

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-534728

(P2005-534728A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/12	C 1 1 D 3/12	4H003
C 1 1 D 3/08	C 1 1 D 3/08	
C 1 1 D 3/20	C 1 1 D 3/20	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 74 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-511431 (P2004-511431)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成15年5月28日 (2003.5.28)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成17年2月4日 (2005.2.4)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/005602</p> <p>(87) 国際公開番号 W02003/104370</p> <p>(87) 国際公開日 平成15年12月18日 (2003.12.18)</p> <p>(31) 優先権主張番号 102 25 116.9</p> <p>(32) 優先日 平成14年6月6日 (2002.6.6)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p> <p>(81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), AU, BR, CA, CN, DZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA</p>	<p>(71) 出願人 391008825                  ヘンケル・コマンドィットゲゼルシャフト                  ・アウフ・アクチエン                  HENKEL KOMMANDITGES                  ELLSCHAFT AUF AKTIE                  N                  ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ                  ンケルシュトラッセ 67                  40191 Dusseldorf, He                  nkelstrasse 67, Germ                  any</p> <p>(74) 代理人 100062144                  弁理士 青山 稔</p> <p>(74) 代理人 100083356                  弁理士 柴田 康夫</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された抗ガラス腐食性を有する自動食器洗浄用洗剤

(57) 【要約】

本発明は、自動食器洗浄用洗剤または自動食器洗浄用助剤に関する。該剤は、少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式 (I)  $a A_2O \cdot b B O \cdot c C_2O_3 \cdot d D_2O_5 \cdot x SiO_2 \cdot f H_2O$  (I) [式中、Aは、アルカリ金属および/または水素、Bは、アルカリ土類金属および/または亜族元素、好適には亜鉛、鉄およびマンガンからなる群からの元素、Cは、元素周期表の第3主族元素および/または亜族元素、好適には鉄、およびDは、元素周期表の第5主族元素および/または亜族元素であり、以下が適用される：

$0 < a < 1; 0 < b < 0.5; 0 < c/x < 0.05; 0 < d/x < 0.25; 1.9 < x < 22; 0 < f < 40$ ]

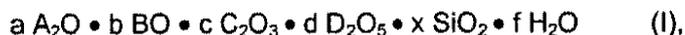
で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含む。該剤は、著しく改善された抗ガラス腐食特性により特徴付けられる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式(1)

## 【化 1】



〔式中、Aは、アルカリ金属および/または水素、

Bは、アルカリ土類金属および/または亜族元素、好適には亜鉛、鉄およびマンガンからなる群からの元素、

Cは、元素周期表の第3主族元素および/または亜族元素、好適には鉄、および

Dは、元素周期表の第5主族元素および/または亜族元素であり、

以下も適用される：

$$0 < a < 1; 0 < b < 0.5; 0 < c/x < 0.05; 0 < d/x < 0.25; 1.9 < x < 22; 0 < f < 40]$$

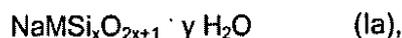
で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

10

## 【請求項 2】

結晶性シート様ケイ酸塩は、一般式(1a)

## 【化 2】



20

〔式中、Mは、ナトリウムまたは水素、

xは、1.9~22の数値、好適には1.9~4の数値、および

yは、0~33の数値である〕

を有する、請求項 1 記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

## 【請求項 3】

亜鉛塩と、一般式(1)または一般式(1a)で示される結晶性シート様ケイ酸塩を、10:1~1:50、好適には5:1~1:30、特に3:1~1:10の比率で含む、請求項 1 または 2 記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

## 【請求項 4】

無機亜鉛塩の群、好適には可溶性無機亜鉛塩の群、特に臭化亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硝酸亜鉛および硫酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも一つの亜鉛塩を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

30

## 【請求項 5】

有機亜鉛塩の群、好適には可溶性有機亜鉛塩の群、特に好適には有機酸モノマーまたは有機酸ポリマーの可溶性亜鉛塩の群、特に酢酸亜鉛、アセチルアセトナト亜鉛、安息香酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、アピエチン酸亜鉛、吉草酸亜鉛およびp-トルエンスルホン酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも一つの亜鉛塩を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

## 【請求項 6】

本組成物の総重量に基づく亜鉛塩の重量分は、0.1~10重量%、好適には0.2~7重量%、特に0.4~4重量%である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤。

40

## 【請求項 7】

本組成物の総重量に基づく一般式(1)または一般式(1a)で示される結晶性シート様ケイ酸塩の重量分は、0.1~20重量%、好適には0.2~15重量%、特に0.4~10重量%である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤。

## 【請求項 8】

亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩は、一以上のさらなる活性物質および/またはビルダー物質と共に粒子形態に処方されて、配合物として存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

50

## 【請求項 9】

一般式(1)または一般式(1a)で示される結晶性シート様ケイ酸塩は、一以上のさらなる活性物質および/またはビルダー物質、好適には有機モノカルボン酸または有機ポリカルボン酸、ヒドロキシポリカルボン酸およびホスホン酸の群からの一以上のさらなる活性物質および/またはビルダー物質と共に粒子形態に処方されて、配合物として存在する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

## 【請求項 10】

亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩は、ポリマーマトリックス中に処方されて存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

10

## 【請求項 11】

寸法安定性で、および、200 ~ 1000 g、好適には250 ~ 900 g、特に好適には300 ~ 800 g および特に350 ~ 700 gの針入度を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

## 【請求項 12】

500 ~ 500000 mPas、好適には900 ~ 200000 mPasおよび特に1300 ~ 100000 mPasの粘度を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

## 【請求項 13】

水溶性封入体中に分包されている、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤。

20

## 【請求項 14】

機械的な食器洗浄中のガラス腐食を低減するための、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、食器洗浄機用洗剤の分野に属する。特に、本発明は、亜鉛塩および特定のケイ酸塩を含む食器洗浄機用洗剤に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

家庭および工業における非常に多様な洗浄および清浄プロセスの引き続く自動化と共に、過去数十年間に布地および食器用の機械的な洗浄および清浄用の組成物の重要性が増している。

機械的な食器洗浄に要求されるいわゆる低アルカリ洗剤は、しばしば、アルカリ担体として、二ケイ酸ナトリウムとソーダの混合物、クエン酸などのビルダーを、例えばポリカルボン酸塩と組み合わせて含み、および、好適には低発泡性非イオン性界面活性剤を含む。さらに、漂白剤、漂白活性剤、銀保護剤および腐食保護剤、および、洗浄力を向上するための酵素を存在させてもよい。典型的な食器洗浄機サイクルにおいて、バスケット中に置かれた食器は、約6.5 および9と11の間のpHの洗剤水溶液と強く接触する結果として清

40

浄され、次いできれいにすすがれる。食器洗浄機用洗剤ならびにその洗浄力を評価するための重要な尺度は、洗浄後の乾燥した食器の視覚的な外観である。食器中または機械の内部に生じる炭酸カルシウム堆積物はいずれも、例えば、顧客の満足感に悪影響を及ぼし得るので、このような洗剤の経済的な成功に関して、原因となる影響力を有する。機械的な食器洗浄に関して長期に存在するさらなる問題は、ガラス製品の腐食である。それは、通常、曇り、ストリーキングまたは擦り傷、あるいはガラス表面の虹色のきらめきの外観において、それ自身を示し得る。この観察された結果は、ケイ酸塩ネットワークの加水分解と組み合わせさせたアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンのガラスからの抜け出し、および、ガラス表面上へのケイ酸塩化合物の二次的な堆積の2つのプロセスに本質的に基づく。このような腐食プロセス

50

を避けるために、先行技術は、例えば、亜鉛塩の使用に関する一連の提案を与える。

【0003】

米国特許明細書US 3,677,820(Whirlpool Corporation)の教示によれば、食器洗浄機の内部に備え付けた亜鉛片は、洗浄操作中のガラス表面の腐食を防止する。

【0004】

最後に、欧州特許出願EP 0 383 482(Procter & Gamble Company)は、改善されたガラス腐食保護により特徴付けられる、不溶性亜鉛塩を含む食器洗浄機用洗剤を記載する。このような効果を達成するため、不溶性亜鉛塩は、1.7ミリメートル未満の粒径を有することが必要である。

【0005】

しかしながら、機械的な食器洗浄中のガラス腐食を防止するためにケイ酸塩を使用することもまた、記載されている。

【0006】

例えば、国際特許出願WO 96/12783(Henkel KGaA)は、結晶性層状ケイ酸塩を含むクエン酸塩含有処方物に基づく改善された装飾保護およびガラス保護を備えた、リン酸塩を含有しないか、リン酸塩を少し含有する、食器洗浄機用洗剤を開示する。

【0007】

国際特許出願WO 99/57237(Clariant GmbH, Henkel KGaA)は、必須成分として、一般式  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [式中、Mは、ナトリウムまたは水素、xは、1.9~22の数値およびyは、0~33の数値である] で示される結晶性層状ケイ酸塩およびポリカルボン酸(コ)ポリマーを有する粉状ないし顆粒状の添加剤を含み、ならびに、ガラス保護効果および装飾保護効果を有し、優れた洗浄力も有する、リン酸塩含有食器洗浄機用洗剤を提供する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明の目的は、繰り返し使用に際しても、ガラス製品の表面を腐食的に変化させず、特にガラス表面の曇り、汚れまたは擦り傷、あるいは虹色のきらめきを引き起こさない、食器洗浄機用洗剤を提供することにある。この目標は、処方に関してそれらを限定するものではないが、好適には、食器洗浄機用洗剤の構成物として適した任意の供与形態、例えば、粉末処方物、タブレット処方物または液体処方物、洗剤ムースまたはドナー産物の構成物として、食器洗浄機用洗剤用の添加剤を提供することであった。

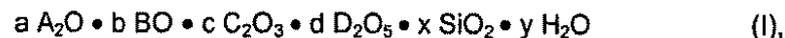
【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的は、少なくとも一つの亜鉛塩に加え、少なくとも一つの結晶性シート様ケイ酸塩も含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤によって達成されることがわかった。したがって、本出願は、少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式(I)

【0010】

【化1】



【0011】

[式中、Aは、アルカリ金属および/または水素、

Bは、アルカリ土類金属および/または亜族元素、好適には亜鉛、鉄およびマンガンからなる群からの元素、

Cは、元素周期表の第3主族元素および/または亜族元素、好適には鉄、および

Dは、元素周期表の第5主族元素および/または亜族元素であり、

以下も適用される：

0 a 1; 0 b 0.5; 0 c/x 0.05; 0 d/x 0.25; 1.9 x 22; 0 f 40]

で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用

10

20

30

40

50

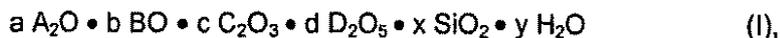
助剤を提供する。

【0012】

本発明の好適な実施態様において、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式(1)

【0013】

【化2】



【0014】

〔式中、Aは、アルカリ金属および/または水素、

10

Bは、アルカリ土類金属および/または亜鉛、

Cは、元素周期表の第3主族元素、および

Dは、元素周期表の第5主族元素であり、

以下も適用される：

0 a 1; 0 b 0.5; 0 c/x 0.05; 0 d/x 0.25; 1.9 x 22; 0 f 40

で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含む。

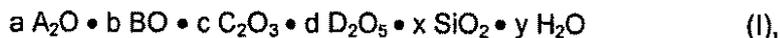
【0015】

最後に、少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式(1)

【0016】

【化3】

20



【0017】

〔式中、Aは、アルカリ金属および/または水素、

Bは、アルカリ土類金属、

Cは、元素周期表の第3主族元素、および

Dは、元素周期表の第5主族元素であり、

以下も適用される：

0 a 1; 0 b 0.5; 0 c/x 0.05; 0 d/x 0.25; 1.9 x 22; 0 f 40

で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤が特に好適である。

30

【0018】

本発明の特に好適な組成物において、結晶性シート様ケイ酸塩は、その重量に基づいて、ホウ素の10 mol%まで、好適には0.01 mol%と10 mol%の間、好適には0.01 mol%と8 mol%の間、特には0.01 mol%と5 mol%の間を含む。

【0019】

本発明の組成物のさらなる好適な実施態様において、結晶性シート様ケイ酸塩は、リンの50 mol%まで、好適には0.01 mol%と50 mol%との間、好適には0.01 mol%と40 mol%との間、特には0.01 mol%と20 mol%との間を含む。

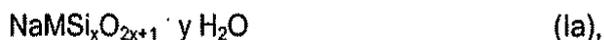
【0020】

40

本発明の組成物のさらなる好適な実施態様において、一般式(1)に対して以下が適用される； $a = 1$ および $b = c = d = 0$ ；Aは、ナトリウムまたはナトリウムまたは水素である。したがって、本出願の好適な主題は、少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式(1a)

【0021】

【化4】



【0022】

〔式中、Mは、ナトリウムまたは水素、

50

xは、1.9~22の数値、好適には1.9~4、および、

yは、0~33の数値である]

で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の組成物の腐食阻害効果について、これらの組成物中に、亜鉛塩と、一般式(1)または一般式(1a)で示される結晶性シート様ケイ酸塩を、10:1~1:50、好適には5:1~1:30、特に3:1~1:10の比率で存在させた場合、特に有利であることがわかった。

【0024】

式(1a)で示される結晶性シート様ケイ酸塩は、例えば、Na-SKS、例えばNa-SKS-1( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、ケニヤアイト)、Na-SKS-2( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、マガディアイト)、Na-SKS-3( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )またはNa-SKS-4( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、マカタイト)の商品名のもと、Clariant GmbH(ドイツ)から販売される。

【0025】

本発明の目的に特に適した組成物は、式(1a)〔式中、xは、2である〕で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含むものである。この中で、Na-SKS-5( $-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、Na-SKS-7( $-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、ナトロシライト)、Na-SKS-9( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、Na-SKS-10( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、カネマイト)、Na-SKS-11( $t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )およびNa-SKS-13( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ )が特に適当であるが、殊にはNa-SKS-6( $-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )である。結晶性シート様ケイ酸塩の概観は、例えば、Seifen-Oele-Fette-Wachse、第116巻、No. 20/1990、805-808頁に発表された論文に与えられる。

【0026】

本出願の範囲内で、好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、いずれの場合にもこれらの組成物の総重量に基づいて、0.1~20重量%、好適には0.2~15重量%および特に0.4~10重量%の一般式(1)または一般式(1a)で示される結晶性シート様ケイ酸塩の重量分を有する。

【0027】

特定された結晶性シート様ケイ酸塩に加えて、本発明の組成物は、亜鉛塩(好適には無機塩および有機塩の両方が使用される)を含む。幾つかの好適な亜鉛塩の非網羅的なリストを下表に示す。

【0028】

【表1】

亜鉛塩	溶解度
酢酸亜鉛二水和物	430 g/l (20°C)
アセチルアセトナト亜鉛	4 g/l (20°C)
臭化亜鉛	820 g/l (25°C)
塩化亜鉛	4320 g/l (25°C)
グルコン酸亜鉛	100 g/l (20°C)
ヒドロキシ炭酸亜鉛	実質的に不溶性 (20°C)
ヨウ化亜鉛	4500 g/l (20°C)
硝酸亜鉛六水和物	1843 g/l (20°C)
硝酸亜鉛四水和物	易溶性(20°C)
酸化亜鉛	不溶性
ステアリン酸亜鉛	0.9 mg/l (20°C)
硫酸亜鉛七水和物	960 g/l (20°C)
硫酸亜鉛一水和物	~350 g/l (20°C)

【0029】

不溶性無機亜鉛塩、すなわち、100 mg/l(20 )未満、好適には10 mg/l(20 )未満、特には不溶性(20 )(例：酸化亜鉛)の溶解度を有する塩に加えて、本出願の範囲内で、可溶性無機亜鉛塩、すなわち、100 mg/lを超える、好適には500 mg/lを超える、特に好適には1 g/lを超える、特には5 g/lを超える水に対する溶解度を有する塩は、本発明の組成物の好適な構成成分である。好適な可溶性無機塩としては、臭化亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硝酸亜鉛および硫酸亜鉛が挙げられる。したがって、本出願は、さらに好適には、無機亜鉛塩の群、好適には可溶性無機亜鉛塩の群、特には臭化亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硝酸亜鉛および硫酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも一つの亜鉛塩を含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤を提供する。

#### 【0030】

本発明による好適な有機酸の亜鉛塩(好適には有機カルボン酸の亜鉛塩)のスペクトルは、水に対して不溶性である塩、すなわち、100 mg/l未満、好適には10 mg/l未満および特には不溶性の溶解度を有する塩から、100 mg/lを超える、好適には500 mg/lを超える、特に好適には1 g/lを超える、および特には5 g/lを超える水に対する溶解度を有する塩までの範囲にわたる(全て水温20 での溶解度)。亜鉛塩の最初の群としては、例えば、亜鉛クエン酸塩、ラウリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酒石酸亜鉛およびステアリン酸亜鉛が挙げられ、および、可溶性有機亜鉛塩の群としては、例えば、酢酸亜鉛、アセチルアセトナト亜鉛、安息香酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛およびグルコン酸亜鉛、吉草酸亜鉛ならびにp-トルエンスルホン酸の亜鉛塩が挙げられる。

10

#### 【0031】

したがって、さらなる好適な実施態様において、本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、有機亜鉛塩の群、好適には可溶性有機亜鉛塩の群、特に好適には有機酸モノマーまたは有機酸ポリマーの可溶性亜鉛塩の群、特には酢酸亜鉛、アセチルアセトナト亜鉛、安息香酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、アピエチン酸亜鉛、吉草酸亜鉛およびp-トルエンスルホン酸亜鉛からなる群から選ばれる、少なくとも一つの亜鉛塩を含む。

20

#### 【0032】

もちろん、本発明の好適な組成物は、有機亜鉛塩および無機亜鉛塩の混合物、特には可溶性有機亜鉛塩と不溶性無機亜鉛塩の混合物、または可溶性有機亜鉛塩と可溶性無機亜鉛塩の混合物、または不溶性有機亜鉛塩と不溶性無機亜鉛塩の混合物、または不溶性有機亜鉛塩と可溶性無機亜鉛塩の混合物も含むことができる。

30

#### 【0033】

本出願の範囲内で、好適には、本組成物の総重量に基づく亜鉛塩の重量分が、どの亜鉛塩が用いられるかに関係なく、したがって、特には有機亜鉛塩または無機亜鉛塩、可溶性亜鉛塩または不溶性亜鉛塩、あるいはその混合物が用いられるか否かに関係なく、0.1~10重量%、好適には0.2~7重量%および特には0.4~4重量%である食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤が挙げられる。

#### 【0034】

本発明の組成物は、それらの処方および供与形態に関していかなる制限も受けない。したがって、本発明の範囲内の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、固体形態か、あるいは液体形態のどちらかで提供され得る。

40

#### 【0035】

本発明のプロセスの使用分野に依存して、時間的に制御された様式で、本発明の組成物中に存在する異なったまたは同一の活性物質および/または活性物質調製物を放出することが必要であり得るか、または所望され得る。この時間的に制御された放出は、多様な機構、換言すれば、異なった「スイッチ」の原理で起こり得る。本発明の組成物中に存在する亜鉛塩およびシート様ケイ酸塩に基づいて、このことは、これらの活性物質は好適には一緒に放出されるが、一以上のさらなる活性物質および/または活性物質調製物、例えば、ビルダー物質(ビルダー、コビルダー)、界面活性剤、漂白剤、漂白活性剤、酵素、染料、香料、腐食保護剤またはポリマーなどに対して時間的にずれて放出されることを意味す

50

る。ここで、亜鉛塩および/またはシート様ケイ酸塩は、これらの活性物質が放出される前か後のどちらかにて、水性液体中に放出され得る。

【0036】

活性物質または活性物質調製物の放出挙動に影響を与える可能性のある「スイッチ」は、例えば、

- 組成物の集合状態および処方形態；液体組成物は、しばしば固体組成物よりも迅速に溶解する；広い表面積を有する固体組成物(例、粉末、顆粒)は、比較的小さい表面積を有する固体組成物(例、タブレット)よりも迅速に溶解する；

- 崩壊決定因子であり得る機械的安定性(時間、温度または他のパラメーターに依存)；

- 温度、すなわち、洗浄操作、清浄操作またはすすぎ操作の温度プロファイルの過程での特定温度値の実現；温度を介する制御は、特に、すすぎ操作の全段階と共に増大する温度に起因して、食器洗浄機用洗剤の場合に、信頼性のある、したがって好適な実施態様を表す；

- pH、すなわち、洗浄操作、清浄操作またはすすぎ操作の過程で、洗浄活性調製物、清浄活性調製物またはすすぎ活性調製物の成分による特定pHの確立、またはpHを決定するまたは影響を与える成分の崩壊に続く特定pHの消失；

