、そのような不純物は、プロピオン酸、乳酸、アラニン、ニトリロ三酢酸（ＮＴＡ）など、及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩であり得る。そのような不純物は通常、少量で存在する。これに関連して「少量」とは、キレート剤（Ａ）のアルカリ金属塩に対して、合計で０．１～５質量％を指し、好ましくは最大で２．５質量％までを指す。本発明の文脈において、そのような少量は、本発明の方法に従って製造する顆粒の組成を決定する際は無視される。
【００３７】
本発明の一実施形態では、（Ａ１）の（Ａ２）又は混合物中のそれらのそれぞれの塩に対する質量比は、１：９～９：１、好ましくは１：３～３：１、より好ましくは２：３～３：２の範囲である。
【００３８】
（Ａ１）及び（Ａ２）を含有する水溶液を提供するために、（Ａ１）を含有する水溶液と（Ａ２）を含有する水溶液を混合すること、又は（Ａ２）を含有する水溶液に固体（Ａ１）を添加すること、又は（Ａ１）の水溶液に固体（Ａ２）を添加することが可能である。
【００３９】
本発明の好ましい実施形態では、工程（ａ）は、（Ａ１）及び（Ａ２）をワンポット合成で、例えば、Ｌ－アラニン及びＬ－グルタミン酸アルカリ金属、特にＬ－グルタミン酸ナトリウム一水和物若しくは部分的に中和されたそれらのそれぞれのアルカリ金属塩の混合物を、ホルムアルデヒド及びシアン化水素酸若しくはシアン化物を用いて転換し、その後のニトリル基の加水分解により合成することによって実施される。そのようなワンポット合成の好ましい実施形態は、以下にさらに詳細に記載する。簡略化のために、本発明に

関して、Ｌ－アラニン及びＬ－グルタミン酸若しくは部分的に中和されたそれらのそれぞれのアルカリ金属塩の混合物の、ホルムアルデヒド及びシアン化水素酸若しくはシアン化物を用いた転換は、工程（ａ１）とも称し、その後に続く加水分解は工程（ａ２）とも称する。

【００４０】

本発明の工程（ａ１）を様々な方法で行うことができる。そのＬ－又はＤ－鏡像体の形態のアラニンと、Ｌ－グルタミン酸アルカリ金属、特にＬ－又はＤ－鏡像体としてのＬ－グルタミン酸ナトリウム一水和物との固体混合物を調製し、次いでこのようにして得られた混合物を水に溶解することが可能である。しかし、水中でアラニンとグルタミン酸塩ナトリウムをスラリー化し、次いで、所要量の、固体としての又は水溶液としてのアルカリ金属水酸化物を添加することが好ましい。

【００４１】

本発明の一実施形態において、本発明の方法の工程（ａ１）は、５～７０℃の、好ましくは１５～６０℃の範囲の温度で行われる。工程（ａ）を行う間に、多くの場合、特に、水中でアラニンとグルタミン酸をスラリー化し、次いで所要量の、固体としての又は水溶液としてのアルカリ金属水酸化物を添加する実施形態が選択された場合、温度の上昇が観察される。

【００４２】

アラニンと、その対応するアルカリ金属塩と、Ｌ－グルタミン酸アルカリ金属一水和物との混合物の水溶液が得られる。

【００４３】

好ましくは、アラニンとその対応するアルカリ金属塩と、グルタミン酸とその対応するアルカリ金属塩との混合物の水溶液は、１５～６０％の範囲の全固形分を有し得る。好ましくは、そのようなアラニンとその対応するアルカリ金属塩と、グルタミン酸とその対応するアルカリ金属塩との混合物の水溶液は、６～１２の範囲のｐＨ値を有し得る。

【００４４】

好ましくは、そのような水溶液は、０．５質量％未満の不純物を含有する。パーセンテージは水溶液の全固形分に対する。そのような潜在的な不純物は、無機酸のマグネシウム塩又はカルシウム塩の1種以上であり得る。使用されるＬ－アラニン又は水に由来する微量の不純物は、本発明のさらなる文脈において無視されるものとする。

【００４５】

その後続いて、二重ストレッカー合成（double Strecker synthesis）を、ホルムアルデヒド及びシアン化水素酸又はアルカリ金属シアン化物を用いて上記の水溶液を処理することによって行う。二重ストレッカー合成は、水溶液に、アルカリ金属シアン化物、又はシアン化水素酸とアルカリ金属シアン化物との混合物、又は好ましくはシアン化水素酸とホルムアルデヒドとの混合物を添加することにより行うことができる。代わりに、アミノ酸及び／又はそのそれぞれの塩の水溶液は、最初にホルムアルデヒドで処理して対応するシッフ塩基を得てからシアン化水素酸を添加してもよい。ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物又は好ましくはシアン化水素酸の前記添加は、１つ以上の部分で行うことができる。ホルムアルデヒドは、ガスとして、又はホルマリン溶液として、又はパラホルムアルデヒドとして添加することができる。３０～３５質量％水溶液としてのホルムアルデヒドの添加が好ましい。

【００４６】

本発明の特定の実施形態において、本発明の方法の工程（ａ１）は、５～８０℃の、好ましくは１０～４５℃の範囲の温度で行われる。

【００４７】

本発明の一実施形態において、工程（ａ１）は、上記範囲中の一定の温度で行う。他の実施形態において、工程（ａ１）は、温度プロファイルを用いて、例えば、１５℃で反応を開始し、次いで２５℃で反応混合物を攪拌させることにより行う。

【００４８】

本発明の一実施形態において、工程（ａ１）は、高圧、例えば１．０１～６バールで行う。他の実施形態において、工程（ａ１）は常圧（１バール）で行う。

【００４９】

本発明の一実施形態において、工程（ａ１）は一定のｐＨで行い、ｐＨ値を一定に維持するために塩基及び酸を添加する。しかしながら、好ましくは、工程（ａ１）の間にｐＨ値が低下し、塩基も、任意にＨＣＮ以外の酸も添加しない。このような実施形態において、工程（ａ１）の終了時、ｐＨ値が２～４まで低下していてもよい。

【００５０】

本発明の一実施形態において、工程（ａ１）は、ＨＣＮのアミン基のモルに対して、１．９～２．５当量、好ましくは１．９～２．３当量、より好ましくは１．９５～２．１当量を添加することにより行う。

【００５１】

本発明の一実施形態において、工程（ａ１）は、ホルムアルデヒドのアミン基のモルに対して、１．９～２．５当量、好ましくは１．９～２．３当量、より好ましくは１．９５～２．１当量を添加することにより行う。

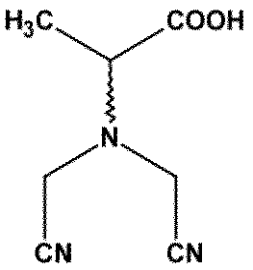
【００５２】

工程（ａ１）は、シアン化水素酸の取り扱いを可能にする任意の種類の反応容器中で実施することができる。有用な反応容器としては、例えば、フラスコ、撹拌タンク反応器、及び２つ以上の撹拌タンク反応器のカスケードが挙げられる。