- イオン強度；

- 酵素の存在

- 好適には水溶性包装材料の使用、および特定(主としてガスまたは液体)成分に対するそれらの浸透性；

等である。

【0037】

上記パラメーターは例示に過ぎず、本発明を制限することを意図していない。

【0038】

例えば、二以上の物質または物質混合物からの組合せ産物として、種々の処方形態/集合状態に本発明の組成物を調製する場合、亜鉛塩とシート様ケイ酸塩を含む本発明の組成物は、好適には、これらの組成物の一つだけに存在する。本出願における種々の処方形態/集合状態は、例えば、液体、粉末、顆粒、コンパクト、押出物、モールディング、ゲル、分散体である。このような種々の組成物を、例えば、一般的な、好適には水溶性の、一つ、二つ、三つ、四つまたはそれより多くの受入チェンバーを有する包装体を用いて処方して、組合せ産物を得ることができる。このような包装体の製造方法は、当業者に公知である。このような方法としては、例えば、深絞り成形法、押出成形法またはモールディング法が挙げられる。以下、シングルチェンバー包装体およびツインチェンバー包装体を参照して、本発明に好適な、別々に処方された組成物の多くの組合せを記載する：

【0039】

1つの受入チェンバーを有する水溶性または水分散性包装体：

【0040】

10

20

30

【表 2】

受入チェンバー1
粉末と液体の本発明の組成物
粉末とさらなる粉末の本発明の組成物
粉末と顆粒の本発明の組成物
粉末とコンパクトの本発明の組成物
粉末と押出物の本発明の組成物
粉末とモールディングの本発明の組成物
粉末と寸法安定性ゲルの本発明の組成物
融解物と液体の本発明の組成物
融解物とさらなる粉末の本発明の組成物
融解物と顆粒の本発明の組成物
融解物とコンパクトの本発明の組成物
融解物と押出物の本発明の組成物
融解物とモールディングの本発明の組成物
融解物と寸法安定性ゲルの本発明の組成物
顆粒と液体の本発明の組成物
顆粒とさらなる粉末の本発明の組成物
顆粒と顆粒の本発明の組成物
顆粒とコンパクトの本発明の組成物
顆粒と押出物の本発明の組成物
顆粒とモールディングの本発明の組成物
顆粒と寸法安定性ゲルの本発明の組成物

10

20

## 【0041】

2つの受入チェンバーを有する水溶性または水分散性包装体：

## 【0042】

【表 3】

(表 3-1)

受入チェンバー1	受入チェンバー2
分散体の本発明の組成物	液体
分散体の本発明の組成物	粉末
分散体の本発明の組成物	顆粒
分散体の本発明の組成物	コンパクト
分散体の本発明の組成物	押出物
分散体の本発明の組成物	モールディング
分散体の本発明の組成物	寸法安定性ゲル
分散体の本発明の組成物	分散体
粉末の本発明の組成物	液体
粉末の本発明の組成物	粉末
粉末の本発明の組成物	顆粒
粉末の本発明の組成物	コンパクト
粉末の本発明の組成物	押出物
粉末の本発明の組成物	モールディング
粉末の本発明の組成物	寸法安定性ゲル
粉末の本発明の組成物	分散体
顆粒の本発明の組成物	液体
顆粒の本発明の組成物	粉末
顆粒の本発明の組成物	顆粒
顆粒の本発明の組成物	コンパクト
顆粒の本発明の組成物	押出物
顆粒の本発明の組成物	モールディング
顆粒の本発明の組成物	寸法安定性ゲル
顆粒の本発明の組成物	分散体

10

20

30

【 0 0 4 3 】

【表 4】  
(表 3-2)

受入チェンバー1	受入チェンバー2
コンパクトの本発明の組成物	液体
コンパクトの本発明の組成物	粉末
コンパクトの本発明の組成物	顆粒
コンパクトの本発明の組成物	コンパクト
コンパクトの本発明の組成物	押出物
コンパクトの本発明の組成物	モールディング
コンパクトの本発明の組成物	寸法安定性ゲル
コンパクトの本発明の組成物	分散体
押出物の本発明の組成物	液体
押出物の本発明の組成物	粉末
押出物の本発明の組成物	顆粒
押出物の本発明の組成物	コンパクト
押出物の本発明の組成物	押出物
押出物の本発明の組成物	モールディング
押出物の本発明の組成物	寸法安定性ゲル
押出物の本発明の組成物	分散体
モールディングの本発明の組成物	液体
モールディングの本発明の組成物	粉末
モールディングの本発明の組成物	顆粒
モールディングの本発明の組成物	コンパクト
モールディングの本発明の組成物	押出物
モールディングの本発明の組成物	モールディング
モールディングの本発明の組成物	寸法安定性ゲル
モールディングの本発明の組成物	分散体

10

20

30

## 【0044】

水溶性および/または水分散性フィルムの製造に関して、原理上は、フィルムの形態に処方され得る全ての物質または物質混合物が適当である。しかしながら、特に好適には、水溶性および/または水分散性フィルムが、(アセタール化)ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ゼラチン、デンプンおよびデンプン誘導体、セルロースおよびセルロース誘導体、特にメチルセルロースおよび/またはこれらの物質の混合物(このリストは、例示とみなすべきであり、本発明を限定するものではない)からなる方法が挙げられる。

## 【0045】

さらなる同様に好適な実施態様において、フィルムが、アクリル酸含有ポリマー、ポリアクリルアミド、オキサゾリンポリマー、ポリスチレンスルホネート、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリエーテル、ならびにそれらの混合物の群からの一以上の材料を含む場合、本発明に有利である。

40

## 【0046】

特に有利な一以上の材料が以下の例(非限定的なリスト)から特定され得る:

## 【0047】

- 50~100%の、10000~200000 g/molの範囲の分子量と0~30 mol%のアセテート含量を有するポリビニルアルコールまたはポリ(ビニルアルコール-コ-酢酸ビニル)の混合物; これらは可塑剤(グリセロール、ソルビトール、水、PEG等)、滑剤(ステアリン酸および他のモノ-、ジ-およびトリカルボン酸)、いわゆるスリップ剤(例、「アエロジル」)、有

50

機および無機顔料塩、ブロー成形剤(クエン酸/重炭酸ナトリウム混合物)などの加工添加剤を含んでいてもよい；

- 少なくとも20%のアクリル酸および5000~500000 g/molの分子量を有するアクリル酸含有ポリマー(例えば、コポリマー、ターポリマーまたはテトラポリマーなど)；コモノマーとして、特に好適には、アクリル酸エステル(アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸ブチルなど)、および、アクリル酸の塩(アクリル酸ナトリウムなど)、メタクリル酸およびその塩ならびにそのエステル(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、トリメチルアンモニウム・メタクリル酸メチル・クロライド(TMAEMC)、メタクリレートアミドプロピルトリメチルアンモニウム・クロライド(MAPTAC)など)が挙げられる。さらなるモノマー(アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル、無水マレイン酸、ビニルピロリドンなど)も同様に有利に使用され得る；

- ポリエチレンオキシド、好適には600~100000 g/molの分子量を有するポリエチレンオキシド、および、酢酸ビニル、アクリル酸およびその塩ならびにそのエステル、メタクリル酸およびその塩ならびにそのエステル、アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホネートおよびビニルピロリドンなどのモノマーを用いるグラフト共重合により改変されたその誘導体(例えば：ポリエチレングリコール-グラフト-酢酸ビニル)。ポリグリコール画分は5~100重量%であるべきであり、グラフト画分は0~95重量%であるべきである；後者は、一以上のモノマーからなり得る。特に好ましくは、5~70重量%のグラフト画分が挙げられる；ここで、水に対する溶解度は、グラフト画分と共に減少する；

- 2500~750000 g/molの分子量を有するポリビニルピロリドン(PVP)；
- 5000~5000000 g/molの分子量を有するポリアクリルアミド；
- 5000~100000 g/molの分子量を有するポリエチルオキサゾリンおよびポリメチルオキサゾリン；

- ポリスチレンスルホネート、および、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ブチルおよび(メタ)アクリル酸の塩(例、(メタ)アクリル酸ナトリウム)、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル、無水マレイン酸、ビニルピロリドンなどのコモノマーを有するポリスチレンスルホネートのコポリマー；コモノマー含量は、0~80 mol%であるべきであり、分子量は、5000~500000 g/molの範囲にあるべきである；

- ポリウレタン、特に、ジイソシアネート(例、TMXDI)と、ポリアルキレングリコール(特に分子量200~35000のポリエチレングリコール)または2000~100000 g/molの分子量を有する生成物を与える他の二官能性アルコールとの反応生成物；

- ジカルボン酸(例、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、スルホイソフタル酸、シュウ酸、コハク酸、スルホコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等)とジオール(例、ポリエチレングリコール、例えば200~35000 g/molの分子量を有するもの)をベースとする、4000~100000 g/molの分子量を有するポリエステル；

- セルロースエーテル/エステル(例、酢酸セルロース、セルロースブチレート、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース等)；

- 5000~500000 g/molの分子量を有するポリビニルメチルエーテル。

#### 【0048】

また、本発明に特に好適である水溶性フィルムの実施態様は、受入凹部中に存在する活性物質および/または活性物質調製物が、特に有利には(必ずしもそうではないが)、洗浄操作、清浄操作またはすすぎ操作中の特定時点において、例えば、特定温度に到達するに際して、または洗浄液の特定pHまたは特定イオン強度に到達するに際して、あるいは他の制御可能な事象または条件に起因して、フィルム材料の(好適には制御可能な)水への溶解度を通じて水性液体中に供給され得るという事実を考慮する。

#### 【0049】

材料の質およびその量/厚みもまた、これらの溶解特性に直接影響を与える。したがっ

10

20

30

40

50

て、本発明の範囲内で、特に好適には、水溶性フィルムの厚みが1 μmと1000 μmの間、好適には5 μmと500 μmの間および特に10 μmと200 μmの間であることで特徴付けられるプロセスが挙げられる。活性物質および/または活性物質調製物の放出を遅延させることを目的とした種々のフィルム厚みは、例えば、また有利には、一以上の同一または異なった水溶性フィルムを用いた一以上の受入チェンバーの多重シールを通じて実現され得る。したがって、本発明の目的のための水溶性フィルムの厚みは、受入凹部をシールする、多層構造の水溶性の個々のフィルムの厚みの合計として与えられる。

#### 【0050】

特に好適には、特定の温度、pH値、イオン強度にて、または特定の残留時間後に、(安定性を相互に決定する特定の厚みに基づいて)水性液体中に溶解する、水溶性フィルム用の材料が挙げられる。これに関して、このような溶解操作は、フィルム全体として、または、フィルムの部分が特定のパラメーターの組合せが確立されるときに溶解し、一方、仮にあったとしても、他の部分がまだ溶解しない(しかし、その後のみ溶解する)ことを意味する、フィルムの部分のみとして、把握することができる。後者は、材料の品質を変化させることによって、また、材料の量(厚み)あるいは水不溶性容器の幾何学を変化させることによって、達成することができる。例えば、水不溶性容器の外部形状によって、水の進入を妨げて溶解操作を遅延させることが可能である。別の好適な実施態様において、種々の厚みのフィルム(同一材料から製造されるけれども)を形成し、薄い領域にてより早い溶解を可能にすることができる。このような種々の厚みの水溶性フィルムが異なった受入凹部を覆うように使用される場合、これらの受入凹部に位置する活性物質は、異なった時間に放出される。さらなる同様に好適な実施態様において、フィルムは、水に対する種々の溶解度の材料、例えば、種々の残留アセテート含量を有するポリビニルアルコール(PVAL)から製造され得る。

#### 【0051】

特に好適な実施態様において、特定された成分に加えて、水溶性および/または水分散性フィルムはまた、一以上の洗浄活性物質または清浄活性物質を含み得るか、またはこれらの物質(例:フィルム材料およびビルダーとしてのポリビニルアルコール)からなり得る。最初に記載した場合には、少量でのみ調製物中に存在するので、その均一の混和は問題ない、洗浄活性成分、清浄活性成分およびすすぎ活性成分は、例えば、フィルムまたはフィルムの部分、例えば、活性成分が要求される洗浄サイクル、清浄サイクル、すすぎサイクル段階にて正確に溶解し、その結果として、活性成分を正確な時間にフィルム溶解物として液体中に放出するものに混和され得る。この一実施例は、洗浄操作または清浄操作またはすすぎ操作の最終局面において所望される香料ばかりでなく、蛍光増白剤、UV保護剤、染料および他の洗浄活性調製物、清浄活性調製物またはすすぎ活性調製物でもあり得る。

#### 【0052】

本出願の範囲内の本発明の組成物のさらなる同様に好適な実施態様は、種々の溶解度または融解温度のマトリックス材料またはコーティング材料の混和を通じての、これらの組成物中に存在する一以上の活性物質および/または活性物質調製物の時間的に制御された放出である。

上記によれば、活性物質および/または活性物質混合物の放出速度の違いは、異なった融解温度を有するマトリックス材料またはコーティングの使用を通じて達成され得る。ここで、特に好適には、活性物質または活性物質調製物用のマトリックス材料またはコーティング材料として融解性または軟化性物質を使用することが挙げられる。(本発明の範囲内で用語「コーティング」には、対象物(例えば、固体粒子状組成物など)の個々のまたは複数の側面または表面のコーティングに加えて、完全なコーティング、すなわち、この粒子状対象物の封入も含まれる。粒子状またはゲル様活性物質/活性物質調製物上にこのような融解性物質を注ぐことによる融解性物質による受入凹部のシールもまた、コーティングとして言及される。用語「活性物質」または「活性物質調製物」は、本発明の組成物を特徴付ける亜鉛塩/シート様ケイ酸塩と、必要に応じて存在する全ての他の成分の両方

10

20

30

40

50

を包含する。)ここで、本発明に好適な融解性物質は、30 を超える融点を有する。活性物質調製物が異なった時間(例えば、清浄プロセスの異なった洗浄サイクル中)に放出される場合、これは、例えば、異なった融解性マトリックスまたはコーティングの使用を通じて起こり得る。二以上の異なった融解性マトリックスが使用される場合、それらの融点は、好適には、この清浄プロセスの温度過程、個々のマトリックスまたはコーティングの分離した溶解を確実にすることを満足させる融点の違いに適合される。これに関しては、好適には、融点に関して少なくとも5、好適には10、特に好適には15、殊には少なくとも20の違いがある、異なったマトリックスおよび/またはコーティング用のそうした物質が挙げられる。また、マトリックスまたはコーティングを形成する融解性物質の少なくとも一つの融点が30未満であり、一方、さらなるマトリックスまたはコーティングを形成する他の物質の少なくとも一つの融点が30を超えることも好適である。 10

#### 【0053】

活性物質または活性物質調製物用マトリックスとして軟化性物質の使用が意図される場合、温度の影響下で軟化し得るこの配合素材は、所望のさらなる成分とこの融解性または軟化性物質を混合し、該混合物をこの物質が軟化する範囲の温度に加熱し、次いで、これらの温度にてそれを成形することによって処方され得る。軟化性物質を以下のように使用する場合、このようなコーティングは、例えば、浸漬法、噴霧法、またはドラムコーターまたはコーティングパンにおける循環によって、行うことができる。特に好適には、マトリックスまたはコーティング用の融解性または軟化性物質として、ワックス、パラフィン、ポリアルキレングリコール等を使用することが挙げられる。 20

#### 【0054】

融解性または軟化性物質が、純粋な結晶性物質に通例として現れるような、はっきりと規定された融点を持たないが、幾つかの摂氏温度を包含し得る融解範囲を有する場合に、有利であることが証明された。融解性または軟化性物質は、好適には約35と約75の間にある融解範囲を有する。この場合、これは、融解範囲が所定の温度間隔内に現れることを意味し、融解範囲の幅を示していない。融解範囲の幅は、好適には少なくとも1、好適には約2～約3である。

#### 【0055】

上記特性は、パラフィンおよびポリエチレングリコールを除いて、一般的に、いわゆるワックスによっても満足される。これらの物質群のより正確な説明は、本明細書の以下に与えられる。繰り返しを避けるため、この時点でこれらの記述に対して参照がなされる。 30

#### 【0056】

活性物質または活性物質調製物の時間遅延放出のためのさらなる好適な選択肢は、時間差放出を目的とした、好適には水溶性包装体の受入チェンバー中の、またはモールドイングもしくはプレス体(タマネギモデル)内のこれらの物質のジグザグな空間配置である。このような空間的にジグザグな配置は、例えば、活性物質または活性物質調製物の層様または相様配置である。そのためには、例えば、液体活性物質または活性物質混合物の層様打錠または層様モールドイングと、それに続く固化および/または結晶化によるそれらの硬化が適当である。圧縮体または成形体の場合、溶媒の進入は、それらの表面を介してのみ行われ得るので、この層様配置は、このような多相混合物の表面に位置したそれらの活性物質または活性物質混合物の放出を導く。その結果として、相は、時間的にずれた様式で浸食され、その成分は、時間的にずれた様式で放出される。 40

#### 【0057】

活性物質および/または活性物質混合物の時間制御放出のための上記方法は、もちろん、それ自体が目的ではないが、清浄プロセスの目的とされた制御に役立つ。例えば、機械的食器洗浄用プログラムは、一般的に、種々の洗浄サイクルを含み、これらの洗浄サイクルのタイプおよび数は、プログラムの選択によって消費者により決定され得る。このような清浄サイクルの例は、予備洗浄サイクル、中間洗浄サイクルおよび主洗浄サイクルまたはすすぎサイクルである。最適な結果のために、全てのこれらの種々の洗浄サイクルは、対応する活性物質または活性物質混合物の目的とされた投与を要求する。特に、本発明に 50

使用される亜鉛塩とシート様ケイ酸塩の活性成分の組合せを最適化するために、亜鉛塩および/またはシート様ケイ酸塩および/またはさらなる活性物質の制御された時期尚早のまたは遅延された放出は、使用されるさらなる活性物質の性質に依存して、ここに要求され得る。

**【0058】**

本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤の固体供与形態は、例えば、例えば噴霧乾燥または顆粒化により得られるような微細ないし粗い顆粒状の粉末、ロールコンパクションからのコンパクト化物質混合物ばかりでなく、押出成形または打錠により得られる固化した融解物またはモルディングでもある。本発明の範囲内で、このようなモルディングは、例えば、スラブ形状、ロッドまたはバー形態、立方体、直方体および均等な側面を有する対応する空間要素、および特に円形または卵形横断面を有する円筒形コンフィギュレーションなどの通常取扱いができる実質的に全てのコンフィギュレーションを有する。この最後のコンフィギュレーションは、1を超える高さ対直径比を有する実際のタブレットないしコンパクトの円筒状断面を提示する形態を含む。本発明の範囲内の好適なタブレット化組成物または押出成形組成物は、例えば、それらの組成、モルディングの総容積のそれらの画分および/またはそれらの視覚的外観のために異なり得る、二以上の相を有する。

**【0059】**

このような多相モルディングの相は、水相中の異なった溶解挙動によって、さらに特徴付けられ得る。このようなモルディングは、例えば、食器洗浄機プログラムの特定洗浄サイクル中の特定成分の時間制御放出(制御された放出)に相当である。好適な実施態様において、モルディングの相の一つは、主構成要素として、ワックス、パラフィンおよび/またはポリアルキレングリコールの群からの融解性または軟化性物質を有する。さらに、これらの融解性または軟化性物質を含むモルディングまたはモルディング構成要素が少なくとも主として水に不溶性である場合、有利であることが証明された。水に対する溶解度は、約30の温度で約10 mg/lを超えるべきではなく、好適には5 mg/l未満であるべきである。しかしながら、このような場合、融解性または軟化性物質は、活性物質の温度依存放出の可能性をできる限り避けるために、水(高められた温度の水も含む)に対して最も低い可能性のある溶解度を有するべきである。活性物質の放出は、融解点または軟化点に到達したとき、このようにして起こる。多相タブレットからの成分(特に本発明の亜鉛塩とシート様ケイ酸塩の組合せ)の制御された放出を得るためのさらなる好適な手段は、異なった圧力による二以上の個々の相のコンパクションである。タブレットまたはタブレット相の崩壊特性および溶解特性は、公知のように、打錠中のタブレット相に向けられたコンパクション圧力にもとりわけ依存するので、単に異なったコンパクション圧力の使用を通じて、異なった崩壊特性および溶解特性を有するタブレット相を製造することが可能である。これに関しては、亜鉛塩とシート様ケイ酸塩の本発明の組合せが比較的高い打錠圧力を受けた相中に一緒に位置し、したがって、より遅く崩壊することが本発明に好適であり得る。しかしながら、清浄組成物の組成に依存するが、亜鉛塩とシート様ケイ酸塩を、比較的低い圧力を使用してタブレット化されたタブレット相中に一緒に処方することもまた有利である。最後に、亜鉛塩とシート様ケイ酸塩を異なったタブレット相中に処方することもまた好適である。ここで、亜鉛塩は、有利な一実施態様においては、比較的強くコンパクト化したタブレット相に存在し、一方、別の好適な実施態様においては、それは比較的弱くコンパクト化したタブレット相に位置される。