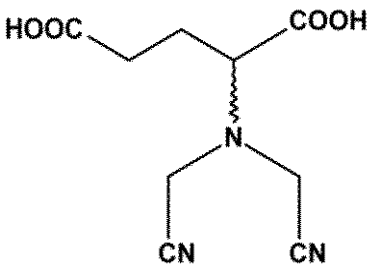
【００５３】

工程（ａ１）から、下記の式（Ｂ１）及び（Ｂ２）

【化１】



(B1)



(B2)

の２つのジニトリルのＬ－及び／又はＤ－鏡像体並びにそれらの対応するアルカリ金属塩（簡潔に、それぞれジニトリル（Ｂ１）及び（Ｂ２）、又はジニトリル（Ｂ１）及び（Ｂ２）のアルカリ金属塩とも称する）の水溶液が得られる。

【００５４】

工程（ａ２）の好ましい一実施形態において、工程（ａ１）から得られたジニトリルは加水分解され、好ましくは異なる温度での２つの工程（ａ２．１）及び（ａ２．２）で鹸化される。別の好ましい実施形態では、化学量論量の水酸化物、又は工程（ａ１）のジニトリルのＣＯＯＨ基及びニトリル基の合計１モル当たり１．０１～１．５モル、好ましくは１．０１～１．２モル過剰の水酸化物が用いられる。

【００５５】

工程（ａ２）に関して、異なる温度は、工程（ａ２．１）の平均温度が工程（ａ２．２）の平均温度と異なることを意味する。好ましくは、工程（ａ２．１）は、工程（ａ２．２）より低い温度で行われる。さらにより好ましくは、工程（ａ２．２）は、工程（ａ２．１）の平均温度よりも少なくとも８０Ｋ高い平均温度で行われる。工程（ａ２）に関して、水酸化物は、アルカリ金属水酸化物、好ましくは水酸化カリウム、又は水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの組み合わせ、さらにより好ましくは水酸化ナトリウムを指す。

【００５６】

工程（ａ２．１）は、工程（ａ．１）で得られた溶液をアルカリ金属水酸化物の水溶液に添加すること、又はアルカリ金属水酸化物の水溶液を工程（ａ．１）で得られた溶液に添加することにより開始することができる。別の実施形態において、工程（ａ．１）から

得られた溶液とアルカリ金属水酸化物の水溶液を、同時に容器に添加する。

【００５７】

工程（ａ．２）で添加する水酸化物の化学量論量を計算する際に、ジニトリル（Ｂ１）及び（Ｂ２）の全理論量から、ＣＯＯＨ基及びニトリル基の合計を算出し、ジニトリル形成前の、及び任意に工程（ａ．１）の前のアミノ酸の少なくとも部分中和から既に存在していたアルカリの量を差し引く。

【００５８】

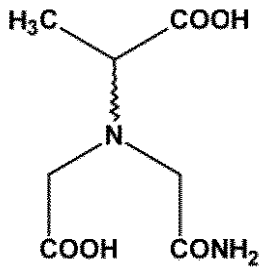
工程（ａ２．１）は、１０～８０℃の、好ましくは３０～６５℃の範囲の温度で行うことができる。工程（ａ２．１）に関して、「温度」は平均温度を指す。

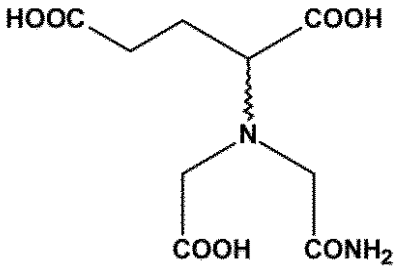
【００５９】

工程（ａ２．１）の結果として、それぞれのジアミド及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩の水溶液を得ることができ、Ｍはアルカリ金属である。また、前記溶液は、対応するモノアミド及び／又はそのモノ－、ジ－若しくはトリ－アルカリ金属塩も含有し得る。

【００６０】

【化２】





【００６１】

工程（ａ２．２）は、９０～１９５℃の、好ましくは１７５～１９５℃の範囲の温度で行うことができる。工程（ａ２．２）に関して、「温度」は平均温度を指す。

【００６２】

本発明の一実施形態において、工程（ａ２．２）は、１５～３６０分の範囲の平均滞留時間を有する。

【００６３】

好ましい実施形態において、工程（ａ２．２）の温度間隔のより高い範囲、例えば１９０～１９５℃は、１５～２５分のような短い滞留時間と組み合わされるか、又は工程（ａ２．２）の温度範囲のより低い温度間隔、例えば９０～１１０℃は、２００～３６０分のようなより長い滞留時間と組み合わされるか、又は１８５℃のような中間温度は２０～４５分のような中間滞留時間と組み合わされる。

【００６４】

工程（ａ２．２）は、工程（ａ２．１）と同じ反応器中で、又は連続プロセスの場合は異なる反応器中で行うことができる。

【００６５】

本発明の一実施形態において、工程（ａ２．２）は、ニトリル基の１モル当たり１．０１～１．２モルの塩基過剰の水酸化物を用いて行われる。

【００６６】

工程（ａ２．２）を行う反応器の種類、例えば理想的なプラグ流反応器（plug flow reactor）によって、平均滞留時間は、滞留時間に置き換えることができる。

【００６７】

本発明の一実施形態において、工程（ａ２．１）は連続攪拌タンク反応器中で行われ、工程（ａ２．２）は第２の連続攪拌タンク反応器中で行われる。好ましい実施形態において、工程（ａ２．１）は連続攪拌タンク反応器中で行われ、工程（ａ２．２）はプラグ流反応器（例えば、管状反応器）中で行われる。

【００６８】

本発明の一実施形態において、工程（ａ２．１）は、高圧、例えば１．０５～６バールで行われる。別の実施形態において、工程（ａ２．１）は常圧で行われる。

【００６９】

特に、工程（ａ２．２）がプラグ流反応器中で行われる実施形態において、工程（ａ２．２）は、高圧、例えば１．５～４０バール、好ましくは少なくとも２０バールで行われてもよい。高圧は、ポンプを用いて、又は自発圧上昇（autogenic pressure elevation）により達成することができる。

【００７０】

好ましくは、工程（ａ２．１）及び工程（ａ２．２）の圧力条件は、工程（ａ２．２）が工程（ａ２．１）より高い圧力で行われるように組み合わせる。

【００７１】

工程（ａ２．２）の間に、部分ラセミ化が起こる。理論に束縛されることを望まないが、ラセミ化は、おそらく、上記のＬ－ジアミド又はＬ－ＭＧＤＡ、それぞれのＬ－ＧＬＤＡの段階で起こる。

【００７２】

本発明の一実施形態では、本発明の方法は、上述した工程（ａ１）及び（ａ２）以外の工程を含み得る。そのようなさらなる工程は、例えば、例えば活性化炭素若しくはH_2O_2などの過酸化物を用いた、又はＵＶ照射による、又は、前述の少なくとも２つの組み合わせによる１つ以上の脱色工程であり得る。

【００７３】

（Ａ１）メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体の混合物であって、１０～９５％の範囲の鏡像体過剰率（ｅｅ）を有するそれぞれのＬ－異性体を主に含有する混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩、及び

（Ａ２）グルタミン酸二酢酸（ＧＬＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体又は鏡像異性的に純粋なＬ－ＧＬＤＡの少なくとも１種のアルカリ金属塩、

を含有し、（Ａ１）及び（Ａ２）の質量比が１：９～９：１の範囲にある、

水溶液が得られる。

【００７４】

中間段階（任意）では、前記溶液を濃縮してスラリーを生成してもよい。しかし、工程（ｂ）を水溶液で開始することが好ましい。

【００７５】

本発明の方法の工程（ｂ）では、スラリー又は好ましくは工程（ａ）から得られた水溶液を、少なくとも１２５℃のガス入口温度で噴霧造粒する。

【００７６】

噴霧造粒は、流動床又は噴流床で行い得る。

【００７７】

噴流床は通常噴射装置で達成され、ガス状駆動噴射はチャンバの中央に配置され、前記駆動噴射は下から上に向けられるか、又は２つ以上のガス状駆動噴射がチャンバの中央の領域に配置され、下から上に向けられる。溶液をチャンバ内に噴霧する。ガス状駆動噴射がループ区域と戻り区域とを作り出すことによって、そのように形成される顆粒のループ運動を作り出す。

【００７８】

噴霧造粒は、２つ以上の連続した噴霧乾燥処理の実行によって、例えば、少なくとも２つの噴霧乾燥機のカスケード（cascade）で、例えば少なくとも２つの連続噴霧塔のカスケード又は噴霧塔と噴霧チャンバとの組み合わせ（前述の噴霧チャンバは流動床を含有する）で、行う。他の実施形態では、噴霧造粒工程を１つだけ行う。

【００７９】

噴流床における噴霧造粒は、噴霧塔又は噴霧造粒機当たり１つ以上のノズルを介して行う。好適なノズルは、例えば、高圧回転ドラム霧化器、回転霧化器、三流体ノズル、単一流体ノズル及び二流体ノズルであり、単一流体ノズル及び二流体ノズルが好ましい。第一

の流体は工程（ａ）からの水溶液であり、第二の流体は、例えば絶対圧１．１～７バールを有する、ノズルガス又は霧化ガスとも称される圧縮ガスである。ノズルガスは、２０～２５０℃の、好ましくは２０～１００℃の範囲の温度を有し得る。ノズルガスは例えば窒素又は空気であり、溶液又はスラリーの噴霧によって、液滴に変換され、水が蒸発する。流動床は、乾燥ガスとも称される流動化ガスを用いて流動化する。流動化ガスとして好適なのは、空気、窒素、又は窒素豊富化空気である。流動化ガスは、１２５℃～２５０℃の、好ましくは１６０～２２０℃の範囲の温度と、０．９～１．１バールの絶対圧力、例えば大気圧より１ｍバール低い圧力を有し得る。

【００８０】

少なくとも２つの噴霧乾燥器のカスケードの実施形態では、第一の噴霧乾燥機において、固体が、例えば粉末が製造される。第二の噴霧乾燥機には、第一の噴霧乾燥機からの固体を有する流動床を充填し、工程（ａ）に従って得られた水溶液を、高温ガス入口流と共に流動床の上又は中に噴霧する。高温ガス入口流は、１２５～３５０℃の、好ましくは１６０～２２０℃の範囲の温度を有し得る。

【００８１】

噴流床では、顆粒床の流動化は乾燥ガスの噴射流によって達成される。前記噴射流は、噴流床が確立される装置の底部から導入される。

【００８２】

熟成溶液を使用する実施形態では、そのような熟成は、好ましくは周囲温度よりも高い温度で２時間から２４時間の範囲で行われ得る。

【００８３】

工程（ｂ）の過程で、工程（ａ）で提供された水溶液の大部分の水を除去する。大部分の水とは、顆粒に関して、好ましくは５～１５質量％の残留水分含量が残ることを意味するものとする。好ましくは、水溶液中に存在する水の約５１～７５質量％を工程（ｂ）で除去する。

【００８４】

本発明のいくつかの実施形態では、本発明の方法は１つ以上の追加の工程を含み得る。そのような追加の工程は、工程（ａ）と工程（ｂ）との間に、又は工程（ｂ）の間に、又は工程（ｂ）の後に行い得る。そのような追加の工程の例としては、好ましくは工程（ｂ）の後の、ふるい分け及び熱的後処理とも称されることがある後乾燥工程が挙げられる。熱的後処理は、乾燥オーブン中で、例えば８０～１２０℃の範囲の温度で、又は熱蒸気を用いて、好ましくは１００～１６０℃で行い得る。他の（任意の）工程は、工程（ａ）と工程（ｂ）との間の前濃縮工程である。

【００８５】

工程（ｂ）の間の追加の任意の工程の例は、細粒の除去、大きすぎる粒子、いわゆる「オーバー（overs）」の除去、細粒の再利用、並びにオーバーの粉砕及びそのような粉砕されたオーバーの再利用である。

【００８６】

例えば、細粒とは、工程（ｂ）の間に生成された、１５０μｍ以下の、例えば１～１５０μｍの最大粒径を有する粒子であると定義し得る。いわゆるオーバー又は塊は、１ｍｍ以上の、例えば１ｍｍから最大で５ｍｍまでの最少粒径を有し得る。そのような塊は、噴霧造粒機から除去し、５００μｍの最大粒径に、好ましくは４００μｍの最大粒径に粉砕してよい。粉砕は任意の種類のミルで実施してよい。特に有用なミルの例は、ジェットミル、ピンミル及びボルト機（ドイツ語：Ｓｔｉｆｔｍｕｅｈｌｅｎ）である。さらなる例は、ローラーミル及びボールミルである。その後、細粒及び粉砕した塊を噴霧造粒機中に戻す。

【００８７】

本発明の一実施形態では、１～１５％の細粒及び１～４０％の粉砕した塊である一部を、造粒機内に戻す。パーセンテージは顆粒全体に対する。

【００８８】

本発明の方法を行うことによって、特に黄変に関して、例えば過炭酸塩安定性及び錠剤安定性に関して優れた性能特性を示す顆粒が得られる。

【００８９】

本発明のさらなる態様は、５～１５質量％の残留水分含量を有し、

（Ａ１）メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体の混合物であって、５～９５％の範囲の鏡像体過剰率（ｅｅ）を有するそれぞれのＬ－異性体を主に含有する混合物の少なくとも１種のアルカリ金属塩、