**【0060】**

本出願の範囲内で、食器洗浄機用洗剤用助剤は、例えば、特殊ガラス保護剤の形態で、標準的な市販の洗剤にさらに添加される剤に対して使用される用語である。このような計量は、各洗浄プログラム開始前か、あるいは本発明の組成物の連続的放出をもたらすデブ一産物の形態で、行われ得る。

**【0061】**

本発明の好適な固体組成物は、1つの洗浄サイクルに対して十分な投与単位の形態であ

10

20

30

40

50

る。このような処方形態の一例は、食器洗浄用助剤タブレットである。

【0062】

本発明の組成物が固体粒子状形態であるが、分割投与単位の形態ではない場合、これらの組成物について、個々の構成要素が分離する問題が生じる。特に、本発明の組成物中に存在する亜鉛塩およびケイ酸塩の分離を避けることが必要である。このような粒子状供与形態の例は、粉末または顆粒である。本発明の好適な実施態様において、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤助剤中に存在する亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩は、一以上のさらなる活性物質および/またはビルダー物質と共に粒子状形態に処方されて、配合物として存在する。

【0063】

亜鉛塩および結晶性シート様ケイ酸塩は、好適な食器洗浄機用洗剤の小重量画分のみを構成するので、それらの「希釈効果」に基づく配合は、本発明の食器洗浄機用洗剤の製造におけるこれらの塩の計量を単純化する。しかしながら、ガラス腐食保護用の特殊産物の形態の本発明の組成物が消費者により標準的な市販の洗剤に添加のみされる場合であっても、配合の結果として投与は容易になる。配合の有利性は、対応する配合物が添加される食器洗浄機用洗剤が固体、液体またはゲルの形態であるか否かから完全に独立して生じる。

【0064】

本発明の食器洗浄機用洗剤の好適な固体供与形態は、例えば、例えば噴霧乾燥または顆粒化により得られるような微細ないし粗い顆粒状の粉末を含む。このタイプの粉末は、市販品として上市され得るか、またはコンパクション（例えば、打錠）のためのプレミックスとして使用され得、および一般的に0.1~10 mmの範囲の粒径を有する。この粉末が添加されたケイ酸塩および/または亜鉛塩配合物から分離するのを防ぐために、これらの配合物が該粉末の粒径と同程度の粒径を有することが好適である。

【0065】

したがって、本出願は、好適には、分離プロセスを避けるために、一以上の活性物質および/またはビルダー物質と共に処方される亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩の粒径が、0.1 mmと10 mmの間、好適には0.2 mmと8 mmの間および特に0.5 mmと5 mmの間であり、好適には0.1~2.0 g/cm<sup>3</sup>、好適には0.2~1.6 g/cm<sup>3</sup>および特に0.4~1.2 g/cm<sup>3</sup>の密度をさらに有する粒子状配合物であることで特徴付けられる、食器洗浄機用洗剤を提供する。

【0066】

本発明の好適な食器洗浄機用洗剤は、特に、一以上の活性物質および/またはビルダー物質と共に処方される亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩の粒子が、いずれの場合にも粒子の総重量に基づいて、0.1~80重量%、特に好適には0.2~70重量%および殊に好適には0.5~60重量%の亜鉛塩または結晶性シート様ケイ酸塩の重量分を有することで特徴付けられる。

【0067】

上記粒子状配合物は、本発明によれば、好適には、噴霧乾燥および/または顆粒化および/または押出成形および/またはロールコンパクションおよび/または打錠および/または固化および/または結晶化によって、しかし、特に噴霧乾燥および/または顆粒化によって、得られる。

【0068】

噴霧乾燥中、プロセスの最初の行程において、水性スラリーは、本発明の亜鉛塩に加えて、噴霧乾燥条件下で揮発も分解もしない、さらなる熱安定性の活性物質および/またはフィルター物質を含み得るように調製され、次いで、このスラリーはポンプを用いて噴霧塔に運搬され、塔の上端に位置するノズルを介して噴霧される。上昇する温風でスラリーを乾燥させ、付着水を蒸発させる。これは塔出口において洗剤構成要素を微粉末として得ることを意味する。さらなる温度不安定性構成要素（例えば、漂白剤または香料など）は、必要に応じて、これらに添加され得る。

10

20

30

40

50

## 【0069】

上記噴霧乾燥以外に、本発明の組成物の処方は、顆粒化プロセス、特に好適には流動床プロセスによって行うことができる。ここで、本発明の亜鉛塩に加えて、さらなる活性物質および/またはビルダー物質を含み得る微粒子状床材料は、ガス(例、温風)が下から通り抜ける水平の穴の開いたベース上に横たわる。特定フロー条件下、沸騰液の状態と似た状態が確立される；層は泡を跳ね上げ、および、床材料の粒子は、層内に一定して渦巻いてあちこち動きまわって位置し、したがって、浮遊形態で特定範囲に留まる。次いで、渦巻き材料の広い表面積は、例えば、さらなる物質、例えば、溶媒、活性物質および/またはビルダー物質の溶液、液体活性物質とばかりでなく、室温で固体形態であるが、温度を上昇させることによって、および/または、非常に限られた量の液体添加剤を添加することによって、少なくとも表面が軟化するか、および/または、温度の影響下、粘着性および接着性になる、さらなる成分との反応を可能にする。上記物質の典型例は水および水溶液であり、例えば、本発明の亜鉛塩の水溶液、室温で液体または固体である界面活性剤化合物(特に非イオン性界面活性剤)、あるいは合成起源および/または天然起源のポリマー化合物(例えばカルボキシレート(コ)ポリマー)を使用することもまた可能である。

10

## 【0070】

さらなる顆粒化のための好適な手順は、この目的のためにLoedigeならびに他の供給者から提供されるようなミキサー/コンパクターの使用である。それらは、異なったプロセスパラメーター(ミキサーの回転速度、個々の成分の滞留時間、混合操作中の個々の成分の計量時間、使用される混合要素の幾何学またはエネルギー入力など)を変化させる結果として、消費者に得られる顆粒の産物特性の目的とされた制御の可能性を提供することから、本発明にしたがって処方された粒子を特定の様式で製造するために適当である。顆粒の粒径および/または密度は、目的とされた様式において、このように影響を受け得る。したがって、上記ミキサー/コンパクターにおける本発明の亜鉛塩と一以上のさらなる活性物質および/またはビルダー物質の処方は、本発明の範囲内で特に好適である。

20

## 【0071】

最後に、上記の本発明の亜鉛塩および/またはケイ酸塩と、さらなる個々の成分(それらのかさ密度に関して、該塩のかさ密度とわずかにのみ異なる)を混合する可能性が存在する。このような混合物は、貯蔵、輸送および加工に際して、わずかにのみ成分が分離する傾向を有するので、同様に、特定の様式における本発明のケイ酸塩および/または亜鉛塩の所望される安全なおよび信頼できる計量に適している。したがって、本発明の範囲内で好適には、互いに混合した個々の成分のかさ密度が、最大限200 g/l、好適には最大限150 g/l、好適には最大限100 g/lおよび特に最大限50 g/l異なることで特徴付けられる、ケイ酸塩および/または亜鉛塩とさらなる活性物質および/またはビルダー物質の混合物が挙げられる。

30

## 【0072】

本発明の好適な食器洗浄機用洗剤の上記処方物に使用されるビルダーおよび/または活性物質としては、洗剤の他の通例の構成要素に加えて、例えば、ビルダー(コビルダーを含む)、界面活性剤、漂白剤、漂白活性剤、酵素、染料、香料、腐食保護剤またはポリマーが挙げられる。

40

## 【0073】

全ての該物質が本発明の亜鉛塩の処方物用の活性物質および/またはビルダー物質として一般に適切であるが、本発明の範囲内で特に好適には、一以上の活性物質および/またはビルダー物質と共に処方された亜鉛塩配合物が、リン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、ケイ酸塩、クエン酸塩、クエン酸および酢酸塩の群からの活性物質および/またはビルダー物質を、好適には、いずれの場合にも粒子の総重量に基づいて、20~99重量%、特に好適には30~98重量%および殊に好適には40~95重量%の量で含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤がである。

## 【0074】

50

本発明の範囲内の亜鉛塩の処方物用のさらなる特に好適な活性物質および/またはビルダー物質は、界面活性剤（好適には非イオン性界面活性剤）、および/またはカルボキシレートポリマー（特にポリスルホカルボキシレート）である。

【0075】

特に好適な界面活性剤またはカルボキシレートポリマーおよびポリスルホカルボキシレートのさらなる説明について、繰り返しを避けるために、以下の記述に対して参照が再度なされ得る。

【0076】

本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤中に存在するケイ酸塩は、好適には他の活性物質またはビルダー物質と共に処方された、これらの組成物中にも存在する。ここで、特に有機モノまたはポリカルボン酸、ヒドロキシポリカルボン酸およびホスホン酸の群からの活性物質またはビルダー物質が使用される。

10

【0077】

したがって、本出願は、さらに好適には、一般式(I)または一般式(Ia)で示される結晶性シート様ケイ酸塩が、一以上のさらなる活性物質および/またはビルダー物質、好適には、有機モノまたはポリカルボン酸、ヒドロキシポリカルボン酸およびホスホン酸の群からの一以上のさらなる活性物質および/またはビルダー物質と共に粒子状形態に処方されて、配合物として存在することで特徴付けられる食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤を提供する。

【0078】

一以上の活性物質および/またはビルダー物質と共に処方され、粒子の形態で存在する亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩には、環境の影響から保護するための、したがって、それらの貯蔵安定性を改善するか、または溶解挙動に影響を与えるためのコーティングが提供され得る。粒子状組成物をコーティングするためのコーティング材料およびプロセスは、文献に広く記載される。特に好適な実施態様に関してのみ以下に記載する。

20

【0079】

特に好適には、コーティング材料として融解性または軟化性物質を使用することが挙げられる。（本発明の範囲内で用語「コーティング」は、本発明にしたがって処方された粒子状組成物の個々のまたは二以上の側面または表面のコーティングと同様に、完全なコーティング、すなわち、粒子状対象物の封入も意味する。）本発明に好適な融解性物質は、約30の融点を有する。処方された亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩が異なった時間、例えば、洗浄プロセスの異なった洗浄サイクル中に放出される場合、これは、例えば、融点に関して異なる、異なった融解性コーティングの使用を通じて起こり得る。これらの物質の融点は、好適には、この洗浄プロセスの温度過程、個々のマトリックスまたはコーティングの独立した溶解を確実にすることを満足させる融点の違いに適合される。異なった時間に亜鉛塩および結晶性シート様ケイ酸塩を放出することが意図される場合、好適には、それらの融点に関して少なくとも5、好適には10、特に好適には15および殊に少なくとも20の差がある異なったコーティング用の物質が挙げられる。また、コーティングを形成する少なくとも一つの融解性物質の融点が30未満であり、一方、さらなるマトリックスまたはコーティングを形成する少なくとも一つの他の物質の融点が30を超えることも好適である。

30

40

【0080】

このようなコーティングは、例えば、浸漬、噴霧またはドラムコーターまたはコーティングパンにおける循環によって、付与され得る。コーティングに関して、特に好適には、融解性または軟化性物質としてワックス、パラフィン、ポリアルキレングリコール等を使用することが挙げられる。

【0081】

融解性または軟化性物質が、純粋な結晶性物質に通常現れるような、はっきりと規定された融点を示さないが、その代わりに、特定環境下、幾つかの摂氏温度を包含する融解範

50

囲を有する場合に、有利であることが証明された。融解性または軟化性物質は、好適には約45 と約75 の間にある融解範囲を有する。この場合、これは、融解範囲が所定の温度間隔内に現れることを意味し、融解範囲の幅を定義しない。融解範囲の幅は、好適には少なくとも1、好適には約2 ~ 約3 である。

**【0082】**

上記特性は、通常、いわゆるワックスにより満足される。「ワックス」は、一般に40 を超える温度にて分解せずに融解し、比較的低粘度であり、ちょうど融点をわずかに超えた時点で曳糸性を示さない、一連の天然または人工的に得られた物質を意味するものとして理解される。それらは、高い温度依存性の稠度および溶解度を有する。

**【0083】**

それらの起源に依存して、ワックスは3つの群に分けられる：天然ワックス、化学修飾ワックスおよび合成ワックス。

**【0084】**

天然ワックスとしては、例えば、植物ワックス（例えば、カンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、エスパルトワックス、コルクワックス、グアルマ(Guaruma)ワックス、コメ胚芽油ワックス、サトウキビワックス、オウリキュリーワックス、またはモンタンワックス）、動物ワックス（例えば、みつろう、シェラックワックス、鯨ろう、ラノリン(羊毛ワックス)、または尾腺グリース）、鉱物ワックス（例えば、セレンシまたはオゾケライト(地ろう)、または石油化学ワックス（例えば、ペトロラタム、パラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックス）が挙げられる。

**【0085】**

化学修飾ワックスとしては、例えば、ハードワックス（例えば、モンタンエステルワックス、サゾール(Sassol)ワックスまたは水添ホホバワックス）が挙げられる。

**【0086】**

合成ワックスは、一般にポリアルキレンワックスまたはポリアルキレングリコールワックスを意味するものとして理解される。また、冷却により硬化可能な配合素材に使用され得る融解性または軟化性物質は、軟化点に関して該要求を満足する物質の他のクラスからの化合物である。適切であることが立証されている合成物は、例えば、フタル酸高級エステル（特にはフタル酸ジシクロヘキシル、これはUnimoll(登録商標) 66 (Bayer AG)の名前で市販されている)である。また、低級カルボン酸および脂肪アルコールから合成的に調製されたワックス（例えば、酒石酸ジミリスチル、これはCosmacol(登録商標) ETLP (Condea)の名前で市販されている)も適当である。逆に、天然起源由来の低級アルコールと脂肪酸の合成または半合成エステルもまた使用され得る。この物質のクラスとしては、例えば、Tegin(登録商標) 90 (Goldschmidt)、グリセロール・モノステアレート・パルミテートが挙げられる。また、シェラック（例えばSchellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH)）も融解性または軟化性物質として使用され得る。

**【0087】**

また、本発明の範囲内に包含されるワックスは、例えば、いわゆるワックスアルコールである。ワックスアルコールは、比較的高分子量の、一般に約22~40個の炭素原子を有する水不溶性脂肪アルコールである。ワックスアルコールは、多くの天然ワックスの主構成要素として、例えば、比較的高分子量の脂肪酸(ワックス酸)のワックスエステルの形態で生じる。ワックスアルコールの例は、リグノステアリアルアルコール(1-テトラコサノール)、セチルアルコール、ミリスチルアルコールまたはメリッシルアルコールである。処方された亜鉛塩または結晶性シート様ケイ酸塩の封入体は、必要に応じて羊毛ワックスアルコールも含むことができる。これは、トリテルペンおよびステロイドアルコール（例えば、ラノリン、これは、例えば、商品名Argowax(登録商標)(Pamentier & Co)で市販されている)を意味すると理解される。本発明の範囲内で使用され得る融解性または軟化性物質のさらなる構成要素は、少なくとも部分的に、脂肪酸グリセロールエステルまたは脂肪酸アルカノールアミンであるが、所望の場合、水不溶性またはやや水溶性のポリアルキレングリコール化合物でもある。

10

20

30

40

50

## 【0088】

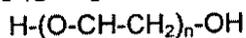
特に好適な融解性または軟化性物質は、ポリエチレングリコール(PEG)および/またはポリプロピレングリコール(PPG)の群からのものであり、好適には1500と36000の間のモル質量を有するポリエチレングリコール、特に好適には2000~6000のモル質量を有するポリエチレングリコール、および殊に好適には3000~5000のモル質量を有するポリエチレングリコールである。プラスチック的に変形可能な配合素材が、ポリエチレングリコール(PEG)および/またはポリプロピレングリコール(PPG)の群からの少なくとも一つの物質を含むことで特徴付けられる、対応するプロセスもまた好適である。

## 【0089】

ここで、好適には、唯一の融解性または軟化性物質として、プロピレングリコール(PPG) 10)および/またはポリエチレングリコール(PEG)を含むコーティングが挙げられる。本発明にしたがって使用され得るポリプロピレングリコール(略記PPG)は、以下の一般式を満たすプロピレングリコールポリマーである

## 【0090】

## 【化5】



## 【0091】

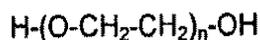
〔式中、nは、10と2000の間の値と推定できる〕。好適なPPGは、17と約170の間のn値に対応する、1000と10000の間のモル質量を有する。 20

## 【0092】

本発明にしたがって好適に使用され得るポリエチレングリコール(略記PEG)は、以下の一般式

## 【0093】

## 【化6】



## 【0094】

〔式中、nは、20と約1000の間の値と推定できる〕を満たすエチレングリコールのポリマーである。ここで、上記好適な分子量範囲は、式IV中の値nの好適な範囲、約30~約820(正確には：34~818)、特に好適には約40~約150(正確には：45~136)および特には約70~約120(正確には：68~113)に対応する。 30

## 【0095】

さらなる好適な実施態様において、コーティング材料は、パラフィンワックスを含む。

## 【0096】

他の名称の天然ワックスと比べて、パラフィンワックスは加水分解可能な基を含有しないので、アルカリ洗剤環境において(例えば、ワックスエステルの場合に予想されるような)ワックスの加水分解が起こらないことで、本発明の範囲内でパラフィンワックスは利点 40を有する。

## 【0097】

パラフィンワックスは、主としてアルカンと、低画分のイソアルカンおよびシクロアルカンからなる。本発明にしたがって使用されるパラフィンは、好適には、70 を超える融点(特に好適には60 を超える融点)を有する構成要素を本質的に有しない。洗剤液中においてこの融解温度より低い場合、パラフィン中の高融点アルカン画分は、清浄される表面上にまたは清浄される製品上に所望されないワックス残留物を残し得る。このようなワックス残留物は、一般に、清浄された表面の見栄えのしない外観を導くので、避けるべきである。

## 【0098】

好適に加工される融解性または軟化性物質は、50 ~ 60 の融解範囲を有する少なくとも一つのパラフィンワックスを含む。好適なコーティング材料は、50 ~ 55 の融解範囲のパラフィンワックスを含むことで特徴付けられる。

【0099】

好適には、使用されるパラフィンワックス中の、常温(一般的に約10 ~ 約30 )で固体である固体アルカン、イソアルカンおよびシクロアルカンの含量は、可能な限り高い。ワックス中の室温で固体のワックス構成要素の量が大きくなるにつれ、本発明の目的により有用なワックスとなる。固体ワックス構成要素の割合が増加するにつれ、プロセス最終産物の他の表面との衝撃または摩擦に対する耐性が増加し、比較的長続きする保護がもたらされる。オイルまたは液体のワックス構成要素の高い割合は、孔が開き、活性物質が周囲の影響にさらされる結果として、コーティングの弱体化を導き得る。

10

【0100】

主構成要素としてのパラフィンに加えて、融解性または軟化性物質は、一以上の上記ワックスまたはワックス様物質も含み得る。本発明のさらなる好適な実施態様において、融解性または軟化性物質を形成する混合物は、配合素材およびそれから形成されるコーティングが少なくとも大体は水不溶性であるようにすべきである。約30 の温度にて、水に対する溶解度は、約10 mg/lを超えるべきではなく、好適には5 mg/l未満であるべきである。

【0101】

しかしながら、このような場合、融解性または軟化性物質は、できる限り活性物質の温度依存放出を避けるために、高められた温度の水に対してであっても、水に対する最低限の溶解度を有するべきである。

20

【0102】

本発明にしたがって加工される好適なコーティング材料は、融解性または軟化性物質として、40 ~ 75 の融解範囲を有する一以上の物質を、いずれの場合にもコーティング材料の重量に基づいて、6~30重量%、好適には75~25重量%および特には10~20重量%で含むことで特徴付けられる。

【0103】

適当なコーティングの選択によることは別にして、亜鉛塩またはケイ酸塩化合物の溶解挙動は、上記コンパクトングプロセスによっても影響され得る。これに関しては、使用される圧力レベルおよび補助剤(例えば、バインダーなど)の使用に加えて、特に、共処方された活性物質および/またはビルダー物質の選択が極めて重要である。例えば、コンパクト化ケイ酸塩(特には二ケイ酸塩)、および/またはポリカルボキシレート、および/または、遅延した溶解/分散に基づく、および水性液体中に生じる物質または物質混合物の任意のゲル化に基づく、異なったポリカルボキシレートの混合物は、亜鉛塩または結晶性シート様ケイ酸塩用の「ドナー物質」として特に適切である。

30

【0104】

本出願の範囲内で特に好適な、本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤の処方物のさらなるタイプは、ポリマーマトリックスである。このようなポリマーマトリックスは、種々のプログラムサイクルにおいて普遍的に使用され得、簡単でコスト効率的な製造方法により特徴付けられ、および種々の量の活性剤を含み得る。

40

【0105】

したがって、本出願は、好適には、亜鉛塩および/または結晶性シート様ケイ酸塩がポリマーマトリックス中に処方されて存在する、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤も提供する。

【0106】

活性成分含有ポリマーマトリックスは、非常に多様な形状で、コスト効率良く製造され得る。水溶性または水不溶性ポリマーの選択によって、本発明の組成物は、食器洗浄機用洗剤の包装体としても、または組成物が導入されるバスケットとしても、処方され得る。例えば、水溶性の活性成分含有ポリマーマトリックス製のポリマー体を含む、水不溶

50

性の活性成分含有ポリマーマトリックス製の担体バスケットによって、両方の導入タイプを互いに組み合わせることもできる。このような産物は、異なった時間に種々のマトリックスから活性剤を種々の程度で放出することができ、洗浄プログラム中の任意の時間に活性物質の最適濃度を導く。

【0107】

本発明に好適な組成物において、亜鉛塩およびケイ酸塩の両方がポリマーマトリックス中に処方されて存在する場合、この処方、本発明の好適な実施態様において、同一のポリマーマトリックス中か、あるいは異なったマトリックス中のどちらか（すなわち、亜鉛塩が、例えば、ポリマーA中に処方されて存在し、一方、ケイ酸塩は、ポリマーB中に処方される）で行われる。最後に、亜鉛塩およびケイ酸塩は、同一ポリマーを介して、しかし、互いに分離したマトリックス中に処方され得る。

10

【0108】

したがって、本発明の組成物は、水不溶性ポリマーおよび水溶性ポリマーの両方、またはそれらの混合物を使用して実現できる。好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、ポリマーマトリックスが一以上の水溶性ポリマーを含有することで特徴付けられる。

【0109】

本発明のポリマーマトリックスは、普遍的に処方され得る。したがって、本発明によれば、例えば、予浸剤、予洗剤、主洗浄サイクル用洗剤またはすすぎ助剤を提供することができる。さらに、本発明の組成物は、二以上の上記の剤を組み合わせ、組合せ産物でもあり得る。また、例えば、食器洗浄機中に懸濁される添加物としての本発明の組成物の処方も問題なく可能である。活性成分含有ポリマーマトリックスは、例えば、洗剤タブレットの凹部を満たすコアか、あるいはデオドラントハンガーのように同時添加物として食器洗浄機中に導入される成形体のどちらかであるコンパクト形体であるけれども、粒子状形態で本発明の組成物に組み込まれ得る。また、洗剤受入タブレットに適したバスケットは、活性成分含有ポリマーマトリックスから製造できる。大事なことをひとつ言い残したが、活性成分含有ポリマーマトリックスは、食器洗浄機用洗剤用の包装体としても使用され得る。このことは、消費者は産物の中身を出す必要はなく、産物との直接の接触（これは所望されないとみられる）を避けることから、さらに、他の包装材料が節約できることから、完全に水溶性の活性成分含有ポリマーマトリックスに関して特に魅力的である。

20

30

【0110】

本発明の特に好適な組成物は、ポリマーマトリックスが

- a) 5~99.5重量%の一以上のポリマーと、
- b) 少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式(1a)

【0111】

【化7】



【0112】

〔式中、Mは、ナトリウムまたは水素、

40

xは、1.9~22の数値、好適には1.9~4、および、

yは、0~33の数値である〕

で示される結晶性シート様ケイ酸塩（ここで、亜鉛塩と結晶性ケイ酸塩の重量分の合計は0.5~95重量%である）と、

- c) 0~30重量%の活性成分および/または補助剤を含む（ここで、与えられた重量は、いずれの場合にも、活性成分含有ポリマーマトリックスの総重量を参照する）ことで特徴付けられる。

【0113】

本発明に好適な組成物のポリマーマトリックスは、5~99.5重量%の一以上のポリマーを含む。以下の本明細書の範囲内で、IUPAC定義にしたがって、用語「ポリマー」は、化学

50

的に均一の構造を集合的に有するが、一般に重合度、分子量および鎖長に関して異なる高分子から構成される物質を表す。用語が由来する道筋を考慮しない、このIUPAC定義によれば、ポリマーは、「一以上のタイプの原子または原子団(いわゆる構成単位、基本構成ブロックまたは繰り返し単位)が互いに隣接して繰り返し配列されている、多数の分子から構成される物質」である。種々の大きさのポリマーの高分子は、構成ブロックの数がわずかに増加または低減される場合にも変化しないように、物質の物理的特性(特に粘弾性)に関して十分に同一または同様である低分子量の構成ブロック(モノマー)から構成される。高分子の大きさは、末端基がポリマー特性に比較的小さい影響を有することを意味し、大抵の場合、それらは以下に与える構造式において明示的に与えられないことを意味する。

10

## 【0114】

本明細書中で、マトリックスを形成する本発明の組成物のポリマーは、天然起源か、あるいは合成起源のどちらかであり得る。本発明の好適な組成物は、ポリマーマトリックスが、7.5~95重量%、好適には10~90重量%、特に好適には12.5~85重量%、さらに好適には15~82.5重量%および特に20~80重量%の一以上のポリマーを含む(重量データは活性成分含有ポリマーマトリックスを参照する)ことで特徴付けられる。

## 【0115】

本発明の好適な組成物に存在するポリマーの平均モル質量は、好適には少なくとも5000 g/mol、特に好適には少なくとも10000 g/molおよび特に少なくとも12000 g/molである。

20

## 【0116】

既に記載したように、本発明の好適な組成物は、水不溶性か、あるいは水溶性のどちらかのポリマー、およびこれらのポリマーの混合物を含み得る。水不溶性ポリマーマトリックスに基づく本発明に好適な組成物は、ポリマーマトリックスが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアミドおよびそれらの混合物からなる群からの一以上の水不溶性ポリマーを含むことで特徴付けられる。

## 【0117】

水不溶性ポリマーまたはそれらの混合物の代わりに、天然起源または合成起源の水溶性ポリマーがポリマーマトリックスを形成することもできる。本発明のさらなる好適な組成物は、ポリマーマトリックスが、一以上の水不溶性ポリマーを含むことで特徴付けられる。ここで、水溶性ポリマーは、好適には以下から選ばれる：

30

i) ポリアクリル酸およびその塩

ii) ポリメタクリル酸およびその塩

iii) ポリビニルピロリドン、

iv) ビニルピロリドン/ビニルエステルコポリマー、

v) セルロースエーテル

vi) ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールおよびそれらのコポリマー

vii) ポリエチレングリコールと酢酸ビニルのグラフトコポリマー

viii) アルキルアクリルアミド/アクリル酸コポリマーおよびその塩

40

ix) アルキルアクリルアミド/メタクリル酸コポリマーおよびその塩

x) アルキルアクリルアミド/メチルメタクリル酸コポリマーおよびその塩

xi) アクリルアクリルアミド/アクリル酸/アルキルアミノアルキル(メタ)アクリル酸コポリマーおよびその塩

xii) アクリルアクリルアミド/メタクリル酸/アルキルアミノ(メタ)アクリル酸コポリマーおよびその塩

xiii) アルキルアクリルアミド/メチルメタクリル酸/アルキルアミノアルキル(メタ)アクリル酸コポリマーおよびその塩

xiv) アルキルアクリルアミド/メタクリル酸アルキル/メタクリル酸アルキルアミノエチル/メタクリル酸アルキルコポリマーおよびその塩

50

- xv) 以下からなるコポリマー
- xv-i) 不飽和カルボン酸およびその塩
  - xv-ii) カチオン性に誘導体化された不飽和カルボン酸およびその塩
- xvi) アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム・クロライド/アクリル酸コポリマーおよびそのアルカリ金属およびアンモニウム塩
- xvii) アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム・クロライド/メタクリル酸コポリマー、およびアルカリ金属およびそのアンモニウム塩
- xviii) メタクリロイルエチルベタイン/メタクリレートコポリマー
- xix) 酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー
- xx) アクリル酸/アクリル酸エチル/N-tert-ブチルアクリルアミドターポリマー 10
- xxi) ビニルエステル、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル自身、またはそれらの混合物、あるいはそれらがクロトン酸、アクリル酸またはメタクリル酸と共重合したものと、ポリエチレンオキシドおよび/またはポリアルキレングリコールとのグラフトポリマー、
- xxii) 以下のモノマーの共重合からのグラフト化コポリマー
- xxii-i) 少なくとも一つの非イオン性タイプのモノマー、
  - xxii-ii) 少なくとも一つのイオン性タイプのモノマー、
- xxiii) 以下の3つの群のそれぞれの少なくとも一つのモノマーの共重合により得られたコポリマー：
- xxiii-i) 不飽和アルコールと短鎖飽和カルボン酸のエステルおよび/または短鎖飽和アルコールと不飽和カルボン酸のエステル、 20
  - xxiii-ii) 不飽和カルボン酸、
  - xxiii-iii) 長鎖カルボン酸と不飽和アルコールのエステルおよび/または群d6ii)のカルボン酸と飽和のまたは不飽和の、直鎖のまたは分岐鎖のC<sub>8-18</sub>アルコールのエステル。

#### 【0118】

ポリマーに加えて、活性成分含有ポリマーマトリックスは、マトリックスから放出され得る少なくとも一つの亜鉛塩および/または少なくとも一つの一般式(I)または一般式(Ia)で示される結晶性シート様ケイ酸塩の内容物を有する。好適な本発明の組成物は、それらが少なくとも一つの亜鉛塩と、少なくとも一つの一般式(I)または一般式(Ia)で示される結晶性シート様ケイ酸塩を含むことで特徴付けられる。ここで、これらの構成要素の重量分の合計は、いずれの場合にも活性成分含有ポリマーマトリックスの総重量に基づいて、1~90重量%、好適には1.5~80重量%、特に好適には2~70重量%、さらに好適には2.5~60重量%および特には3~50重量%である。 30

#### 【0119】

本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、活性成分含有ポリマーマトリックスを種々の量で含むことができる。活性成分含有ポリマーマトリックスが、組成物中に、例えば、細粒または顆粒の状態で存在するかどうか、成形体の部分として形成されるかどうか、あるいは、それが包装体として組成物を含有するかどうかによって依存して、組成物全体中の活性成分含有ポリマーマトリックスの重量分は変動し得る。ここで、好適には、組成物の総重量に基づいて、1~40重量%、好適には1.5~35重量%、特に好適には2~30重量%および特には2.5~20重量%の活性成分含有ポリマーマトリックスを含む、本発明の組成物が挙げられる。 40

#### 【0120】

特に好適なポリマーマトリックスは、組成物がいずれの場合にもポリマーマトリックスの総重量に基づいて、0.01~1重量%、好適には0.02~0.5重量%および特には0.04~0.2重量%の重量分で酸化形態の亜鉛を含むような量で、少なくとも一つの亜鉛塩を含む。

#### 【0121】

最初に記載したように、本発明に好適な活性成分含有ポリマーマトリックスの本発明の組成物への組み込みは、これらの組成物の供与形態または処方物に関していかなる限定も 50

導くものではない。したがって、慣例の食器洗浄機用洗剤に加えて、予浸または予洗産物、すすぎ助剤、機械ケア組成物または添加物が、本発明の組成物の形態で提供され得る。本発明の組成物の好適な一実施態様は、ポリマーマトリックスが、食器洗浄機中に分離して導入され、幾つかの洗浄サイクルに渡ってポリマーマトリックスから剤を放出する、モールドイングとして提供されることを構想する。このモールドイングは、他の産物（例えば、洗剤など）用の投与バスケットであるか、また、分離および独立したモールドイングとして、ガラス保護のさらなる用途を具現化し得る。可能性のある形状は、例えば、公知の食器洗浄機デオドラントに近い。半透明の、乳白色のまたは完全に透明の形態（例えば、様式化されたダイヤモンドの形態）であるプラスチック部のコンフィギュレーションは、視覚的に魅力的である。このような産物のコンフィギュレーションは、ガラス保護の結果としてもたらされる光沢を消費者に視覚化できる。 10

#### 【0122】

成形の多様性は、プラスチック加工の選択肢に起因するいかなる制限も受けない。活性成分含有ポリマーマトリックスは、現状の方法を使用して問題なく成形され得る。

#### 【0123】

成形は、プラスチック加工産業において通例のプロセス（好適には、特にフィルム製造およびさらなる加工、ブロー成形および押出成形）により行う。これらのプロセスの全てに共通の特徴は、プラスチック顆粒を、押出機を使用して溶融し、成形ツールに渡すことである。ここで、プラスチック顆粒は、ガラス腐食の阻害剤を予め含み得る（これらは押出機中で溶融中に添加され得るけれども）。このことは、本発明に好適な活性成分含有ポリマーマトリックスの特にコスト効率的な製造を可能にする。 20

#### 【0124】

さらなる好適な実施態様において、本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、これらの組成物内に存在する活性物質を、目的とされた様式で付与および投与することを可能にする様式で処方される。本出願の範囲内で、本目的に特に適切なものは、接着性スティックのように、貯蔵および輸送中にはその空間的 - 幾何学的形状を変化させないが、表面への圧力の作用のもと、供与形態が該表面との接触領域中に移動した場合に、その場に生じる剪断力に起因してその形状を失う、スティック様供与形態である。作用する剪断力の結果として、組成物は、表面が傷つけられ、および、剪断力の効果が停止した場合、その新たな空間的 - 幾何学的形状でその場に留まる（したがって、再び寸法安定性である）。このような好適な処方物を使用することで、本発明の組成物を目的とされた様式で付与および投与することが可能になる。 30

#### 【0125】

材料の性質に起因して剪断力の作用のもと表面に広げられ得るが、剪断力の作用がないとその三次元形状を維持する、このような寸法安定性の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、それらの針入度により有利に特徴付けされ得る。本発明の範囲内で、針入度は、Texture Analyzer (TA-XT2-1型、Stable Micro System製) を用いて本発明の組成物の硬度を決定する場合に現れる数値として定義される。この測定を行うために、以下の試験パラメーターを設定する：

#### 【0126】

TA mode: 圧力方向における測定力

TA option: 簡易試験

トリガー値 0.2 g

PPS 200

#### 【0127】

針入度は、特定の測定ツール (TA-15 45° コーン、ステンレス鋼製) を、所定の送り速度 (0.5 mm/s) で所定の侵入度 (5.0 mm) まで試験材料に押しつけ、次いでこの材料から所定の速度 (0.2 mm/s) で再度引き抜くことにより決定される。調査された試験材料は、23 の温度を有しており、測定は20 の室温で行った。上記実験設定から始めて、測定デバイスは、数値をグラム単位 [g] で確認した。本出願の目的のために、この数値は針入度として定 40 50

義される。上記方法による測定によって、好適な寸法安定性の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、200~1000 g、好適には250~900 g、特に好適には300~800 g および特には 350~700 gの針入度を有することが明らかとなった。

【0128】

したがって、本発明は、さらに好適には、寸法安定性であり、および、200~1000 g、好適には250~900 g、特に好適には300~800 gおよび特には350~700 gの針入度を有する、本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤を提供する。

【0129】

本発明の範囲内で、用語「寸法安定性」は、製造、貯蔵、輸送および消費者による取扱いの通例の条件下、破砕安定性で崩壊しない三次元形状（これは、長期に渡って提示される条件下であっても変化しない、すなわち、製造、貯蔵、輸送および消費者による取扱いの通例の条件下、製造により得られた空間的・幾何学的形状を維持する、すなわち、例えば、液化しない）を有することを可能にする、固有の寸法安定性を有する食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤を表す。

【0130】

本発明の好適な組成物に典型的な200~1000 gの針入度は、純粋な形態の活性物質（亜鉛塩またはシート様ケイ酸塩など）によっては実現できない。したがって、本発明の組成物への該物理的要求に対応する、これらの活性物質用の担体材料またはマトリックス材料を提供することが必要である。さらに、このようなマトリックスは、その内に存在する活性剤と適合性（すなわち、特にそれらと反応せず、それらを安定化させる）であるべきである。さらに、担体材料は、所望の洗浄操作を危うくさせるべきではなく、したがって、洗浄および/またはケア操作中に使用される全ての他の物質と適合性でもあるべきである。最後に、マトリックス材料は、本発明の組成物の以下の使用に現れる残留物を避けるため、好適には水溶性または水分散性であるべきである。特に好適なものは、活性物質用マトリックスの機能に加えて、同時に洗浄機能またはケア機能を有する担体材料である。非常に多くの可能性のある担体材料から、多くの物質群が本発明の範囲内で特に有利であることがわかった。これらの物質は、以下に詳細に議論する。

【0131】

したがって、本発明の好適には寸法安定性の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、本出願の範囲内で、それらがポリビニルピロリドンおよび/またはポリビニルアルコールおよび/またはポリ酢酸ビニルおよび/またはポリアクリレートおよび/またはポリアルキレングリコールおよび/または脂肪および/または脂肪酸および/または脂肪酸エステルおよび/または脂肪酸アミドおよび/または脂肪アルコールおよび/またはワックスおよび/またはパラフィンおよび/またはワックスアルコールおよび/または界面活性剤、好適には非イオン性界面活性剤および/またはデキストリンおよび/またはデンプンエーテルを含むことで特徴付けられる。ここで、寸法安定性の食器洗浄機用洗剤および/または食器洗浄機用助剤の総重量中のこの構成要素/これらの構成要素の重量分は、好適には30重量%と99重量%の間、特に好適には40重量%と95重量%の間および特には50重量%と95重量%の間である。

【0132】

また、本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、上記の固体または寸法安定性形態に加えて、液体または流動性組成物の形態に処方され得る。したがって、本発明のさらなる好適な実施態様において、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、500~500000 mPas、好適には900~200000 mPasおよび特には1300~100000 mPasの粘度を有する。本発明の組成物の粘度は、通例の標準方法（例えば、Brookfield粘度計LV-11、20 rpmおよび20、スピンドル3）を使用して測定される。表現「液体または流動性組成物」は、500~500000 mPas、好適には900~200000 mPasおよび特には1300~100000 mPasの粘度を有する組成物について、以下で使用される。

【0133】

好適な成分として、このような好適な本発明の液体または流動性組成物は、一以上の非

10

20

30

40

50

水溶媒を含む。これらは、例えば、モノアルコール、ジオール、トリオールまたはポリオール、エーテル、エステルおよび/またはアミドの群から由来する。特に好適には、水溶性である、非水溶媒が挙げられる。ここで、本出願の目的のための「水溶性」溶媒は、室温にて水と完全に混和する（すなわち、混和性ギャップがない）溶媒である。

【0134】

適当な非水溶媒は、好適には、一価または多価アルコール、アルカノールアミンまたはグリコールエーテルの群から由来する（ただし、それらは、所定の濃度範囲において水に混和性である）。該溶媒は、好適には、エタノール、n-プロパノールまたはイソプロパノール、ブタノール、グリコール、プロパンジオールまたはブタンジオール、グリセロール、ジグリコール、プロピルジグリコールまたはブチルジグリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチル、エチルエーテルまたはプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルまたはジプロピレングリコールエチルエーテル、メトキシトリグリコール、エトキシトリグリコールまたはブトキシトリグリコール、1-ブトキシエトキシ-2-プロパノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、プロピレングリコールt-ブチルエーテルおよびこれらの溶媒の混合物から選ばれる。

10

【0135】

また、室温で液体である非イオン性界面活性剤は、本出願の範囲内で、好適な非水溶媒である。

20

【0136】

本発明の範囲内で特に好適な液体または流動性食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、非水溶媒を含むことで特徴付けられる。ここで該溶媒は、好適には、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール、グリセロール、炭酸グリセロール、トリアセチン、エチレングリコール、プロピレングリコール、炭酸プロピレン、ヘキシレングリコール、エタノールおよびn-プロパノールおよび/またはイソプロパノールの群から選ばれる。

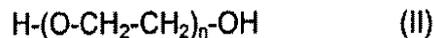
【0137】

好適には本発明にしたがって使用されるポリエチレングリコール(略記PEG)は、室温で液体である。PEGは、一般式(II)

30

【0138】

【化8】



【0139】

〔式中、nは、1(エチレングリコール、以下を参照のこと)と約16の間の値と推定できる〕を満足するエチレングリコールのポリマーである。ポリエチレングリコールについて、種々の命名法が存在し、混乱を導き得る。当該分野において、文字「PEG」の後に平均相対分子量を記載するのが一般的であり、したがって、「PEG 200」は、約190~約210の相対モル質量を有するポリエチレングリコールを特徴付ける。この命名法にしたがって、ポリエチレングリコールPEG 200、PEG 300、PEG 400およびPEG 600は、通常、当該分野において、本発明の範囲内で使用され得る。

40

【0140】

化粧成分について、異なった命名法が使用され、略記PEGにはハイフンが与えられ、およびハイフンに上記式の数値nに対応する数値が直接続く。この命名法(いわゆるINCI命名法、CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook、第5版、The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association、ワシントン、1997)にしたがって、例えば、PEG-4、PEG-6、PEG-8、PEG-9、PEG-10、PEG-12、PEG-14およびPEG-16は、本発明にしたがって使用され得る。