（Ａ２）グルタミン酸二酢酸（ＧＬＤＡ）のＬ－及びＤ－鏡像体又は鏡像異性的に純粋なＬ－ＧＬＤＡの少なくとも１種のアルカリ金属塩

を分子分散の形態で含有し、

（Ａ１）及び（Ａ２）の質量比が１：９～９：１の範囲にある顆粒に関する。モルはアニオンに関する。

【００９０】

（Ａ１）及び（Ａ２）については、上記で既に説明してある。

【００９１】

本発明の顆粒は、５～１５質量％の、好ましくは６～１０質量％の範囲の残留水分含量を有する。残留水分含量は、カールフィッシャー滴定によって、又は赤外線を用いて一定質量まで１６０℃で乾燥させることによって判定し得る。

【００９２】

本発明の一実施形態では、本発明の顆粒は、０．３５ｍｍ～１．５ｍｍの、好ましくは３５０～１，０００μｍの、さらにより好ましくは最大で９００μｍまでの範囲の平均粒径を有する。最多数の粒子は、好ましくは６００～７５０μｍの範囲の平均粒径を有する。

【００９３】

本発明の別の態様は、本発明の顆粒の使用に関し、及び本発明の別の態様は、本発明の顆粒を使用する方法に関する。本発明の顆粒の好ましい使用は、固体洗濯洗剤組成物の、及び硬質表面洗浄用固体洗剤組成物の製造用である。固体洗濯洗剤組成物及び硬質表面洗浄用固体洗剤組成物は、いくらかの、例えば０．１～１０質量％の残留水分を含有し得るが、そうでない場合は固体混合物である。残留水分含量は、例えば真空下８０℃で判定することができる。本発明の別の態様は、固体洗濯洗剤組成物及び硬質表面洗浄用固体洗剤組成物に関する。

【００９４】

本発明に関連して、「洗浄剤用洗剤組成物」という用語は、ホームケア用及び産業上又は施設における適用のための洗浄剤を含む。「硬質表面洗浄剤用洗剤組成物」という用語は、食器洗浄用の、特に手洗い食器洗浄及び自動食器洗浄機及び物品洗浄用の組成物、並びに他の硬質表面洗浄用の、例えば浴室洗浄、台所洗浄、床洗浄、パイプのスケーリング除去、窓洗浄、トラック洗浄を含む車の洗浄、さらに、開放式の装置（open plant）の洗浄、ＣＩＰ洗浄（cleaning-in-place）、金属の洗浄、消毒的洗浄、農場の洗浄、高圧洗浄のための組成物を含み、これらに限定されないが、洗濯用洗剤組成物を含まない。

【００９５】

本発明に関連して他に明記しない限り、洗濯洗剤組成物の成分に関連するパーセンテージは質量パーセンテージであり、それぞれの洗濯洗剤組成物の全固形分に対する。本発明に関連して他に明記しない限り、硬質表面洗浄用洗剤組成物の成分に関連するパーセンテージは質量パーセンテージであり、硬質表面洗浄用洗剤組成物の全固形分に対する。

【００９６】

本発明の一実施形態では、本発明による固体洗濯洗剤組成物は、本発明の顆粒を１～３０質量％の範囲で含有し得る。パーセンテージは、それぞれの洗濯洗剤組成物の全固形分に対する。

【００９７】

本発明の一実施形態では、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物は、本発明の顆粒を

１～５０質量％の、好ましくは５～４０質量％の、さらにより好ましくは１０～２５質量％の範囲で含有し得る。パーセンテージは、それぞれの硬質表面洗浄用洗剤組成物の全固形分に対する。

【００９８】

特に有利な本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物及び本発明の固体洗濯洗剤組成物、特にホームケア用のものは、本発明の顆粒以外の１種以上の錯化剤を含有し得る。本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、本発明の顆粒以外の１種以上の錯化剤（本発明に関連して金属イオン封鎖剤とも称する）を含有し得る。例としては、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」）のジナトリウム塩、及び錯化基を有するポリマー、例えば２０～９０モル％のＮ原子が少なくとも１個のCH_2COO^-基を有するポリエチレンイミンなど、及びそのそれぞれのアルカリ金属塩、特にそのナトリウム塩、例えばＩＤＳ－Na_4、及びクエン酸三ナトリウム、並びに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。リン酸塩が環境への懸念を引き起こすという事実により、有利な洗浄剤用洗剤組成物及び有利な洗濯洗剤組成物は、リン酸塩を含まないことが好ましい。「リン酸塩を含まない」とは、本発明に関連して、リン酸塩及びポリリン酸塩の含量が、質量分析によって判定して、合計で１０質量ｐｐｍ～０．２質量％の範囲であることを意味すると理解されるべきである。

【００９９】

好ましい本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物及び好ましい本発明の固体洗濯洗剤組成物は、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有し得る。

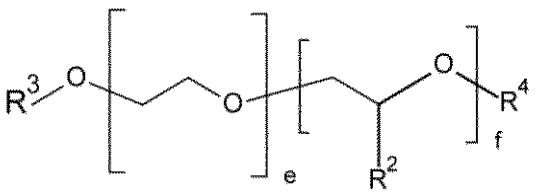
【０１００】

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、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのジブロック及びマルチブロックコポリマー、並びにソルビタンとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応生成物、アルキルポリグリコシド（ＡＰＧ）、ヒドロキシアルキル混合エーテル及びアミンオキシドである。

【０１０１】

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３】



(III)

（式中、変数は以下のように定義される：

R^2は、同一又は異なり、水素及び直鎖C_1～C_{10}－アルキルから選択され、好ましくは各場合において同一であり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^3は、分岐又は直鎖のC_8～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^4は、C_1～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）

の化合物である。

【０１０２】

変数ｅ及びｆは、０～３００の範囲にあり、ｅ及びｆの合計は、少なくとも１、好ましくは５～５０の範囲にある。さらにより好ましくは、ｅは１～１００の範囲にあり、ｆは０～３０の範囲にある。

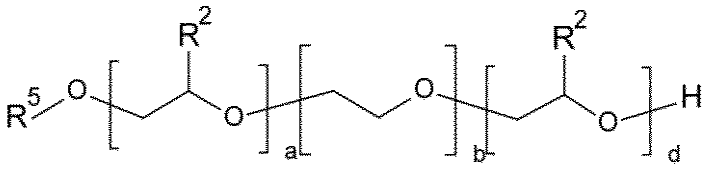
【０１０３】

一実施形態において、一般式（ＩＩＩ）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。

【０１０４】

アルコキシル化アルコールの他の好ましい例は、例えば、一般式（ＩＶ）

【化４】



(IV)

（式中、変数は以下のように定義される：

R^2は、同一又は異なり、水素及び直鎖C_1～C_{10}－アルキルから選択され、好ましくは各場合とも同一であり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^5は、分岐又は直鎖のC_6～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の、好ましくは１～６の範囲の数字であり、