50

## 【0141】

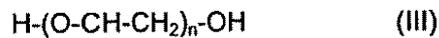
ポリエチレングリコールは、例えば、商品名Carbowax(登録商標) PEG 200 (Union Carbide)、Emkapol(登録商標) 200 (ICI Americas)、Lipoxol(登録商標) 200 MED (HUELS America)、Polyglycol(登録商標) E-200 (Dow Chemical)、Alkapol(登録商標) PEG 300 (Rhône-Poulenc)、Lutrol(登録商標) E300 (BASF)のもと、および、より高い数値を有する対応する商品名のもと、市販されている。

## 【0142】

本発明に使用され得るポリプロピレングリコール(PPG)は、一般式(III)

## 【0143】

## 【化9】



## 【0144】

[式中、nは、1(プロピレングリコール、以下を参照のこと)と約12の間の値と推定できる]

を満たすプロピレングリコールのポリマーである。ここで、工業的に意義があるものは、特にジ -、トリ - およびテトラプロピレングリコール、すなわち、上記式中、n = 2、3および4で表されるものである。

## 【0145】

グリセロールは、1.261の密度を有し、18.2 で凝固する、無色の、透明の、粘性の、無臭の、甘味のある吸湿性の液体である。グリセロールは、もともと脂肪鹼化の副産物に過ぎなかった。しかし、今日では、工業的に大量に合成される。大部分の工業プロセスは、プロペンから出発し、これは塩化アリルおよびエピクロロヒドリンの中間体段階を経てグリセロールに加工される。さらなる工業プロセスは、グリシドの段階を経る、WO<sub>3</sub>触媒上での過酸化水素によるアリルアルコールのヒドロキシ化である。

## 【0146】

炭酸グリセロールは、炭酸エチレンまたは炭酸ジメチルとグリセロールをエステル化することにより得られる。製造される副産物は、それぞれエチレングリコールまたはメタノールである。さらなる合成経路は、グリシドール(2,3-エポキシ-1-プロパノール)から出発し、これを触媒の存在下に、圧力下、CO<sub>2</sub>と反応させて、炭酸グリセロールを得る。炭酸グリセロールは、1.398 gcm<sup>-3</sup>の密度を有し、125-130 (0.15 mbar)で沸騰する、透明の、易流動性の液体である。

## 【0147】

エチレングリコール(1,2-エタンジオール、「グリコール」)は、水、アルコールおよびアセトンと混和可能で、1.113の密度を有する、無色の、粘性の、甘味のある、高吸湿性の液体である。エチレングリコールの凝固点は、-11.5 である；この液体は198 で沸騰する。工業的には、エチレングリコールは、水と共に圧力下で加熱することにより、エチレンオキシドから得られる。有望な調製プロセスは、エチレンのアセトキシ化とそれに続く加水分解、あるいは、合成ガス反応に基づき得る。

## 【0148】

プロピレングリコールは、2つの異性体、1,3-プロパンジオールおよび1,2-プロパンジオールで存在する。1,3-プロパンジオール(トリメチレングリコール)は、1.0597の密度を有し、-32 で凝固し、214 で沸騰する、中性の、無色のおよび無臭の、甘味のある液体である。1,3-プロパンジオールは、アクロレインおよび水から、それに続く接触水素化により調製される。

## 【0149】

工業的にはるかに重要なものは、-60 で凝固し、188 で沸騰する、油状の、無色の、実質的に無臭の密度1.0381の液体である、1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)

10

20

30

40

50

である。1,2-プロパンジオールは、プロピレンオキシドから水添加により調製される。

【0150】

炭酸プロピレンは、 $1.21 \text{ gcm}^{-3}$ の密度、 $-49$ の融点および $242$ の沸点を有し、無色透明の、易流動性の液体である。炭酸プロピレンもまた、プロピレンオキシドと $\text{CO}_2$ を $200$ および $80 \text{ bar}$ にて反応させることにより、工業的に入手可能である。

【0151】

本発明の好適な液体または流動性食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤において、非水溶媒は、いずれの場合にも総組成物に基づいて、 $0.1 \sim 70$ 重量%、好適には $0.5 \sim 60$ 重量%、特に好適には $1 \sim 50$ 重量%、非常に特に好適には $2 \sim 40$ 重量%および特に $2.5 \sim 30$ 重量%の量で存在する。

10

【0152】

本発明の範囲内で、「非水性」は、組成物中の自由水の含量が有意に $5$ 重量%未満である状態を意味するものと理解される。本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤中の自由水（すなわち、水和水および/または構成水の形態ではない水）の含量について、いずれの場合にも組成物に基づいて、 $10$ 重量%未満、好適には $8$ 重量%未満および特には $6$ 重量%未満でさえあることが好適である。したがって、組成物中に水は、本質的に、化学結合および/または物理的結合形態でのみ、あるいは固体の原材料または化合物の構成要素として、しかし、液体、溶液または分散体としてではなく、導入され得る。

【0153】

さらなる好適な成分として、本発明の好適な液体または流動性食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、一以上の非イオン性界面活性剤を含む。本発明によれば、使用される非イオン性界面活性剤の量は、好適には $5$ 重量%と $30$ 重量%の間である。特に好適な本発明の組成物は、 $1 \sim 25$ 重量%、より好適には $2 \sim 22.5$ 重量%、特に好適には $3 \sim 20$ 重量%および特に $4 \sim 17.5$ 重量%の非イオン性界面活性剤を含むものである。

20

【0154】

これらの非イオン性界面活性剤のより詳細な説明について、繰り返しを避けるために、この時点で、本発明の好適な組成物の好適な洗浄および清浄活性成分に関する以下の記載に対して参照がなされる。

【0155】

粘度を調節するため、本発明の組成物はさらなる成分を含み得る。それを使用することで、例えば、目的とされた様式で、沈降挙動または注型適性または流動性を制御することができる。非水性系において、特に、構造付与剤と増粘剤の組合せが首尾よくいくことが分かった。

30

【0156】

本発明の目的に好適な食器洗浄機用洗剤は、さらに

- a) ベントナイトおよび/または少なくとも部分エーテル化ソルビトールの群からの一以上の構造付与剤 $0.1 \sim 1.0$ 重量%と、
- b) 炭酸塩、硫酸塩およびアモルファスまたは結晶性二ケイ酸塩の群からの一以上の増粘剤 $5.0 \sim 30$ 重量%を含む。

【0157】

構造付与剤a)は、ベントナイトおよび/または少なくとも部分エーテル化ソルビトールの群に由来する。これらの物質は、組成物の物理的安定性を確実にし、粘度を調節するために使用される。従来の増粘剤（ポリアクリレートまたはポリウレタンなど）は、非水性媒体中で作動しないけれども、非水性系において該物質を使用することで粘度調節が可能である。

40

【0158】

ベントナイトは、火山の凝灰岩の風化の結果として形成される汚染された粘土である。モンモリロナイトの高含量によって、ベントナイトは、価値ある特性（膨張性、イオン交換性およびチキソトロピーなど）を有する。ここで、意図される使用に対応してベントナイトの特性を改変することが可能である。ベントナイトは、しばしば熱帯の土壌中の粘土

50

構成要素であり、ナトリウムベントナイト（例、ワイオミング / USAにおいて）として回収される。ナトリウムベントナイトは、最も好適な適用特性（膨張性）を有する。これは、本発明の目的のために使用することが好適であることを意味する。天然に産出されるカルシウムベントナイトは、例えば、ミシシッピ / USAまたはテキサス / USAまたはランツフト / ドイツに由来する。天然に得られたCa ベントナイトは、CaをNaで交換することによって、より膨張性のNa ベントナイトに人工的に変換される。

【0159】

ベントナイトの主構成要素は、いわゆるモンモリロナイトによって形成される。これも本発明の目的のために純粋な形態で使用され得る。モンモリロナイトは、フィロケイ酸塩、および、2八面体スメクタイトに属する粘土鉱物であり、単斜疑似六角形結晶を生じる。モンモリロナイトは、完全にアモルファスにみえる、容易に砕けやすい、主に白色、灰白色ないし黄色の塊を形成する。これは、水中で膨張するが、可塑性にならず、および、一般式

10

【0160】

【化10】

$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$  または

$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$  または

$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]$  (150°で乾燥)

【0161】

で表され得る。

20

【0162】

好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、使用される構造付与剤がモンモリロナイトであることで特徴付けられる。モンモリロナイトは、中間にある八面体層のカチオンを介して静電的に架橋された2つの四面体層からなる、三層構造を有する。層は、固い様式で結びつけられておらず、水(2-7倍量)および他の物質(例えば、アルコール、グリコール、ピリジン、 $\beta$ -ピコリン、アンモニウム化合物、ヒドロキシアルミノケイ酸塩イオン等)の可逆的な挿入の結果として膨潤可能である。上記の式は、近似式を表すに過ぎない。なぜなら、モンモリロナイトは、大きなイオン交換容量を有するためである。したがって、AlはMg、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、Zn、Cr、Cuおよび他のイオンに交換され得る。このような置換の結果として、層は負電荷となる。これは他のカチオン(特には $Na^+$ および $Ca^{2+}$ )により平衡が保たれる。

30

【0163】

ベントナイトとの組合せにおいて、あるいは、それらの使用が所望されない場合には、それらの代わりとして、少なくとも部分エーテル化ソルビトールを構造付与剤として使用することができる。

【0164】

ソルビトールは、ヘキシトールに属する六価アルコール(糖アルコール)である。これは、比較的容易に分子内で1 molまたは2 molの水を脱離し、環状エーテル(例えばソルビタンおよびソルビド)を形成する。水の脱離は、分子間でも可能であり、ソルビトールと問題のアルコールから非環状エーテルを形成する。ここで、モノエーテルおよびビスエーテルの形成も可能であり、高い度合いのエーテル化(3および4など)も生じ得る。本発明の目的に好適に使用される少なくとも部分エーテル化ソルビトールは、ジエーテル化ソルビトールであり、その中でも特に好適にはジベンジリデンソルビトールである。ここで、好適には、構造付与剤としてジエーテル化ソルビトール(特にはジベンジリデンソルビトール)を含む、食器洗浄機用洗剤が挙げられる。

40

【0165】

本発明の好適な液体または流動性組成物は、総組成物および構造付与剤の活性物質に基づいて、0.1~1.0重量%の量で構造付与剤を含み得る。好適な組成物は、いずれの場合にも総組成物に基づいて、0.2~0.9重量%の量、好適には0.25~0.75重量%の量および特には

50

0.3~0.5重量%の量で、構造付与剤を含む。

【0166】

増粘剤として、本発明の好適な液体または流動性組成物は、炭酸塩、硫酸塩およびアモルファスまたは結晶性二ケイ酸塩の群からの無機塩を含み得る。これに関しては、原理的に全ての金属の該塩を使用することが可能であり、好適にはアルカリ金属塩である。本発明の目的のために、特に好適に使用される増粘剤は、炭酸アルカリ金属塩、硫酸アルカリ金属塩および/またはアモルファスおよび/または結晶性アルカリ金属二ケイ酸塩であり、好適には炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムおよび/またはアモルファスまたは結晶性二ケイ酸ナトリウムである。

【0167】

本発明の好適な液体または流動性組成物は、総組成物に基づいて、5~30重量%の量で増粘剤を含む。特に好適な組成物は、いずれの場合にも総組成物に基づいて、7.5~28重量%の量、好適には10~26重量%の量および特に12.5~25重量%の量で増粘剤または複数の増粘剤を含む。

【0168】

増大した沈降安定性に関して、本発明の組成物に存在する固体について、可能な限り細かく分けられて使用されることが好適である。このことは、無機増粘剤および漂白剤について特に有利である。好適には、漂白剤および増粘剤の、および必要に応じて使用されるビルダーの平均粒径が、75 μm未満、好適には50 μm未満および特に25 μm未満である、本発明の食器洗浄機用洗剤が挙げられる。

【0169】

また、本発明の液体の食器洗浄機用洗剤は、所望の高い粘度を確立する、他の粘度調節剤または増粘剤を含み得る。これに関しては、公知の全ての増粘剤、すなわち、天然または合成ポリマーに基づく増粘剤を使用することができる。

【0170】

増粘剤として使用される天然に産出されるポリマーは、例えば、寒天、カラギーナン、トラガカント、アラビアゴム、アルギン酸塩、ペクチン、多糖類、グアール粉、イナゴ豆粉、デンプン、デキストリン、ゼラチンおよびカゼインである。

変性された天然物質は、主として加工デンプンおよびセルロースの群に由来する。ここで言及し得る例としては、カルボキシメチルセルロースおよび他のセルロースエーテル、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、およびイナゴ豆粉エーテルである。

【0171】

本発明の範囲内で好適な液体または流動性食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースおよび/またはヒドロキシプロピルセルロースを、いずれの場合にも総組成物に基づいて、好適には0.01~4.0重量%の量、特に好適には0.01~3.0重量%の量および特に0.01~2.0重量%の量で含む。

【0172】

非常に種々の適用分野に広く使用される非常に多くの増粘剤は、完全合成ポリマー（ポリアクリル化合物およびポリメタクリル化合物、ビニルポリマー、ポリカルボン酸、ポリエーテル、ポリイミン、ポリアミドおよびポリウレタンなど）である。

【0173】

該物質のクラスからの増粘剤は、例えば、Acusol(登録商標)-820 (メタクリル酸(ステアリルアルコール-20 E0) エステル-アクリル酸コポリマー、水中30%濃度、Rohm & Haas)、Dapral(登録商標)-GT-282-S (アルキルポリグリコールエーテル、Akzo)、Deuterol(登録商標) ポリマー-11 (ジカルボン酸コポリマー、Schoener GmbH)、Deuteron(登録商標)-XG (D-グルコース、D-マンノースおよびD-グルクロン酸に基づくアニオン性ヘテロ多糖、Schoener GmbH)、Deuteron(登録商標)-XN (非イオノゲン性多糖、Schoener GmbH)、Dicrylan(登録商標) 増粘剤-0 (エチレンオキシド付加物、水/イソプロパノール中50%濃度、Pfersse Chemie)、EMA(登録商標)-81およびEMA(登録商標)-91 (エチレン-無水マレイ

10

20

30

40

50

ン酸コポリマー、Monsanto)、増粘剤-QR-1001 (ポリウレタン乳濁液、水/ジグリコールエーテル中19-21%濃度、Rohm & Haas)、Mirox(登録商標)-AM(アニオン性アクリル酸-アクリル酸エステルコポリマー分散体、水中25%濃度、Stockhausen)、SER-AD-FX-1100(疎水性ウレタンポリマー、Servo Delden)、Shellflo(登録商標)-S (高分子量多糖、ホルムアルデヒドで固定化、Shell)およびShellflo(登録商標)-XA(キサンタンバイオポリマー、ホルムアルデヒドで固定化、Shell)の商品名のもと、商業的に広く利用され、入手可能である。

【0174】

好適なポリマー増粘剤は、好気条件下、ザントモナス・キャンペストリス(*Xanthomonas campestris*)および幾つかの他の種により製造され、2百万ダルトン~15百万ダルトンのモル質量を有する、微生物のアニオン性ヘテロ多糖である、キサンタンである。キサンタンは、-1,4-結合のグルコース(セルロース)を有する鎖と、側鎖から形成される。サブグループの構造は、グルコース、マンノース、グルクロン酸、酢酸塩およびピルビン酸塩からなる。ここで、ピルビン酸塩単位の数、キサンタンの粘度を決定する。

10

【0175】

同様に、本発明の目的のために好適に使用される増粘剤は、ポリウレタンまたは変性ポリアクリレートであり、総産物に基づいて、例えば、0.1~5重量%の量で使用され得る。

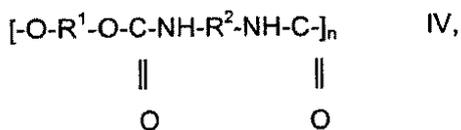
【0176】

ポリウレタン(PUR)は、二価または多価アルコールおよびイソシアネートから重付加により調製され、および一般式IV

20

【0177】

【化11】



【0178】

〔式中、 $R^1$ は、低分子量のまたはポリマーのジオール基、 $R^2$ は、脂肪族基または芳香族基、および $n$ は、自然数である〕

により表され得る。ここで、 $R^1$ は、好適には直鎖のまたは分岐鎖の $C_{2-12}$ -アルキル(アルケニル)基であるが、さらなる-O-CO-NH基が基 $R^1$ に結合するという事実に基づいて上記式VIIIから異なった架橋ポリウレタンが形成される結果として、多価アルコールの基でもあり得る。

30

【0179】

工業的に重要なPURは、ポリエステルおよび/またはポリエーテルジオール、例えば、トルエン2,4-または2,6-ジイソシアネート(TDI、 $R^2 = C_6H_3-CH_3$ )、4,4'-メチレンジ(フェニルイソシアネート)(MDI、 $R^2 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4$ )またはヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI、 $R^2 = (CH_2)_6$ )など、から調製される。

【0180】

標準的な市販のポリウレタンに基づく増粘剤は、例えば、Acrysol(登録商標)PM 12 V (水中の3-5%加工デンプンおよび14-16%PUR樹脂の混合物、Rohm & Haas)、Borchigel(登録商標) L75-N (非イオノゲン性PUR分散体、水中50%濃度、Borchers)、Coatex(登録商標) B R-100-P (PUR分散体、水/ブチルグリコール中50%濃度、Dimed)、Nopco(登録商標) DSX-1514 (PUR分散体、水/ブチルトリグリコール中40%濃度、Henkel-Nopco)、増粘剤 QR 100 1 (水/ジグリコールエーテル中の20%濃度PUR乳濁液、Rohm & Haas)およびRilanit(登録商標) VPW-3116 (PUR分散体、水中43%濃度、Henkel)の商品名のもと、入手可能である。本発明の目的のために、水性分散体を使用する場合、本発明の産物の水含量が所定の上記範囲内にとどまることが確実にされるべきである。これらの理由から水性分散体を使用できない場合、他の溶媒あるいは固体中の分散体を使用され得る。

40

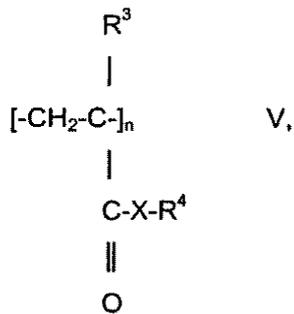
【0181】

50

本発明の目的に使用され得る変性ポリアクリレートは、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸から誘導され、一般式V

【0182】

【化12】



10

【0183】

〔式中、 $\text{R}^3$ は、Hまたは分岐鎖のまたは非分岐鎖の $\text{C}_{1-4}$ -アルキル（アルケニル）基、Xは、 $\text{N-R}^5$ またはO、 $\text{R}^4$ は、アルコキシル化されてもよい分岐鎖のまたは非分岐鎖の、置換され得る $\text{C}_{8-22}$ -アルキル（アルケニル）基、 $\text{R}^5$ は、Hまたは $\text{R}^4$ 、およびnは、自然数である〕により表され得る。一般に、このような変性ポリアクリレートは、アクリル酸のまたは-置換アクリル酸のエステルまたはアミドである。これらのポリマーの中でも、 $\text{R}^3$ がHまたはメチル基であるものが好適である。ポリアクリルアミド( $\text{X} = \text{N-R}^5$ )において、モノ- ( $\text{R}^5 = \text{H}$ ) N-置換アミド構造か、あるいはジ- ( $\text{R}^5 = \text{R}^4$ ) N-置換アミド構造のどちらかが可能である。ここで、N原子に結合する2つの炭化水素基は、アルコキシル化されてもよい、分岐鎖のまたは非分岐鎖の $\text{C}_{8-22}$ -アルキル（アルケニル）基から互いに独立して選択され得る。ポリアクリル酸エステル( $\text{X} = \text{O}$ )の中でも、天然のまたは合成の脂肪またはオイルから得られ、さらにアルコキシル化（好適にはエトキシル化）されているアルコールが好適である。好適なアルコキシル化度は、2と30の間であり、特に好適には10と15の間のアルコキシル化度である。

20

【0184】

使用され得るポリマーは、工業的化合物であるので、Xに結合する基の称号は、鎖長またはアルコキシル化度に関して個々の場合において変動し得る統計的平均値を表す。式Vは、理想的なホモポリマーについての式を与えるに過ぎない。しかしながら、本発明の目的のために、式Vを満足するモノマー単位の割合が少なくとも30重量%であるコポリマーを使用することも可能である。したがって、例えば、酸性H原子または塩基性 $-\text{COO}^-$ 基も有する、変性ポリアクリレートとアクリル酸またはその塩のコポリマーも使用され得る。

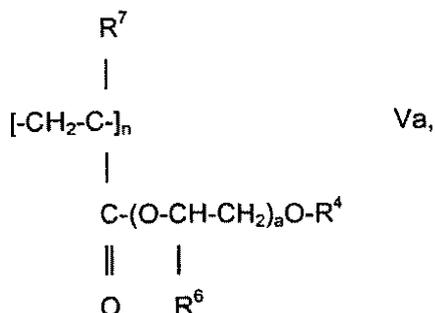
30

【0185】

本発明の目的に好適に使用される変性ポリアクリレートは、式Va

【0186】

【化13】



40

【0187】

〔式中、 $\text{R}^4$ は、好適には、非分岐状の、飽和のまたは不飽和の $\text{C}_{8-22}$ -アルキル（アルケニル）基、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、互いに独立して、Hまたは $\text{CH}_3$ 、重合度nは、自然数、および、ア

50

ルコキシル化度は、2と30の間、好適には10と20の間の自然数である]を満足するポリアクリレート-ポリメタクリレートコポリマーである。R<sup>4</sup>は、好適には天然起源または合成起源から得られる脂肪アルコール基であり、同様に該脂肪アルコールは好適にはエトキシ化(R<sup>6</sup>=H)される。

【0188】

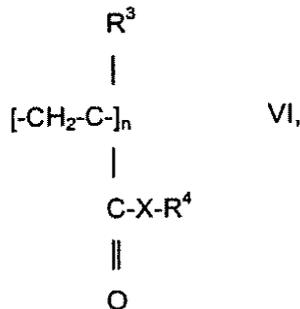
式Vaで示される産物は、例えば、Acusol(登録商標)820(Rohm & Haas)の商品名のもと、水中30%重量濃度の分散体の形態で市販されている。該市販品の場合、R<sup>4</sup>は、ステアリル基、R<sup>6</sup>は、水素原子、R<sup>7</sup>は、HまたはCH<sub>3</sub>、および、エトキシ化度は20である。産物の水含量に関する上記記載は、この分散体にも適用される。

【0189】

本発明の目的に好適な液体または流動性食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、0.01~5重量%、好適には0.02~4重量%、特に好適には0.05~3重量%および特に0.1~1.5重量%のポリマー増粘剤、好適にはポリウレタンまたは変性ポリアクリレートの群からの、特に好適には式VI

【0190】

【化14】



【0191】

[式中、R<sup>3</sup>は、Hまたは分岐状のまたは非分岐状のC<sub>1-4</sub>-アルキル(アルケニル)基、Xは、N-R<sup>5</sup>またはO、R<sup>4</sup>は、アルコシキル化されてもよい、分岐鎖のまたは非分岐鎖の、置換され得るC<sub>8-22</sub>-アルキル(アルケニル)基、R<sup>5</sup>は、HまたはR<sup>4</sup>、および、nは、自然数である]

で示される増粘剤をさらに含むことで特徴付けられる。

【0192】

本発明の固体または寸法安定性のおよび液体または流動性の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、消費者に対して、従来の容器(例えば、ボトル、スクリュウガラス製品、キャニスター、バルーン、ピーカーまたは噴霧ベッセル)中にて供給され得る(消費者は該容器から該洗剤または洗剤助剤を使用するために計量する)。また、比較的高粘度の組成物は、練り歯磨きまたはシーリング組成物について公知のような、チューブまたは計量されたディスペンサー中にて供給され得る。このような容器は、現今、通常、非水溶性ポリマーから調製され、例えば、当業者に周知である全ての通例の水不溶性包装材料からなりうる。ここで、言及し得る好適なポリマーは、特に、炭化水素ベースのプラスチックである。特に好適なポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン(より好適には配向ポリプロピレン)およびポリマー混合物(例えば、該ポリマーとポリエチレンテレフタレートとの混合物など)が挙げられる。また、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリアセタール、水不溶性セルロース誘導體、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、アセト酪酸セルロースおよび該ポリマーのまたは該ポリマーを含むコポリマーの混合物からなる群からの一以上のポリマーも適当である。

【0193】

しかしながら、特に好適な本発明の実施態様は、消費者が、消費者に公知の「タブレット」供与形態からの投与利点を利用し得るように、および、それらを本発明の組成物の迅速溶解および放出速度および性能利点と組み合わせ得るように、予め分配した本発明の組

10

20

30

40

50

成物の形態で消費者を手助けすることを意図する。同様に、このような予め分配した本発明の組成物は、水不溶性包装体の形態であり得る。その結果、消費者は、使用前にこれらを適当な方法で開かなければならない。しかしながら、消費者がそれらを直接（すなわち、さらなる取扱い工程なしに包装体と一緒に）食器洗浄機に置くことができるように、分配した本発明の組成物を包装することも可能であり、好適である。このような包装体としては、水溶性のまたは水崩壊性の包装体（例えば、水溶性フィルム製ポーチ）、水溶性のまたは水崩壊性の不織布製のポーチまたは他の包装体、あるいは、水溶性ポリマー製の可撓体または剛体（好適には、例えば、深絞り成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー加工等により製造され得る、充填された中空体の形態）が挙げられる。

【0194】

したがって、本発明は、好適には、水溶性封入体中に分包した本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤を提供する。

【0195】

本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、好適には、完全にまたは部分的に水溶性である封入体を含む。封入体の形状は、特定の形状に限定されない。原理的に全てのアルキメデス的およびプラトンの体（すなわち、三次元形状体）が封入体形状として適当である。封入体の形状の例は、カプセル、立方体、球、卵形体、直方体、コーン、ロッドまたはポーチである。また、一以上の区画を有する中空体も、食器洗浄機用洗剤用の封入体として適当である。本発明の好適な実施態様において、封入体は、例えば、薬学において薬を投与するのにも使用されるようなカプセルの形態、球のまたはポーチの形態を有する。後者は、好適には、少なくとも一つの側面がシールまたは接着される。ここで、本発明の特に好適な実施態様において使用される接着剤は、水溶性である、接着剤である。

【0196】

本発明の好適な実施態様によれば、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤を部分的にまたは完全に取り囲む水溶性ポリマー材料は、水溶性包装体である。これは、食器洗浄機用洗剤を部分的にまたは完全に取り囲む、平らな構成要素を意味するとして理解される。このような包装の正確な形状は、重大でなく、使用条件に広く適合され得る。異なった形状（例えば、チューブ、サッシュ、シリンダー、ボトル、ディスク等）に加工される、例えば、加工プラスチックフィルムまたはシート、カプセルおよび他の想像できる形状が適当である。本発明によれば、特に好適には、本発明の洗剤の一部または本発明の洗剤自身で充填された後に、接着および/またはシールされて、例えば、包装体（例えば、チューブ、サッシュ等）を与え得る、フィルムが挙げられる。

【0197】

また、所望の物理的条件に優れた様式で合わせられ得る特性に起因して、水溶性ポリマー材料製のプラスチックフィルム包装体も本発明に好適である。このようなフィルムは、主に従来技術から公知である。

【0198】

要約すれば、射出成形、ボトルブロー成形、深絞り成形等により製造され得る任意の形状の中空体は、および、フィルム製の中空体（特にはポーチ）も、分配した本発明の組成物用の包装体として好適である。したがって、本発明の好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、水溶性封入体が、水溶性フィルム製のポーチおよび/または射出成形部および/またはブロー成形部および/または深絞り部を含むことで特徴付けられる。

【0199】

本発明によれば、一以上の封入体がシールされることが好適である。このことは、食器洗浄機用洗剤が、環境の影響に対して、特には湿気に対して、最適に保護される利点をもたらす。さらに、これらのシールされた封入体に基づいて、封入体の内容物を湿気に対して保護するための少なくとも一つのガスを含む洗剤まで、本発明をさらに展開することができる（以下を参照のこと）。

10

20

30

40

50

## 【0200】

完全にまたは部分的に水溶性の封入体用の適切な材料は、原理上は、洗浄操作、すすぎ操作または清浄操作の所定の条件(温度、pH、洗浄活性成分の濃度)下、水相に対して完全にまたは部分的に可溶性である全ての材料である。ポリマー材料は、特に好適には、(部分的にアセタール化されてもよい)ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ゼラチン、セルロースおよびそれらの誘導体、デンプンおよびそれらの誘導体、特に加工デンプン、および該材料の混合物(ポリマーブレンド、複合物、共押出物等)からなる群に属する。ゼラチンおよびポリビニルアルコール、および、該2つの材料(いずれの場合にも)とデンプンまたは加工デンプンとの複合物が特に好適である。また、無機塩およびそれらの混合物は、少なくとも部分的に水溶性の封入体用の適当な材料である。

10

## 【0201】

本発明の好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、封入体が、アクリル酸含有ポリマー、ポリアクリルアミド、オキサゾリンポリマー、ポリスチレンスルホネート、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリエーテル、ならびにそれらの混合物からなる群からの一以上の材料を含むことで特徴付けられる。

## 【0202】

本発明の特に好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、封入体が、一以上の水溶性ポリマー、好適には、(アセタール化されていてもよい)ポリビニルアルコール(PVAL)、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ゼラチン、セルロース、およびそれらの誘導体ならびにそれらの混合物からなる群からの材料、より好適には(アセタール化されていてもよい)ポリビニルアルコール(PVAL)を含むことで特徴付けられる。

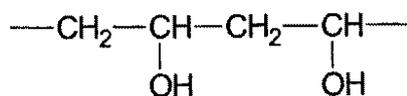
20

## 【0203】

ここで、「ポリビニルアルコール」(略記PVAL、時にはPVOHとも略記する)は、一般構造式

## 【0204】

## 【化15】



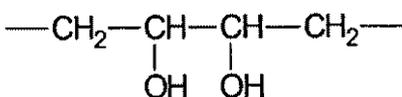
30

## 【0205】

で示され、また、

## 【0206】

## 【化16】



## 【0207】

のタイプの構造単位を少量(約2%)で含有する、ポリマーについての名称である。

## 【0208】

標準的な市販のポリビニルアルコールは、約100~2500の範囲の重合度(モル質量約4000~100000 g/mol)を有する白黄色粉末または顆粒として供給され、98-99 mol%または87-89 mol%の加水分解度を有し、したがって、残りの含量のアセチル基も含有する。ポリビニルアルコールは、製造業者側で、出発ポリマーの重合度、加水分解度、加水分解数および溶解粘度を示すことにより特徴付けられる。

40

## 【0209】

加水分解度に依存して、ポリビニルアルコールは、水および水より強くない極性の有機溶媒(ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド)に可溶性である；それらは(塩素化)炭化水素、エステル、脂質およびオイルによって攻撃されない。ポリビニルアルコールは、毒性学的に許容可能であると分類され、少なくとも部分的に生分解性で

50

ある。水に対する溶解度は、アルデヒドによる後処理(アセタール化)によって、Ni塩またはCu塩との錯化によって、または、重クロム酸塩、ホウ酸またはホウ砂による処理によって、低減され得る。ポリビニルアルコール製のコーティングは、主としてガス(酸素、窒素、ヘリウム、水素、二酸化炭素など)を通さないが、水蒸気を通す。

【0210】

本発明の目的のために、加水分解度が70~100 mol%、好適には80~90 mol%、特に好適には81~89 mol%および特に82~88 mol%である、ポリビニルアルコールを含む封入体が好適である。

【0211】

封入体用の材料としては、特定分子量範囲のポリビニルアルコールを使用することが好適であり、本発明によれば、封入体について、分子量が10000~100000 g $\text{mol}^{-1}$ 、好適には11000~90000 g $\text{mol}^{-1}$ 、特に好適には12000~80000 g $\text{mol}^{-1}$ および特に13000~70000 g $\text{mol}^{-1}$ の範囲にある、ポリビニルアルコールを含むことが好適である。

【0212】

このような好適なポリビニルアルコールの重合度は、およそ200~およそ2100の間、好適にはおよそ220~およそ1890の間、特に好適にはおよそ240~およそ1680の間および特におよそ260~およそ1500の間である。

【0213】

上記ポリビニルアルコールは、例えば、Mowiol(登録商標)(Clariant)の商品名のもと、広く市販されている。本発明の範囲内で特に適当であるポリビニルアルコールは、例えば、Mowiol(登録商標) 3-83、Mowiol(登録商標) 4-88、Mowiol(登録商標) 5-88およびMowiol(登録商標) 8-88である。

【0214】

中空体用の材料として特に適当である、さらなるポリビニルアルコールを下表に示す：

【0215】

【表5】

名称	加水分解度[%]	モル質量[kDa]	融点[°C]
Airvol(登録商標) 205	88	15-27	230
Vinex(登録商標) 2019	88	15-27	170
Vinex(登録商標) 2144	88	44-65	205
Vinex(登録商標) 1025	99	15-27	170
Vinex(登録商標) 2025	88	25-45	192
Gohsefimer(登録商標) 5407	30-28	23600	100
Gohsefimer(登録商標) LL02	41-51	17700	100

【0216】

中空形状用の材料として適当なさらなるポリビニルアルコールは、ELVANOL(登録商標) 51-05、52-22、50-42、85-82、75-15、T-25、T-66、90-50 (Du Pontの商品名)、ALCOTEX(登録商標) 72.5、78、B72、F80/40、F88/4、F88/26、F88/40、F88/47 (Harlow Chemical Co.の商品名)、Gohsenol(登録商標) NK-05、A-300、AH-22、C-500、GH-20、GL-03、GM-14L、KA-20、KA-500、KH-20、KP-06、N-300、NH-26、NM11Q、KZ-06 (Nippon Gohsei K. K.の商品名)である。

【0217】

水に対するPVALの溶解度は、アルデヒドによる後処理(アセタール化)またはケトンによる後処理(ケタール化)によって変化し得る。冷水に対するそれらの顕著に良好な溶解度に起因して、特に好適および特に有利であることが分かったポリビニルアルコールは、糖類または多糖類またはそれらの混合物のアルデヒド基またはケト基によって、それぞれアセタール化またはケタール化されたものである。PVALとデンプンの反応生成物を使用することが殊に有利であることが分かった。

【0218】

10

20

30

40

50

さらに、水に対する溶解度は、Ni塩またはCu塩による錯化によって、または、重クロム酸塩、ホウ酸、ホウ砂による処理によって、変化し得るので、目的とされた様式で所望の値に調節することができる。PVAL製のフィルムは、主としてガス（酸素、窒素、ヘリウム、水素、二酸化炭素など）を通さないが、水蒸気を通す。

【0219】

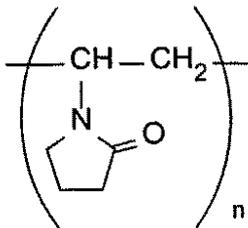
適当な水溶性PVALフィルムの例は、Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. から「SOLUBLON(登録商標)」の名称で入手可能なPVALフィルムである。それらの水に対する溶解度は、正確な度合いに調節され得る。本出願に係る全温度範囲において水相に可溶性である、この産物シリーズのフィルムも入手可能である。

【0220】

ポリビニルピロリドンは、PVPと省略され、以下の一般式：

【0221】

【化17】



【0222】

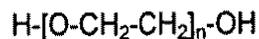
によって表され得る。PVPIは、1-ビニルピロリドンのフリーラジカル重合により調製される。標準的な市販のPVPIは、約2500~750000 g/molの範囲のモル質量を有し、および、白色の吸湿性の粉末として、または水溶液として供給される。

【0223】

ポリエチレンオキシドは、PEOXと省略され、一般式

【0224】

【化18】



【0225】

で示されるポリアルキレングリコールであり、大部分は少量の水と始動分子としてエチレングリコールを含む系中、エチレンオキシド(オキシラン)の塩基触媒重付加によって、工業的に調製される。それらは、約5~>100000の重合度nに対応する、約200~5000000 g/molの範囲のモル質量を有する。ポリエチレンオキシドは、極めて低濃度の活性ヒドロキシ末端基を有し、および、弱いグリコール特性を示すに過ぎない。

【0226】

ゼラチンは、主として、酸性条件またはアルカリ条件下における動物の皮膚および骨に存在するコラーゲンの加水分解によって得られるポリペプチド(モル質量:約15000~>250000 g/mol)である。ゼラチンのアミノ酸組成は、それが得られるコラーゲンのアミノ酸組成に主として対応し、および、その起源に依存して変動する。水溶性殻材料としてのゼラチンの使用は、極めて広範囲(特に、薬学におけるハードまたはソフトゼラチンカプセルの形態)に渡る。ゼラチンは、上記に特定したポリマーに比べてコスト高であることに起因して、フィルムの形態で広くは使用されない。

【0227】

本発明の範囲内で、好適には、その包装体が、デンプンおよびデンプン誘導体、セルロースおよびセルロース誘導体(特にメチルセルロース)およびそれらの混合物からなる群からの少なくとも一つのポリマーの水溶性フィルムから少なくとも部分的になる、食器洗浄機用洗剤が挙げられる。

【0228】

10

20

30

40

50

デンプンは、グルコース単位が  $\alpha$ -グリコシド的に連結したホモグリカンである。デンプンは、異なった分子量の2つの成分で構成される：約20~30%の直鎖アミロース(MW約50000~150000)および70~80%の分岐鎖アミロペクチン(MW約300000~2000000)。さらに、少量の脂質、リン酸およびカチオンも存在する。アミロースは、1,4位の結合の結果として、長い、螺旋状の、密接に結びついた、約300~1200のグルコース分子を有する鎖を形成するのに対して、アミロペクチンの場合の鎖は、平均25のグルコース構造ブロックの後に、1,6結合によって約1500~12000のグルコース分子を有する分岐様構造に分岐する。純粋なデンプンと同様に、ポリマー類似反応によってデンプンから得られるデンプン誘導体も、本発明の範囲内で、洗浄組成物部分、すすぎ組成物部分および清浄組成物部分用の水溶性封入体の調製に相当である。このような化学修飾デンプンとしては、例えば、水酸基の水素原子が置換される、エステル化またはエーテル化からの組成物が挙げられる。しかしながら、水酸基が、酸素原子を介して結合していない官能基に置換されたデンプンも、デンプン誘導体として使用され得る。デンプン誘導体の群としては、例えば、アルカリ金属デンプン、カルボキシメチルデンプン(CMS)、デンプンエステルおよびデンプンエーテル、ならびにアミノデンプンが挙げられる。

10

#### 【0229】

純粋なセルロースは、形式的な全体組成 $(C_6H_{10}O_5)_n$ を有し、および、形式的に考慮すると、セロビオース(その部分について、グルコースの2つの分子から構成される)の-1,4-ポリアセタールである。適当なセルロースは、約500~5000のグルコース単位からなり、したがって、50000~500000の平均モル質量を有する。また、本発明の範囲内で使用され得るセルロースベースの崩壊剤は、ポリマー類似反応によってセルロースから得られるセルロース誘導体である。このような化学修飾セルロースとしては、例えば、水酸基の水素原子が置換される、エステル化またはエーテル化からの組成物が挙げられる。しかしながら、水酸基が、酸素原子を介して結合していない官能基に置換されたセルロースも、セルロース誘導体として使用され得る。セルロース誘導体の群としては、例えば、アルカリ金属セルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、セルロースエステルおよびセルロースエーテル、ならびにアミノセルロースが挙げられる。

20

#### 【0230】

少なくとも部分的に水溶性のフィルムの好適な封入体は、5000 g/molと500000 g/molの間、好適には7500 g/molと250000 g/molの間および特には10000 g/molと100000 g/mol間のモル質量を有する少なくとも一つのポリマーを含む。封入体は、製造プロセスに依存して、異なった材料厚みを有する。好適には、封入体の壁厚みが、10~5000  $\mu\text{m}$ 、好適には20~3000  $\mu\text{m}$ 、特に好適には25~2000  $\mu\text{m}$ および特には100~1500  $\mu\text{m}$ である、本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤が挙げられる。

30

#### 【0231】

フィルムポーチが包装体として選択される場合、封入体を形成する水溶性フィルムは、好適には、1~300  $\mu\text{m}$ 、好適には2~200  $\mu\text{m}$ 、特に好適には5~150  $\mu\text{m}$ および特には10~100  $\mu\text{m}$ の厚みを有する。

#### 【0232】

これらの水溶性フィルムは、種々の製造プロセスによって製造され得る。原理上は、ロー成形プロセス、カレンダー加工プロセスおよびキャストリングプロセスが挙げられるべきである。好適なプロセスにおいて、フィルムは、溶融物から出発してブローイングマンドレルを用いて空気を使用して吹き込まれ、ホースを得る。同様に好適な製造プロセスのタイプであるカレンダー加工プロセスにおいて、適当な添加剤により可塑化された原材料は、細分化されてフィルムを形成する。ここで、細分化に続く乾燥工程が特に必要であり得る。同様に好適な製造プロセスのタイプであるキャストリングプロセスにおいて、水性ポリマー調製物は、加熱可能な乾燥ロール上に置かれ、水を蒸発させた後に必要に応じて冷却され、フィルムはシートの形態で取り除かれる。必要な場合には、このシートは、取り除く前にまたは取り除く間に、さらに粉末化される。