ｂは、１～８０の、好ましくは４～２０の範囲の数字であり、

ｄは、０～５０の、好ましくは４～２５の範囲の数字である）

の化合物である。

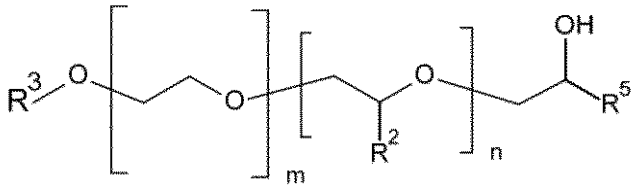
【０１０５】

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。

【０１０６】

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５】



(V)

（式中、変数は以下のように定義される：

R^2は、同一又は異なり、水素及び直鎖C_1～C_{10}－アルキルから選択され、好ましくは各場合とも同一であり、エチル、特に好ましくは水素又はメチルであり、

R^3は、分岐又は直鎖のC_8～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－$C_{14}H_{29}$、ｎ－$C_{16}H_{33}$又はｎ－$C_{18}H_{37}$であり、

R^5は、C_6～C_{20}－アルキル、例えば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）

の化合物である。

【０１０７】

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。

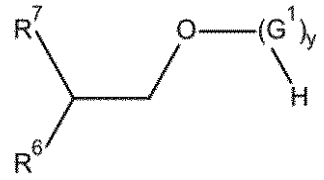
【０１０８】

一般式（ＩＶ）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。

【０１０９】

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。アミンオキシド又はアルキルポリグリコシド、特に直鎖C_4～C_{16}－アルキルポリグリコシド、及び分岐のC_8～C_{14}－アルキルポリグリコシド、例えば一般平均式（ＶＩ）

【化６】



(VI)

（式中、

R^6は、C_1～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^7は、－（CH_2）$_2$－R^6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、

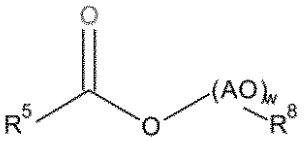
ｙは、１．１～４の範囲にあり、ｙは平均数である）

の化合物が、同様に好適である。

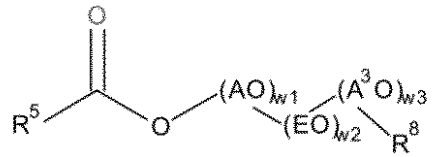
【０１１０】

非イオン性界面活性剤のさらなる例は、一般式（ＶＩＩ）及び（ＶＩＩＩ）

【化７】



(VII)



(VIII)

（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^8は、分岐又は直鎖のC_8～C_{18}－アルキルから選択され、R^5は、上記のように定義され、

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の、好ましくは３０～５０の範囲の数字であり、

ｗ１及びｗ３は、１～５の範囲の数字であり、

ｗ２は、１３～３５の範囲の数字である）

の化合物である。

【０１１１】

好適なさらなる非イオン性界面活性剤の概要は、ＥＰ－Ａ０８５１０２３及びＤＥ－Ａ１９８１９１８７に見出される。

【０１１２】

前述のものから選択される２種以上の非イオン性界面活性剤の混合物も存在し得る。

【０１１３】

存在し得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。

【０１１４】

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個の四級化窒素原子及び１個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。

【０１１５】

アミンオキシド界面活性剤の例は、一般式（ＩＸ）

$R^9R^{10}R^{11}N\rightarrow O$ （ＩＸ）

（式中、R^9、R^{10}及びR^{11}は、脂肪族、脂環式又はC_2～C_4－アルキレンC_{10}～C_{20}－アルキルアミド部分から互いに独立して選択される。好ましくは、R^9はC_8～C_{20}－アルキル又はC_2～C_4－アルキレンC_{10}～C_{20}－アルキルアミドから選択され、R^{10}及びR^{11}は両方ともメチルである）の化合物である。

【０１１６】

特に好ましい例は、ラウラミンオキシドと称されることもある、ラウリルジメチルアミンオキシドである。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称されることもある、コカミジルプロピルジメチルアミンオキシドである。

【０１１７】

好適なアニオン性界面活性剤の例としては、C_8～C_{18}－アルキル硫酸塩の、C_8～C_{18}－脂肪アルコールポリエーテル硫酸塩の、エトキシル化C_4～C_{12}－アルキルフェノールの硫酸半エステル（エトキシル化度：１～５０モルのエチレンオキシド／モル）の、C_{12}～C_{18}－スルホ脂肪酸アルキルエステルの、例えばC_{12}～C_{18}－スルホ脂肪酸メチルエステルの、さらにC_{12}～C_{18}－アルキルスルホン酸の、及びC_{10}～C_{18}－アルキルアリールスルホン酸のアルカリ金属及びアンモニウム塩が挙げられる。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。

【０１１８】

好適なアニオン性界面活性剤のさらなる例としては、石鹸、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、エーテルカルボキシレート、及びアルキルエーテルリン酸塩が挙げられる。

【０１１９】

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

【０１２０】

本発明の一実施形態において、本発明の固体洗濯洗剤組成物は、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びアミンオキシド界面活性剤から選択される少なくとも１種の界面活性剤を、０．１～６０質量％含有し得る。

【０１２１】

本発明の一実施形態において、本発明の洗浄剤用固体洗剤組成物は、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びアミン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。

【０１２２】

好ましい実施形態において、本発明の洗浄剤用固体洗剤組成物及び特に自動食器洗浄機用のものは、任意のアニオン性界面活性剤を含有しない。

【０１２３】
本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、漂白剤とも称される、少なくとも１種の漂白剤を含有し得る。漂白剤は、塩素漂白剤及び過酸化物漂白剤から選択されてもよく、過酸化物漂白剤は、無機過酸化物漂白剤及び有機過酸化物漂白剤から選択されてもよい。アルカリ金属過炭酸塩、アルカリ金属過ホウ酸塩及びアルカリ金属過硫酸塩から選択される無機過酸化物漂白剤が好ましい。
【０１２４】
有機過酸化物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。
【０１２５】
本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物において、アルカリ金属過炭酸塩、特に過炭酸塩ナトリウムは、好ましくは被覆された形態で使用される。このような被覆は、有機性又は無機性であってもよい。例としては、グリセロール、硫酸ナトリウム、ケイ酸塩、炭酸ナトリウム、及び前記の少なくとも２つの組合せ、例えば炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの組合せが挙げられる。
【０１２６】
好適な塩素含有漂白剤は、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レートカリウム及びジクロロイソシアヌレートナトリウムである。
【０１２７】
本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、例えば、３～１０質量％の塩素含有漂白剤を含んでもよい。
【０１２８】
本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、１種以上の漂白触媒を含んでもよい。漂白触媒は、漂白を促進する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。
【０１２９】
本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、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。
【０１３０】
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。
【０１３１】
本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、１種以上の腐食防止剤を含んでもよい。本発明の場合、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。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。
【０１３２】
本発明の一実施形態において、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の

固体洗濯洗剤組成物は、合計で、０．１～１．５質量％の腐食防止剤を含む。

【０１３３】

本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、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α－$Na_2Si_2O_5$、β－$Na_2Si_2O_5$及びδ－$Na_2Si_2O_5$のもの、また、脂肪酸スルホン酸塩、α－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、例えばポリカルボキシレート及びポリアスパラギン酸が挙げられる。

【０１３４】

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。本発明の一実施形態において、有機ビルダーは、ポリカルボキシレート、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。

【０１３５】

好適なコモノマーは、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、２０００～４００００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは２０００～１００００ｇ／ｍｏｌ、特に３０００～８０００ｇ／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、共重合ポリカルボキシレート、特にメタ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クリル酸の共重合体である。

【０１３６】

また、モノエチレン性不飽和C_3～C_{10}－モノ－若しくはC_4～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、以下に列記する少なくとも１種の親水性又は疎水性モノマーとのコポリマーを使用することも可能である。

【０１３７】

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、C_{22}－α－オレフィン、C_{22}～C_{24}－α－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。

【０１３８】

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個のアルキレンオキシド単位を含んでもよい。

【０１３９】

ここで、特に好ましいスルホン酸基含有モノマーは、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。

【０１４０】

特に好ましいホスホン酸基含有モノマーは、ビニルホスホン酸及びその塩である。

【０１４１】

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。

【０１４２】

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。

【０１４３】

本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、例えば、合計で１０～７０質量％の、好ましくは最大で５０質量％までのビルダーを含んでもよい。本発明に関連して、（Ａ１）及び（Ａ２）は、ビルダーと見なされない。

【０１４４】

本発明の一実施形態において、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物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。

【０１４５】

本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、例えばシリコー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。

【０１４６】

本発明の一実施形態において、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、合計で０．０５～０．５質量％の範囲の消泡剤を含む。

【０１４７】

本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、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。

【０１４８】

本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、例えば、最大で５質量％までの、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_1～C_3－カルボン酸又はC_4～C_{10}－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。

【０１４９】

本発明の一実施形態において、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、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。これに関連し、本発明に関連して、非水溶性という語は、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ために使用する。したがって、より高い水溶解性を有する亜鉛塩は、本発明に関連して、水溶性亜鉛塩を指す。

【０１５０】

本発明の一実施形態において、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、$ZnCl_2$、$ZnSO_4$、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、$Zn(NO_3)_2$、Ｚｎ

（CH_3SO_3）$_2$及び没食子酸亜鉛、好ましくは$ZnCl_2$、$ZnSO_4$、酢酸亜鉛、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。

【０１５１】

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

【０１５２】

本発明の一実施形態において、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。

【０１５３】

亜鉛塩中のカチオンは、錯体形態、例えばアンモニア配位子又は水配位子と錯体化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、本発明に関連して、配位子が水配位子である場合、一般に配位子を省略する。

【０１５４】

本発明の混合物のｐＨをどのように調節するかによって、亜鉛塩は変化することができる。したがって、例えば、本発明による製剤を製造するために酢酸亜鉛又は$ZnCl_2$を使用することが可能であるが、８又は９のｐＨで、水性環境で、これらは、錯体化されていないか又は錯体化された形態で存在し得るＺｎＯ、$Zn(OH)_2$又はＺｎＯ・ａｑに変換する。

【０１５５】

室温で固体である、本発明による洗浄剤用洗剤組成物に存在し得る亜鉛塩は、例えばＸ線散乱により判定して、例えば、１０ｎｍ～１００μｍの、好ましくは１００ｎｍ～５μｍの範囲の平均直径（数平均）を有する粒子の形態で存在することが好ましい。

【０１５６】

亜鉛塩は、室温で液体である家庭用洗剤組成物中に、溶解した形態、又は固体形態、又はコロイド形態で存在し得る。

【０１５７】

本発明の一実施形態において、洗浄剤用洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物は、各場合において当該組成物の固形分に対して、合計で０．０５～０．４質量％の範囲の亜鉛塩を含む。

【０１５８】

ここで、亜鉛塩分率は、亜鉛又は亜鉛イオンとして提供される。このことから、対イオン分率を計算することが可能である。

【０１５９】

本発明の一実施形態において、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、亜鉛塩のほかに重金属を含有しない。本発明の範囲内において、これは、本発明による洗浄剤用洗剤組成物及び洗濯洗剤組成物が、漂白触媒として作用しない重金属化合物、特に鉄及びビスマスの化合物を含有しないことを意味すると理解される。本発明の範囲内において、重金属化合物に関する「含有しない」とは、漂白触媒として作用しない重金属化合物の含有量が、浸出法により判定して固形分に対して、合計で０～１００ｐｐｍの範囲にあることを意味すると理解される。好ましくは、本発明による製剤は、亜鉛のほかに、当該製剤の固形分に対して、０．０５ｐｐｍ未満の重金属含有量を有する。したがって、亜鉛分率は含まれない。

【０１６０】

本発明の範囲内において、「重金属」は、亜鉛のほかに、少なくとも６ｇ／ｍ^{3}の比重を有する任意の金属と定義される。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。

【０１６１】

好ましくは、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、測定可能な分率のビスマス化合物を含まない。すなわち、例えば１ｐｐｍ未満であ

る。

【０１６２】

本発明の一実施形態において、本発明の硬質表面洗浄用固体洗剤組成物、及び本発明の固体洗濯洗剤組成物は、１種以上のさらなる成分、例えば芳香剤、染料、有機溶媒、バッファー、錠剤（「タブ」）用の崩壊剤及び／又はメチルスルホン酸などの酸を含む。

【０１６３】

食器自動洗浄の洗剤組成物の好ましい例は、表１に従って選択され得る。

【０１６４】

【表１】

表１：自動食器洗浄機用洗剤組成物の例

全ての量はｇ／試料で表示	ADW.1	ADW.2	ADW.3
顆粒、50質量％のMGDA-Na_3、ee：50%及び50質量％のL-GLDA-Na_4	30	22.5	15
プロテアーゼ	2.5	2.5	2.5
アミラーゼ	1	1	1
n-$C_{18}H_{37}$-O(CH_2CH_2O)$_9$H	5	5	5
ナトリウム塩としてのポリアクリル酸M_w4000g/mol、完全に中和	10	10	10
過炭酸塩ナトリウム	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
$Na_2Si_2O_5$	2	2	2
Na_2CO_3	19.5	19.5	19.5
クエン酸ナトリウム二水和物	15	22.5	30
HEDP	0.5	0.5	0.5
エトキシル化ポリエチレンイミン、20個のEO／NH基、Mn:30,000g/mol	任意に：0.1	任意に：0.1	任意に：0.1

【０１６５】

本発明による洗濯洗剤組成物は、任意の種類の洗濯物及び任意の種類の繊維（fibers）を洗濯することに有用である。繊維は、天然又は合成由来のものであり得るか、又は天然繊維と合成繊維の混合物であり得る。天然由来の繊維の例は、綿及びウールである。合成由来の繊維の例は、ポリウレタン繊維、例えばＳｐａｎｄｅｘ（登録商標）又はＬｙｃｒａ（登録商標）、ポリエステル繊維、又はポリアミド繊維である。繊維は、単繊維、又は編み物、布地若しくは不織布のような織物の部分であってもよい。