40

#### 【0233】

50

本発明によれば、機械的洗浄中、指示書にしたがって使用する場合に、溶解が予想される条件が達成されると、封入体が全体として水溶性となる（すなわち、完全に溶解する）実施態様が好適である。特に好適な完全に水溶性の封入体は、例えば、ゼラチン製（有利にはソフトゼラチン製）のカプセル、または（部分的にアセタール化されてもよい）PVAL製のポーチ、またはゼラチンまたは（部分的にアセタール化されてもよい）PVALまたは一以上の有機塩および/または無機塩の球（好適にはソフトゼラチンの球）である。この実施態様の本質的な利点は、該封入体は、清浄液体における正確に規定された条件下、実際上関係する短時間内（非限定的な実施例として、数秒～5分が特定され得る）に、少なくとも部分的に溶解し、したがって、要求にしたがって、取り囲まれた内容物（すなわち、清浄活性材料または二以上の材料）を液体に導入するに違いないことである。

10

**【0234】**

有利な特性に基づいて同様に好適である、本発明の別の実施態様において、水溶性封入体は、より劣った水溶性か、または水不溶性でさえあるか、あるいは高められた温度の水に対してのみ可溶性である部分と、易水溶性または低温で水溶性である部分を含む。換言すれば、封入体は、全ての領域において同じ水に対する溶解度を有する一つの均質材料からなるばかりでなく、水に対する溶解度が異なった材料からもなる。これに関しては、一方の良好な溶解度の領域と、水に対してより劣った溶解度または乏しい溶解度を有するか、あるいは不溶性でさえある領域、または高められた温度でのみ、異なったpHでのみまたは変化した電解質濃度でのみ、水に対する溶解度が所望の値を達成する領域との間に区別がなされるべきである。このことは、調節可能な条件下、指示書にしたがって産物を使用する場合、封入体の特定領域は溶解する一方、他の領域はそのまま残ることを導く。したがって、孔または穴を与えられた封入体は、水および/または液体が通り抜け、洗浄活性成分、すすぎ活性成分または清浄活性成分を溶解し、封入体の外へそれらを流し出すことができるものを形成する。同様に、複数チェンバーポーチまたは互いに内部に配置された中空体（例、球：「タマネギシステム」）の形態の封入体システムも提供され得る。このように、洗浄活性成分、すすぎ活性成分または清浄活性成分の制御された放出を有するシステムが調製され得る。

20

**【0235】**

このようなシステムの処方について、本発明は限定されない。例えば、均質ポリマー材料が、ポリマー材料よりも水に対して迅速に溶解する組み込まれた配合物（例えば、塩の配合物）の小領域を含む、封入体が提供され得る。他方、異なった水に対する溶解度を有する二以上のポリマー材料も混合され得（ポリマーブレンド）、その結果、より早く溶解するポリマー材料は、所定の条件下、水または液体によって、より遅く溶解する材料よりも迅速に崩壊される。

30

**【0236】**

より劣った水溶性である封入体の領域または完全に水不溶性である領域あるいは高められた温度でのみ水溶性である領域が、易水溶性領域または低温にて水溶性である領域の材料に本質的に化学的に対応する材料製の領域であるが、より高い層厚みを有し、および/または同じポリマーの変化した重合度を有し、および/または同じポリマー構造の高い架橋度を有し、および/または高いアセタール化度を有し（PVALの場合、例えば、糖類、多糖類（デンプンなど）による）および/または水不溶性塩成分の内容物を有し、および/または水不溶性ポリマーの内容物を有することは、特に好適な本発明の実施態様に対応する。封入体が完全に溶解しない事実を考慮しても、本発明の清浄組成物部分は、食器洗浄機用洗剤の特定の液体中への放出に際して有利な特性を有するように調製され得る。

40

**【0237】**

水溶性殻材料は、好適には透明である。本発明の目的のために、透明は、光の可視スペクトル範囲内（410～800 nm）の透過率が20%を超える、好適には30%を超える、最も好適には40%を超えるおよび殊に50%を超えることを意味するものとして理解される。したがって、光の可視スペクトルの波長が20%を超える透過率を有することになり次第、本発明の範囲内で透明であると考えられ得る。

50

## 【0238】

透明な封入体または容器に包装される本発明の食器洗浄機用洗剤は、必須成分として安定剤を含み得る。本発明の目的のために、安定剤は、それらの水溶性の透明な封入体中の洗剤構成要素が光照射の結果として分解または不活性化するのを保護する材料である。酸化防止剤、UV吸収剤および蛍光染料は、特に適当であることが分かった。

## 【0239】

本発明の目的のために、特に適当な安定剤は、酸化防止剤である。光照射を原因とする処方物の所望されない変化およびそれ故のフリーラジカル分解を防止するために、処方物は、酸化防止剤を含み得る。ここで使用され得る酸化防止剤は、例えば、立体障害基により置換された、フェノール、ビスフェノールおよびチオビスフェノールである。さらなる例は、没食子酸プロピル、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)、*t*-ブチルヒドロキノン(TBHQ)、トコフェロールおよび没食子酸の長鎖(C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>)エステル(没食子酸ドデシルなど)である。他の物質のクラスは、芳香族アミン(好適には第二級芳香族アミンおよび置換*p*-フェニレンジアミン、三価リンを有するリン化合物(ホスフィン、ホスファイトおよびホスホナイトなど)、クエン酸およびクエン酸誘導体(クエン酸イソプロピルなど)、エンジオール基を含有する化合物、いわゆるレダクトン(アスコルビン酸およびその誘導体(アスコルビン酸パルミテートなど)など)、有機硫黄化合物(3,3'-チオジプロピオン酸とC<sub>1-18</sub>-アルカノール(特にC<sub>10-18</sub>-アルカノール)のエステルなど)、自己酸化触媒金属イオン(例えば、銅など)を錯化することができる金属イオン不活性化剤(ニトリロ三酢酸など)およびそれらの改変体および混和物である。酸化防止剤は、35重量%までの量、好適には25重量%までの量、特に好適には0.01~20重量%および特に0.03~20重量%で処方物中に存在し得る。

## 【0240】

好適に使用される安定剤のさらなるクラスは、UV吸収剤である。UV吸収剤は、処方物構成要素の光に対する耐性を改善することができる。それらは、紫外線を吸収し、吸収したエネルギーを長波長放射線(例、熱)の形態で再放出することができる有機物質(光保護フィルター)を意味するとして理解される。これらの所望の特性を有する化合物は、例えば、放射によらない不活性化の結果として有効になる、2位および/または4位に置換基を有するベンゾフェノン化合物およびベンゾフェノン誘導体である。さらにまた、適当であるものは、置換ベンゾトリアゾール(例えば、水溶性ベンゼンスルホン酸 3-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシ-5-(メチルプロピル)モノナトリウム塩(Cibafast(登録商標)H)など)、2位がシアノ基で置換されてもよい、3位がフェニルで置換されたアクリレート(桂皮酸誘導体)、サリチラート、有機Ni錯体および天然物質(ウンベリフェロンおよび内因性ウロカニン酸)である。ピフェニルおよび特にスチルベン誘導体が特に重要である;これらは、Tinosorb(登録商標)FDまたはTinosorb(登録商標)FR ex Cibaとして市販されている。UV-B-吸収剤の例は、3-ベンジリデンカンファーまたは3-ベンジリデンノルカンファーおよびそれらの誘導体(例、3-(4-メチルベンジリデン)カンファー);4-アミノ安息香酸誘導体(好適には、2-エチルヘキシル・4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-オクチル・4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートおよびアミル・4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート);桂皮酸エステル(好適には、2-エチルヘキシル・4-メトキシシンナマート、プロピル・4-メトキシシンナマート、イソアミル・4-メトキシシンナマート、2-エチルヘキシル・2-シアノ-3,3-フェニルシンナマート(オクトクリレン));サリチル酸エステル(好適には、2-エチルヘキシルサリチラート、4-イソプロピルベンジルサリチラート、ホモメンチル・サリチラート);ベンゾフェノン誘導体(好適には、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン);ベンザルマロン酸エステル(好適には、ジ-2-エチルヘキシル・4-メトキシベンズマロネート);トリアジン誘導体(例えば、2,4,6-トリアニリノ(*p*-カルボ-2'-エチル-1'-ヘキシルオキシ)-1,3,5-トリアジンおよびオクチルトリアゾンまたはジオクチルブタミドトリアゾン(Uvasorb(登録商標)HEB)など);プロパン-1,3-ジオン(例えば、1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)プロパン-1,

10

20

30

40

50

3-ジオンなど) ; ケトトリシクロ(5.2.1.0)デカン誘導体である。また、適当であるものは、2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、アルカノールアンモニウム塩およびグルクアンモニウム塩 ; ベンゾフェノンのスルホン酸誘導体 (好適には、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸およびその塩) ; 3-ベンジリデンカンファールのスルホン酸誘導体 (例えば、4-(2-オキシ-3-ボルニルデンメチル)ベンゼンスルホン酸および2-メチル-5-(2-オキシ-3-ボルニルデン)スルホン酸など) およびその塩である。

#### 【0241】

適当な典型的なUV-Aフィルターは、特に、ベンゾイルメタン誘導体 (例えば、1-(4'-tert-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン (Parsol 1789)、1-フェニル-3-(4'-イソプロピルフェニル)プロパン-1,3-ジオンなど)、およびエナミン化合物である。もちろん、UV-AフィルターおよびUV-Bフィルターは、混合物でも使用できる。該可溶性物質と同様に、不溶性光保護顔料 (すなわち、微細分散した (好適にはナノ化された) 金属酸化物または塩) もこの目的に適当である。適当な金属酸化物の例は、特に、酸化亜鉛および二酸化チタン、また、鉄酸化物、ジルコニウム酸化物、ケイ素酸化物、マンガン酸化物、アルミニウム酸化物およびセリウム酸化物、およびそれらの混合物である。使用され得る塩は、ケイ酸塩 (タルク)、硫酸バリウムまたはステアリン酸亜鉛である。酸化物および塩は、スキンケア乳剤およびスキン保護乳剤および装飾化粧用の顔料の形態で既に使用されている。ここで、粒子は、100 nm未満、好適には5 nmと50 nmの間および特に15 nmと30 nmの間の平均直径を有すべきである。楕円状または幾つかの他の様式で球状より逸脱する形状を有する粒子を使用することもできるが、それらは球状を有し得る。また、顔料は、表面処理 (すなわち、親水性化または疎水性化) がなされ得る。典型例は、コートされた二酸化チタン (例えば、二酸化チタン T 805 (Degussa) またはEusolex(登録商標) T2000 (Merck) など) である。ここで、適当な疎水性コーティング剤は、主としてケイ素であり、および、特に好適には、トリアルコキシオクチルシランまたはシメチコンである。マイクロ化酸化亜鉛を使用することが好適である。

10

20

#### 【0242】

UV吸収剤は、食器洗浄機用洗剤中に5重量%までの量、好適には3重量%までの量、特に好適には0.01~2.0重量%および特に0.03~1重量%で存在し得る。

30

#### 【0243】

好適に使用され得る安定剤のさらなるクラスは、蛍光染料である。これらとしては、4,4'-ジアミノ-2,2'-スチルベンニスルホン酸 (フラボン酸)、4,4'-ジスチリルビフェニル、メチルウンベリフェロン、クマリン、ジヒドロキノリノン、1,3-ジアリールピラゾリン、ナフタルイミド、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソキサゾールおよびベンズイミダゾール系、およびヘテロ環で置換されたピレン誘導体が挙げられる。これに関して特に重要なものは、ジアミノスチルベン誘導体のスルホン酸塩、およびUS5,082,578に開示されるポリマーの蛍光物質である。

#### 【0244】

蛍光物質は、処方物中に5重量%までの量、好適には1重量%までの量、特に好適には0.01~0.5重量%および特に0.03~0.1重量%で存在し得る。

40

#### 【0245】

好適な実施態様において、上記安定剤は、任意の所望の混合物で使用される。安定剤は、40重量%までの量、好適には30重量%までの量、特に好適には0.01~20重量%、特に0.02~5重量%で使用される。

#### 【0246】

好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、それらが処方される方法から独立して、漂白剤、漂白活性剤、ポリマー、ビルダー、界面活性剤、酵素、電解質、pH調節剤、香料、香料担体、染料、ヒドロトロピー剤、抑泡剤、抗菌活性成分、殺菌剤、殺真菌剤、腐食防止剤、非水性溶媒の群からの少なくとも一つの洗浄活性または清浄活性物

50

質を含む。これらの物質は、より詳細に以下に記載される。

【0247】

[ビルダー]

本発明によれば、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤に通例使用される全てのビルダー（特には、ケイ酸塩、炭酸塩、有機コビルダー、および、リン酸塩）が、洗浄および清浄洗剤およびクリーナーに混和され得る。

【0248】

適当な結晶性の層状のケイ酸ナトリウムは、一般式  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （式中、Mはナトリウムまたは水素、xは、1.9~4の数値およびyは、0~20の数値であり、および、xについて好適な値は、2、3または4である）を有する。好適な所定の式で示される結晶性フィロケイ酸塩は、式中、Mがナトリウムであり、および、xが2または3の値と推定されるものである。特に、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が好適である。

【0249】

遅延した溶解および二次的な洗浄特性を有する、1:2~1:3.3、好適には1:2~1:2.8および特には1:2~1:2.6の $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 係数を有するアモルファスケイ酸ナトリウムを使用することもできる。従来のアモルファスケイ酸ナトリウムに比べての溶解遅延は、種々の方法で、例えば、表面処理、配合、コンパクション/圧縮によって、または、過乾燥によって、導入され得る。本発明の範囲内で、用語「アモルファス」はまた、「X線アモルファス」をも意味するとして理解される。このことは、X線回折実験において、該ケイ酸塩が、結晶性物質に典型的である鋭敏なX線反射を与えず、最良でも、幾つかの回折角度単位の幅を有する、散乱した放射X線の1以上の最大値を与えることを意味する。しかしながら、電子回折実験において、ケイ酸塩粒子が不十分に規定された回折最大値または鋭敏な回折最大値を与える場合でも、特に良好なビルダー特性が結果として生じ得る可能性は非常にある。このことは、産物が寸法10 nm~数百nm（最大50 nmまでの値および特には最大20 nmまでの値が好適である）の微細結晶域を有する効果と解釈されるべきである。圧縮化/コンパクト化アモルファスケイ酸塩、コンパウンド化アモルファスケイ酸塩および過乾燥X線アモルファスケイ酸塩が特に好適である。

【0250】

組成物中に存在し得る炭酸塩は、炭酸のモノアルカリ金属塩か、または炭酸のジアルカリ金属塩のどちらか、あるいはセスキ炭酸塩である。好適なアルカリ金属イオンは、ナトリウムイオンおよび/またはカリウムイオンである。一実施態様において、炭酸塩および/または重炭酸塩中に、少なくとも部分的に、別々にまたは続いて、さらなる成分として混合することが好適である。また、例えば、炭酸塩、ケイ酸塩および必要に応じてさらなる補助剤（例えば、アニオン性界面活性剤または他の（特には有機の）ビルダー物質など）の配合物は、完成組成物中に別々の成分として存在し得る。

【0251】

もちろん、このような使用が環境保護の理由から避けられるべきではない場合には、ビルダー物質として一般に公知のリン酸塩を使用することができる。非常に多くの市販されるリン酸塩の中では、リン酸アルカリ金属、特に好適には三リン酸五ナトリウムまたは三リン酸五カリウム（トリポリリン酸ナトリウムまたはトリポリリン酸カリウム）が洗剤およびクリーナー産業において非常に重要である。

【0252】

リン酸アルカリ金属は、種々のリン酸のアルカリ金属（特にナトリウムおよびカリウム）塩の総称である。このうち、メタリン酸  $(\text{HPO}_3)_n$  およびオルトリン酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  は、高分子量の代表的リン酸に加えて、区別され得る。リン酸塩は、多くの利点を兼ね備える：それらはアルカリ担体として作用し、機械構成部品上の石灰かすのフィルムまたは製品上の石灰かすの堆積物を防止し、さらに清浄性能に寄与する。

【0253】

適当なリン酸塩は、リン酸二水素ナトリウム（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ）、リン酸水素二ナトリウム（第二リン酸ナトリウム、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ）、リン酸三ナトリウム（第三リン酸ナトリウム、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ）

、ニリン酸四ナトリウム(ピロリン酸ナトリウム、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ または $\text{KH}_2\text{PO}_4$ の縮合により形成される高分子量のリン酸ナトリウムおよびリン酸カリウムである。この中で、環状の代表的リン酸、メタリン酸ナトリウムまたはメタリン酸カリウムと、鎖様タイプのリン酸、ポリリン酸ナトリウムまたはポリリン酸カリウムとの間、および、三リン酸五ナトリウム( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (トリポリリン酸ナトリウム))との間にも区別がなされ得る。

【0254】

特定されたリン酸ナトリウムに加えて、対応するカリウム塩またはこれらの両方の混合物が使用され得る；また、本発明によれば、トリポリリン酸ナトリウムとトリポリリン酸ナトリウムカリウムの混合物、またはトリポリリン酸カリウムとトリポリリン酸ナトリウムカリウムの混合物、またはトリポリリン酸ナトリウムとトリポリリン酸カリウムとトリポリリン酸ナトリウムカリウムの混合物も使用することができる。

10

【0255】

本発明の目的に好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムを含まない。

【0256】

好適な水溶性ビルダーは、例えば、クエン酸三カリウムおよびカリウム水ガラスである。

【0257】

好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、20~60重量%の一以上の水溶性ビルダー、好適にはクエン酸塩および/またはリン酸塩、好適にはリン酸アルカリ金属塩、特に好適には三リン酸五ナトリウムおよび三リン酸五カリウム(トリポリリン酸ナトリウムおよびトリポリリン酸カリウム)を含む。

20

【0258】

本発明の好適な実施態様において、組成物中の水溶性ビルダーの含量は、比較的狭い範囲内である。これに関して、好適には、水溶性ビルダーを、いずれの場合にも総組成物に基づいて、22.5~55重量%、好適には25~50重量%および特には27.5~45重量%の量で含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤が挙げられる。

【0259】

本発明の組成物は、特に有利には、縮合リン酸塩を水軟化物質として含み得る。これらの物質は、オルトリン酸(リン酸)の酸性塩から縮合によって誘導され得、それらの調製物に起因して溶解または高温リン酸塩とも呼ばれる、リン酸塩の群を形成する。縮合リン酸塩は、メタリン酸塩 $[\text{M}^I_n(\text{PO}_3)_n]$ およびポリリン酸塩( $\text{M}^I_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ または $\text{M}^I_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ )に分けられ得る。

30

【0260】

用語「メタリン酸塩」は、本来、 $\text{M}_n[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$ ( $\text{M}$  = 一価の金属)の組成を有する縮合リン酸塩についての一般名であるが、今日では、大抵、環状シクロ(ポリ)ホスフェートアニオンを有する塩に限定されている。 $n = 3, 4, 5, 6$ などの場合、名称は、トリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサメタリン酸塩等である。イソポリアニオンの体系的な命名法によれば、 $n = 3$ であるアニオンは、例えば、シクロトリリン酸塩と称される。

【0261】

メタリン酸塩は、620 を超える温度にて $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ を溶解することによって(ここで、いわゆるマッドレル塩も中間体として形成される)、グレーアム塩(不正確にはヘキサメタリン酸ナトリウムと称される)に付随する物質として得られる。この塩およびクロール塩は、今日では、大抵、メタリン酸塩に含められない直鎖ポリリン酸塩であるが、同様に、本発明の目的のために、水軟化物質として有利に使用され得る。

40

【0262】

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ から200-300 にて得られ得る、結晶性の水不溶性のマッドレル塩、 $(\text{NaPO}_3)_x$ (式中、 $x$ は $> 1000$ )は、約600 にて環状メタリン酸塩 $[\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3]$ (これは620 にて融解する)に変換する。急冷したガラス様溶融物は、反応条件に依存して、水溶性のグレーアム塩 $(\text{NaPO}_3)_{40-50}$ か、 $(\text{NaPO}_3)_{15-20}$ の組成のガラス様縮合リン酸塩(これはカルゴンとし

50

て公知である)である。両組成物について、誤った名称ヘキサメタリン酸塩が今でも使用されている。いわゆるクロール塩( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub>(式中、nは5000)は、同様に、マッドレル塩の600の熱溶融物から、これを約500にて短時間放置した場合に生じる。それは、高ポリマーの水溶性繊維を形成する。

【0263】

「ヘキサメタリン酸塩」Budite(登録商標)H6およびH8(Budenheim製)は、上記に特定した縮合リン酸塩のクラスからの特に好適な水軟化物質であることが分かった。

【0264】

本出願の範囲内で特に好適なものは、酸性化剤、キレート錯化剤またはフィルム阻害ポリマーの群からの一以上の物質をさらに含む食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤である。