【０１６６】

本発明の別の態様は、顆粒から自動食器洗浄機用の錠剤を製造する方法であって、前記顆粒が本発明による顆粒から選択される方法である。前記方法は、以下に本発明によるペレット化プロセスとも称する。そのような錠剤を製造する間、破損は低い割合でしか観察されず、そのような錠剤（以下に本発明の錠剤とも称する）の貯蔵安定性は優れている。

【０１６７】

本発明の錠剤は、好ましくは機械、例えば錠剤プレス機を用いて製造される。

【０１６８】

本発明によるペレット化プロセスは、本発明による顆粒を少なくとも１種の非イオン性界面活性剤及び任意に１種以上のさらなる物質と混合し、次いで混合物を圧縮して錠剤をもたらすことにより行うことができる。好適な非イオン性界面活性剤及びビルダー、酵素などのさらなる界面活性剤の例は上記に列挙している。非イオン性界面活性剤の特に好ましい例は、ヒドロキシ混合エーテル、例えば一般式（Ｖ）のヒドロキシ混合エーテルである。

【０１６９】

本発明によるペレット化プロセスは、直接ペレット化プロセスとして、すなわちペレット化助剤なしで、又は１つ以上のペレット化助剤を用いて行うことができる。本発明によるペレット化プロセスは、例えば最大で５０％までの適切に低い相対大気湿度を有する空間内で行うことが好ましい。

【０１７０】

本発明によるペレット化プロセスは、調整された空気の有無にかかわらず、室温で行うことができ、その場合、大気湿度及び／又は温度は一定に保たれる。これらの条件下では、ペレット化器具を他の方法で周囲から封入又は隔離することが有利である。これらの条件は、例えば外気の大気湿度が高い場合又は個々の構成成分の吸湿性が高い場合に、必要又は有利となり得る。

【０１７１】

本発明によるペレット化プロセスは、好ましくはペレット化プレス機を使用して行う。手動のペレット化プレス機を用いて、少数の錠剤を製造することができる。多数に好適なペレット化プレス機の実施形態は、回転式ペレット化プレス機、ローラー式ペレット化プレス機及び偏心プレス機である。好ましくは、本発明による食器洗い洗剤は、最初に小分けされ、次いで圧縮される。圧縮中は、圧縮力を使用する。５０～５００ＭＰａの範囲の圧縮力が好適である。

【０１７２】

ペレット化後、錠剤をペレット化プレス機から取り除く。任意の工程では、新たに製造された錠剤を被覆又は包装することもできる。

【０１７３】

本発明に従って製造される錠剤は、粘着又はキャッピングなどの錠剤の欠陥に対する傾向をほんのわずかしか有しない。「粘着」という用語は一般に、パンチの圧縮面に対する錠剤塊の粘着を意味し、ダイの壁と錠剤の結合を意味せず、すなわち接着力が凝集力を上回ると理解される。キャッピングの場合、凸状湾曲カバー層が、型内に残る圧縮により及び／又は成形体の排出後若しくは排出の間、破損部位で剥離する。錠剤全体が層の形で固着することさえ起こり得る。考えられるキャッピングの原因は、圧縮型に入れる結果として錠剤に作用する半径方向の圧力、錠剤内の不均質な多孔度分布及び残留応力、並びに排出時の粒子及び錠剤全体の弾性の緩和である。対照的に、本発明に従って製造された錠剤は、衝撃に対してより安定であるが、水中で急速に溶解する。

【０１７４】

実施例により、本発明をさらに説明する。

【実施例】

【０１７５】

概説：

２５℃及び５０％の相対湿度で２４時間の期間にわたって貯蔵することにより、吸湿性を判定した。別の方法において、いわゆる熱帯条件は、３５℃及び７０～９０％の相対湿度で２４時間の期間にわたる貯蔵である。グレード：ゼロ（自由に流動する顆粒／粉末）から４（顆粒／粉末が溶解している）。

【０１７６】

実施例に関連して、特に明記しない限り、ｅｅ値以外のパーセンテージは質量％を指す。

【０１７７】

Ｃｈｉｒｅｘ ３１２６カラム（（Ｄ）－ペニシラミン、５μｍ、２５０ｘ４．６ｍｍ）を使用するＨＰＬＣにより、ＭＧＤＡのｅｅ値を判定した。移動相（溶離液）は０．５ｍＭの$CuSO_4$水溶液であった。注入：１０μｌ、流速：１．５ｍｌ／分。２５４ｎｍの紫外光により検出した。温度：２０℃。実行時間は２５分であった。Ｌ－及びＤ－ＭＧＤＡピークの面積％の合計で割ったＬ－及びＤ－ＭＧＤＡピークの面積％の差として、ｅｅ値を判定した。試料の調製：５ｍｇの試験材料を１０ｍｌのメスフラスコ中に入れ、次に溶離液でマークを充填し、次に均質化した。

【０１７８】
Ｆａ．Ａｎｔｏｎ Ｐａａｒ ＧｍｂＨ社製のモジュール円形偏光計ＭＣＰ３００を用いて、２０℃、波長５８９ｎｍで比旋光度を判定し得る。
【０１７９】
平均粒径は（Ｄ５０）値であり、他に明確な記載のない限り、ふるい分け法によって判定する。
【０１８０】
Ｉ． ３０％ｅｅを有するＭＧＤＡ－$Ｎａ_3$及びＧＬＤＡ－$Ｎａ_4$の溶液の合成
Ｉ．１ Ｌ－アラニン及びＬ－グルタミン酸の部分的に中和された溶液の提供
撹拌反応器中で、４００．９ｇ（４．４６モル）のＬ－アラニン、２３４．０ｇ（２．９３モル）の５０％水溶液としての水酸化ナトリウム、及び８３２．２ｇの水を７０℃で混合した。次いで、６６５．２ｇ（３．５５モル）のＬ－グルタミン酸塩ナトリウム一水和物を添加した。混合物を、完全に透明になるまで６０～７０℃で撹拌した。
【０１８１】
Ｉ．２ 工程：（ｃ１－１）ストレッカー反応（ニトリル合成）
上記の供給溶液を、３つの攪拌タンク反応器のカスケードで行われたストレッカー合成に使用した。
【０１８２】
部分的に中和された供給溶液、３０％水溶液としてのホルムアルデヒド、及びＨＣＮ（合計量の８０％）を、２０℃で撹拌反応器に添加した。第二の撹拌反応器において、追加のＨＣＮ（合計量の２０％）を２０℃で添加した。第三の撹拌反応器中２０℃で、反応が完了した。
【０１８３】
定常条件下で得られた反応混合物を、低温鹸化の供給材料として使用した。
【０１８４】
Ｉ．３ 鹸化
（ｃ２．１－１）低温鹸化：
低温鹸化を２つの攪拌タンク反応器と管状反応器のカスケードで行った。全ての反応器において温度は約５５℃であった。
【０１８５】
第一の撹拌反応器中に、供給溶液及び５０％水溶液としてのＮａＯＨを添加した。反応を完結させるために、混合物を第二の撹拌タンク反応器内及び管状反応器内でさらに反応させた。
【０１８６】
定常状態条件下で得られた溶液を、高温鹸化における供給材料として使用した。
【０１８７】
（ｃ２．２－１）高温鹸化：
高温鹸化は、１８０℃及び２４バールで、管状プラグ流反応器中３０分の滞留時間で行った。定常状態条件下で得られた溶液を９７０ミリバール、９７℃で撹拌反応器中で処理した。次いでそれをワイプ式フィルム蒸発器中１１０℃及び９００ｍｂａｒでストリッピングしてさらにアンモニアを蒸発させた。次に、全錯化剤（Ａ．１）の濃度を約４０質量％に調整した（鉄結合能に基づく）。
【０１８８】
供給材料のモル比は、下記のとおりである：
Ｌ－アラニン：０．５６
Ｌ－グルタミン酸ナトリウム一水和物：０．４４
部分的中和に使用した水酸化ナトリウム：０．３６
ホルムアルデヒド＝１．９７
ＨＣＮ＝１．９９
ＮａＯＨ（部分的中和と低温鹸化で追加したＮａＯＨの合計）：３．０４

【０１８９】
混合物は、２０．７質量％のＧＬＤＡ－Ｎａ$_4$及び１９．９質量％のＭＧＤＡ－Ｎａ$_3$を含有していた。Ｌ－ＭＧＤＡ－Ｎａ$_3$の鏡像体過剰率は３０％ｅｅであり、Ｌ－ＧＬＤＡ－Ｎａ$_4$についても同じであった。
【０１９０】
ＩＩ．　ＭＧＤＡ－Ｎａ$_3$（ｅｅ＝３７％）とＧＬＤＡ－Ｎａ$_4$（ｅｅ＝９５％）の混合物の製造、（Ａ１．２）～（Ａ２．２）
８，９４１ｇのＭＧＤＡ－Ｎａ$_3$（３９．６質量％水溶液、ｅｅ＝３５％、回転値＝０．７６）及び９，０１０ｇのＧＬＤＡ－Ｎａ$_4$（３９．４質量％水溶液、ｅｅ＝９５％、回転値＝２．７４）の混合物を、それぞれの溶液を混合して製造した。得られた溶液は、ＭＧＤＡ／ＧＬＤＡ１：１（３９．５質量％水溶液、全体の回転値＝１．７５）の混合物であった。
【０１９１】
ＩＩＩ．噴流床での噴霧造粒：
（Ａ１．２）及び（Ａ２．２）の水溶液（Ｉ．を参照）、全固形分４０．６％、温度２０℃、を提供した。
【０１９２】
造粒化は、噴流床装置で実施した。最初の平均粒径が５５０μｍである固体のＭＧＤＡ‐Ｎａ$_3$顆粒７１０ｇ、及び最大粒径５５０μｍ（平均：１５０μｍ）まで粉砕したＭＧＤＡ‐Ｎａ$_3$顆粒３００ｇからの流動床を含有する容器を用意した。流動化は、容器の底部にいわゆる流動化ガス２００Ｎｍ^3／ｈを入れることで達成し、前述の流動化ガスは、入口温度が１６５℃の空気であった。
【０１９３】
少なくとも１０５℃の床温度に達したらすぐに、上記（Ａ．１）及び（Ａ．２）の水溶液４．５ｋｇ／ｈの量を、ノズルを用いて流動床上に噴霧した。噴霧（従って、霧化）は、８Ｎｍ^3／ｈの空気を用いて２０℃のガス入口温度、４バールで達成された。
【０１９４】
続けて、３．１ｋｇ／ｈの固体材料を、１バールを有するジグザグ形の分級機を通して容器から抜き出した。ジグザグ形の分級機は、噴流床の前で、流動床とノズルの高さより下に配置された。非常にわずかな塊のみが得られた。固体材料の３０～４０質量％を、Ｋｉｎｅｍａｔｉｃａ　Ｐｏｌｙｍｉｘ　Ｓｙｓｔｅｍ　ＰＭ－ＭＦＣ９０Ｄ型のハンマーミルで、最大直径５００μｍ、平均直径１５０μｍに粉砕し、造粒機に少しずつ戻した。
【０１９５】
優れた過炭酸塩安定性及び低い吸湿性など（しかしこれらに限定されない）の優れた特性を有する（Ａ．１）及び（Ａ．２）の自由流動性顆粒が得られた。処理中にホットスポット（hot spot）は観察されなかった。粘着性物質は得られなかった。自由流動性の顆粒が得られ、吸湿性は低かった。
【０１９６】
カールフィッシャーによる含水量：９．４１質量％。
【０１９７】
（Ａ１．２）及び（Ａ２．２）の顆粒１０ｇを、過炭酸塩ナトリウム５ｇと共に振とうすることにより混合した。このようにして得られた混合物を５０ｍｌの瓶に入れた。瓶を全体で４ｍｍの直径を有する蓋で覆った。混合物を３５℃及び７８％の相対湿度で貯蔵した。混合物は、均質化の目的で週に一度振とうした。５週間後、色の変化（白色から黄色へ）を分光光度計（Ｅｌｒｅｐｈｏ）で測定した。
【０１９８】
結果を表２にまとめる。
【０１９９】

【表２】

表２：過酸化物テストの結果

	残留水分 [質量%]	バルク密度 [g/l	直後	35日
MGDA-Na_3, 22% ee	13	n.d.	6.4	38.7
(A1.1)及び(A2.1)	9.41	882	7.8	19.5

【０２００】

Ｋｏｒｓｃｈ　ＸＰ１製の錠剤プレス機を用いて、本発明の顆粒から錠剤を形成した。以下の条件を適用した。

【０２０１】

【表３】

表３：錠剤製造のための実験条件

		Xi/n	±
圧縮力	[kN]	43.77	1.14
圧縮圧力	[MPa]	89.17	2.33
引張強さ	[MPa]	0.17	0.01
可塑性	[%]	100.00	0.00
突出し力	[kN]	0.48	0.27

【０２０２】

本発明による（Ａ１．１）及び（Ａ２．１）の組み合わせから、錠剤が形成された。ＭＧＤＡ－Na_3の顆粒から、比較例の錠剤を製造する。本発明による錠剤は、衝撃に対してより安定であり、水中で急速に溶解する。

フロントページの続き

(72)発明者　レイノーソ　ガルシア，マルタ
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ミュラー，ミヒャエル　クレメンス
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ジュリンク、カルシュテン
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　モルムル，フェレナ
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８

審査官　柴田　啓二

(56)参考文献　国際公開第２０１５／１２１１７０（WO，Ａ１）
国際公開第２０１６／０８５６７０（WO，Ａ１）
国際公開第２０１６／０８３２５３（WO，Ａ１）
国際公開第２０１６／０４１６８１（WO，Ａ１）
国際公開第２０１５／０３６３２４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ１１Ｄ