【0265】

可能性のある酸性化剤は、これらが他の成分に適合する場合、無機酸か、または有機酸のどちらかである。消費者の保護および取扱い安全性の理由から、固体のモノ-、オリゴ-およびポリカルボン酸が特に使用され得る。この群から、同様に、好適には、クエン酸、酒石酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、シュウ酸、およびポリアクリル酸が挙げられる。これらの酸の無水物も酸性化剤として使用され得る。無水マレイン酸および無水コハク酸が特に市販されている。同様に、有機スルホン酸(アミドスルホン酸など)が使用され得る。市販されており、同様に本発明の目的のために好適に酸性化剤として使用され得る組成物は、Sokalan(登録商標)DCS(BASFの商標)、コハク酸(最大31重量%)とグルタル酸(最大50重量%)とアジピン酸(最大33重量%)の混合物である。

【0266】

さらなる可能性のある成分群は、キレート錯化剤である。キレート錯化剤は、金属イオンと共に環状化合物を形成する物質である。ここで、シングル配位子は、中心原子上の一より多くの配位部位を占める。すなわち、少なくとも「二配座」である。したがって、この場合、引き延ばされた化合物は、イオンを介する錯体形成によって、通常、接近して環を与える。結合する配位子数は、中心イオンの配位数に依存する。

【0267】

通例であり、本発明の目的のために好適なキレート錯化剤は、例えば、ポリオキシカルボン酸、ポリアミン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)およびニトリロ三酢酸(NTA)である。配位子として作用し得る、および適当な金属原子と反応して通常キレート錯体を形成する、錯体形成ポリマー(すなわち、主鎖自身中にか、またはこれに対して横方向の鎖中のどちらかに官能基を持つポリマー)も本発明にしたがって使用され得る。得られる金属錯体のポリマー結合配位子は、単に一つの高分子、あるいは異なったポリマー鎖に属するものから由来し得る。後者は、錯体形成ポリマーが共有結合を介して予め架橋されていない場合、材料の架橋を導く。

【0268】

通例の錯体形成ポリマーの錯化基(配位子)は、イミノ二酢酸基、ヒドロキシキノリン基、チオ尿素基、グアニジン基、ジチオカーバメート基、ヒドロキサム酸基、アミドキシム基、アミノリン酸、(シクロ)ポリアミノ基、メルカプト基、1,3-ジカルボニル基およびクラウンエーテル基であり、これらの幾つかは、異なった金属のイオンに対して非常に特別の活性を有する。商業的に重要でもある多くの錯体形成ポリマーのベースポリマーは、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジンおよびポリエチレンイミンである。天然ポリマー(セルロース、デンプンまたはキチンなど)も錯体形成ポリマーである。さらに、これらは、ポリマー類似改変の結果として、さらなる配位子機能性が与えられ得る。

【0269】

本発明の目的のために、特に好適には、以下の群

(i) カルボキシル基および必要に応じて存在する水酸基の合計が少なくとも5であるポリ

10

20

30

40

50

カルボン酸、

- (ii) 窒素含有モノまたはポリカルボン酸、
- (iii) ジェミナル二ホスホン酸、
- (iv) アミノホスホン酸、
- (v) ホスホノポリカルボン酸、
- (vi) シクロデキストリン

からの一以上のキレート錯化剤を、いずれの場合にも食器洗浄機組成物の重量に基づいて、0.1重量%を超える量、好適には0.5重量%を超える量、特に好適には1重量%を超える量および特に2.5重量%を超える量で含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤が挙げられる。

#### 【0270】

本発明の目的のために、従来技術の全ての錯化剤を使用することができる。これらは異なった化学物質群に属し得る。以下のものを個別にまたは互いの混合物で使用することが好適である：

- a) カルボキシル基および必要に応じて存在する水酸基の合計が少なくとも5であるポリカルボン酸（グルコン酸など）、
- b) 窒素含有モノまたはポリカルボン酸（エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリド二酢酸-3-プロピオン酸、イソセリン二酢酸、N,N-ジ(-ヒドロキシエチル)グリシン、N-(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)グリシン、N-(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)アスパラギン酸またはニトリロ三酢酸(NTA)など）、
- c) ジェミナル二ホスホン酸（1-ヒドロキシエタン-1,1-二ホスホン酸(HEDP)など）、8個までの炭素原子を有するその高級同族体、およびそれらのヒドロキシ基またはアミノ基含有誘導体、ならびに、1-アミノエタン-1,1-二ホスホン酸、8個までの炭素原子を有するその高級同族体、およびそれらのヒドロキシ基またはアミノ基含有誘導体、
- d) アミノホスホン酸（エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)またはニトリロトリ(メチレンホスホン酸)など）、
- e) ホスホノポリカルボン酸（2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸など）、および
- f) シクロデキストリン。

#### 【0271】

本特許出願の目的のために、ポリカルボン酸a)は、分子中に存在するカルボキシル基および水酸基の合計が少なくとも5である、カルボン酸（モノカルボン酸を含む）を意味するとして理解される。窒素含有ポリカルボン酸の群からの錯化剤（特にEDTA）が好適である。本発明にしたがって要求される処理溶液のアルカリpH値にて、これらの錯化剤は、少なくとも部分的にアニオンの形態である。それらが酸の形態か、あるいは塩の形態で導入されるかどうかは重要でない。塩を使用する場合、アルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアルキルアンモニウム塩（特にナトリウム塩）が好適である。

#### 【0272】

同様に、フィルム阻害ポリマーは、本発明の組成物中に存在し得る。化学的に異なった構造を有し得るこれらの物質は、例えば、1000ダルトンと20000ダルトンの間のモル質量を有する低分子量ポリアクリレートの群を起源とする。好適には、15000ダルトン未満のモル質量を有するポリマーが挙げられる。

#### 【0273】

フィルム阻害ポリマーは、コビルダー特性も有し得る。本発明の食器洗浄機用洗剤に使用され得る有機コビルダーは、特に、ポリカルボキシレート/ポリカルボン酸、ポリカルボキシレートポリマー、アスパラギン酸、ポリアセタール、デキストリン、さらなる有機コビルダー（以下を参照のこと）およびホスホネートである。これらの物質のクラスは、以下に記載される。

#### 【0274】

使用され得る有機ビルダー物質は、例えば、ナトリウム塩の形態で使用可能なポリカル

10

20

30

40

50

ボン酸である。用語ポリカルボン酸は、1より多くの酸官能基を持つカルボン酸を意味する。これらの例は、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、糖酸、アミノカルボン酸、ニトリロ三酢酸(NTA)(このような使用が環境保護の理由で反対すべきでない場合)、およびそれらの混合物である。好適な塩は、ポリカルボン酸(クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、糖酸およびそれらの混合物など)の塩である。

【0275】

酸自体も使用され得る。それらのビルダー作用に加えて、酸は、典型的に、酸性化成分の特性も有し、したがって、洗剤またはクリーナーのより低いおよびより穏やかなpHを確立するのにも役立つ。これに関しては、クエン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコン酸およびそれらの任意の混合物に特に言及がなされる。

10

【0276】

また、ビルダーまたはフィルム阻害剤として適当なものは、ポリカルボキシレートポリマーである；これらは、例えば、ポリアクリル酸のアルカリ金属塩またはポリメタクリル酸のアルカリ金属塩(例えば、500~70000 g/molの相対分子量を有するもの)である。

【0277】

本明細書の目的のために、ポリカルボキシレートポリマーに与えられるモル質量は、UV検出器を使用するゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて基本的に決定される、それぞれの酸形態の重量平均モル質量 $M_w$ である。測定は、調査下のポリマーに対する構造類似性のために現実的な分子量の値を与える、外部標準ポリアクリル酸に対してなされる。これらの数値は、ポリスチレンスルホン酸を標準として使用して得られる分子量の値から相対的に異なる。ポリスチレンスルホン酸に対して測定したモル質量は、通常、本明細書中に与えられるモル質量よりも相対的に高い。

20

【0278】

本発明の範囲内の洗剤に使用され得る有機コビルダーは、特に、ポリカルボキシレート/ポリカルボン酸、ポリカルボキシレートポリマー、アスパラギン酸、ポリアセタール、デキストリン、さらなる有機コビルダー(以下を参照のこと)、およびホスホネートである。これらの物質のクラスは、以下に記載される。

【0279】

使用され得る有機ビルダー物質は、例えば、ナトリウム塩の形態で使用可能なポリカルボン酸である。用語ポリカルボン酸は、1より多くの酸官能基を持つカルボン酸を意味する。これらの例は、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、糖酸、アミノカルボン酸、ニトリロ三酢酸(NTA)(このような使用が環境保護の理由で反対すべきでない場合)、およびそれらの混合物である。好適な塩は、ポリカルボン酸(クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、メチルグリシン二酢酸、糖酸およびそれらの混合物など)の塩である。

30

【0280】

酸自体も使用され得る。それらのビルダー作用に加えて、酸は、典型的に、酸性化成分の特性も有し、したがって、洗剤またはクリーナーのより低いおよびより穏やかなpHを確立するのにも役立つ。これに関しては、クエン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコン酸およびそれらの任意の混合物に特に言及がなされる。

40

【0281】

また、ビルダーとして適当なものは、ポリカルボキシレートポリマーである；これらは、例えば、ポリアクリル酸のまたはポリメタクリル酸のアルカリ金属塩(例えば、500~70000 g/molの相対分子量を有するもの)である。

【0282】

本明細書の範囲内で、カルボキシレートポリマーに与えられるモル質量は、UV検出器を使用するゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて基本的に決定される、それぞれの酸の重量平均モル質量 $M_w$ である。測定は、調査下のポリマーに対する構造類似性のために現実的な分子量の値を与える、外部標準ポリアクリル酸に対してなされる。これらの数値は

50

、ポリスチレンスルホン酸を標準として使用して得られる分子量の値から相当に異なる。ポリスチレンスルホン酸に対して測定したモル質量は、通常、本明細書中に与えられるモル質量よりも相当に高い。

【0283】

適当なポリマーは、特に、ポリアクリレートである。これは、好適には1000~20000 g/molの分子量を有する。それらの優れた溶解度のために、この群において好適には、同様に、1000~10000 g/mol (特に好適には1200~4000 g/mol)のモル質量を有する短鎖ポリアクリレートが挙げられ得る。

【0284】

本発明の組成物において、特に好適には、ポリアクリレートか、または、不飽和カルボン酸と、スルホン酸基含有モノマーと、必要に応じてさらなるイオン性または非イオン性モノマーとのコポリマーのどちらかを使用することが挙げられる。スルホン酸基含有コポリマーは以下に詳細に記載される。

【0285】

しかしながら、従来の洗剤、すすぎ助剤および塩置換機能を組み合わせた、いわゆる「三位一体」の産物である本発明の産物を提供することもできる。これに関して、好適には、0.1~70重量%の

i) 不飽和カルボン酸と、

ii) スルホン酸基含有モノマーと、

iii) 必要に応じてさらなるイオン性または非イオン性モノマーとのコポリマーをさらに含む、本発明の食器洗浄機用洗剤が挙げられる。

【0286】

これらのコポリマーは、従来の組成物ですすぎがされた食器の部分よりも、後の洗浄操作において著しくきれいになる、このような組成物で処理された食器の部分を導く。

【0287】

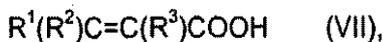
さらなる肯定的な効果は、該洗剤で処理された食器の部分の乾燥時間の短縮である。すなわち、消費者は、洗浄プログラムが完了した後に、より早く機械から食器を取り出して、それらを再使用することができる。

【0288】

本発明の目的のために、式VII

【0289】

【化19】



【0290】

〔式中、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに独立して、-H、 $-CH_3$ 、2~12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖の飽和アルキル基、2~12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖のモノまたはポリ不飽和アルケニル基、 $-NH_2$ 、 $-OH$ または $-COOH$ で置換された上記定義のアルキルまたはアルケニル基、あるいは $-COOH$ または $-COOR^4$  (式中、 $R^4$ は、1~12個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の直鎖のまたは分岐鎖の炭化水素基である)である〕

で示される不飽和カルボン酸がモノマーとして好適である。

【0291】

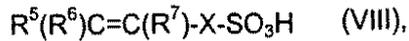
式VIIで表され得る不飽和カルボン酸の中で、特に好適には、アクリル酸 ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ )、メタクリル酸 ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ )および/またはマレイン酸 ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ )が挙げられる。

【0292】

スルホン酸基含有モノマーの場合、好適には、式VIII

【0293】

## 【化20】



## 【0294】

〔式中、 $R^5 \sim R^7$ は、互いに独立して、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、2~12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖の飽和アルキル基、2~12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖のモノまたはポリ不飽和アルケニル基、 $-NH_2$ 、 $-OH$ または $-COOH$ で置換された上記定義のアルキルまたはアルケニル基、あるいは $-COOH$ または $-COOR^4$ （式中、 $R^4$ は、1~12個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の直鎖のまたは分岐鎖の炭化水素基である）、および $X$ は、必要に応じて存在する、 $-(CH_2)_n-$ （式中、 $n = 0 \sim 4$ ）、 $-COO-(CH_2)_k-$ （式中、 $k = 1 \sim 6$ ）、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ および $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ から選ばれるスペーサー基である〕

10

## 【0295】

これらのモノマーの中で、好適には、式VIIIa、VIIIbおよび/またはVIIIc

## 【0296】

## 【化21】



20

## 【0297】

〔式中、 $R^6$ および $R^7$ は、互いに独立して、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ から選ばれ、および $X$ は、必要に応じて存在する、 $-(CH_2)_n-$ （式中、 $n = 0 \sim 4$ ）、 $-COO-(CH_2)_k-$ （式中、 $k = 1 \sim 6$ ）、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ および $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ から選ばれるスペーサー基である〕

で示されるものが挙げられる。

## 【0298】

ここで、特に好適な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(式IIa中、 $X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)-$ )、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸(式VIIIa中、 $X = -C(O)NH-C(CH_3)_2-$ )、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(式VIIIa中、 $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ )、2-メタクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(式VIIIb中、 $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ )、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(式VIIIb中、 $X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ )、アリルスルホン酸(式VIIIa中、 $X = CH_2$ )、メタリルスルホン酸(式IIb中、 $X = CH_2$ )、アリルオキシベンゼンスルホン酸(式VIIIa中、 $X = -CH_2-O-C_6H_4-$ )、メタリルオキシベンゼンスルホン酸(式VIIIb中、 $X = -CH_2-O-C_6H_4-$ )、2-ヒドロキシ-3-(2-プロベニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸(式VIIIb中、 $X = CH_2$ )、スチレンスルホン酸(式VIIIa中、 $X = C_6H_4$ )、ビニルスルホン酸(式VIIIa中、 $X$ は存在しない)、3-スルホプロピルアクリレート(式VIIIa中、 $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ )、3-スルホプロピルメタクリレート(式VIIIb中、 $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ )、スルホメタクリルアミド(式VIIIb中、 $X = -C(O)NH-$ )、スルホメチルメタクリルアミド(式VIIIb中、 $X = -C(O)NH-CH_2-$ )および該酸の水溶性塩である。

30

40

## 【0299】

適当なさらなるイオン性または非イオン性モノマーは、特に、エチレン性不飽和化合物である。本発明にしたがって使用されるポリマー中の群iii)のモノマーの好適な含量は、ポリマーに基づいて、20重量%未満である。特に好適に使用されるポリマーは、群i)およびii)のモノマーのみからなる。

## 【0300】

要約すれば、

i) 式VII

## 【0301】

50

## 【化22】



## 【0302】

〔式中、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに独立して、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、2～12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖の飽和アルキル基、2～12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖のモノまたはポリ不飽和アルケニル基、 $-NH_2$ 、 $-OH$ または $-COOH$ で置換された上記定義のアルキルまたはアルケニル基、あるいは $-COOH$ または $-COOR^4$ （式中、 $R^4$ は、1～12個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の直鎖のまたは分岐鎖の炭化水素基である）である〕

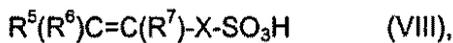
で示される不飽和カルボン酸と、

## 【0303】

ii) 式VIII

## 【0304】

## 【化23】



## 【0305】

〔式中、 $R^5 \sim R^7$ は、互いに独立して、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、2～12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖の飽和アルキル基、2～12個の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐鎖のモノまたはポリ不飽和アルケニル基、 $-NH_2$ 、 $-OH$ または $-COOH$ で置換された上記定義のアルキルまたはアルケニル基、あるいは $-COOH$ または $-COOR^4$ （式中、 $R^4$ は、1～12個の炭素原子を有する飽和のまたは不飽和の直鎖のまたは分岐鎖の炭化水素基である）、および $X$ は、必要に応じて存在する、 $-(CH_2)_n-$ （式中、 $n = 0 \sim 4$ ）、 $-COO-(CH_2)_k-$ （式中、 $k = 1 \sim 6$ ）、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ および $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ から選ばれるスペーサー基である〕

で示されるスルホン酸基含有モノマーと、

## 【0306】

iii) 必要に応じてさらなるイオン性または非イオノゲン性モノマーとのコポリマーが特に好適である。

## 【0307】

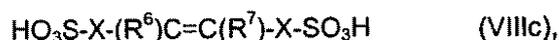
特に好適なコポリマーは、

i) アクリル酸、メタクリル酸および/またはマレイン酸からなる群からの一以上の不飽和カルボン酸と、

ii) 式VIIIa、VIIIbおよび/またはVIIIc:

## 【0308】

## 【化24】



## 【0309】

〔式中、 $R^6$ および $R^7$ は、互いに独立して、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ から選ばれ、および $X$ は、必要に応じて存在する、 $-(CH_2)_n-$ （式中、 $n = 0 \sim 4$ ）、 $-COO-(CH_2)_k-$ （式中、 $k = 1 \sim 6$ ）、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ および $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ から選ばれるスペーサー基である〕

で示される一以上のスルホン酸基含有モノマーと、

iii) 必要に応じてさらにイオン性または非イオノゲン性のモノマーとからなる。

10

20

30

40

50

## 【0310】

産物中に存在するコポリマーは、群i)およびii)、ならびに必要なに応じてiii)からのモノマーを種々の量で含み得る。ここで、全ての群i)からの代表的モノマーは、全ての群ii)からの代表的モノマーおよび全ての群iii)からの代表的モノマーと組み合わせ得る。特に好適なポリマーは、以下に記載される特定構造単位を有する。

## 【0311】

したがって、例えば、好適には、式IX

## 【0312】

## 【化25】



10

## 【0313】

〔式中、mおよびpは、いずれの場合にも、1と2000の間の整数の自然数、およびYは、置換または非置換の、脂肪族の、芳香族のまたはアリール脂肪族の、1~24個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれるスペーサー基であり、ここで、Yが-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中、n = 0~4)、-O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-、-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-であるスペーサー基が好適である〕

で示される構造単位を含有する一以上のコポリマーを含むことで特徴付けられる、本発明の産物が挙げられる。

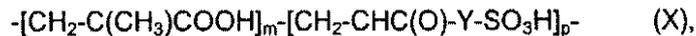
## 【0314】

これらのポリマーは、アクリル酸とスルホン酸基含有アクリル酸誘導体の共重合によって調製される。スルホン酸基含有アクリル酸誘導体とメタクリル酸の共重合は、同様に、本発明の産物に好適に使用される別のポリマーを導く。これは、該産物が、式X

20

## 【0315】

## 【化26】



## 【0316】

〔式中、mおよびpは、いずれの場合にも、1と2000の間の整数の自然数、およびYは、置換または非置換の、脂肪族の、芳香族のまたはアリール脂肪族の、1~24個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれるスペーサー基であり、ここで、Yが-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中、n = 0~4)、-O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-、-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-であるスペーサー基が好適である〕

30

で示される構造単位を含有する一以上のコポリマーを含むことで特徴付けられる。

## 【0317】

また、完全に同様に、アクリル酸および/またはメタクリル酸は、スルホン酸基含有メタクリル酸誘導体とも共重合され得る。その結果として、分子中の構造単位が変化する。例えば、式XI

## 【0318】

## 【化27】



40

## 【0319】

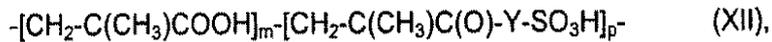
〔式中、mおよびpは、いずれの場合にも、1と2000の間の整数の自然数、およびYは、置換または非置換の脂肪族、芳香族またはアリール脂肪族の、1~24個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれるスペーサー基であり、ここで、Yが-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中、n = 0~4)、-O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-、-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-であるスペーサー基が好適である〕

で示される構造単位を含有する一以上のコポリマーを含む本発明の産物は、同様に、本発明の好適な実施態様であり、同様に、好適には、式XII

## 【0320】

50

## 【化28】



## 【0321】

〔式中、mおよびpは、いずれの場合にも、1と2000の間の整数の自然数、およびYは、置換または非置換の、脂肪族の、芳香族のまたはアリール脂肪族の、1~24個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれるスペーサー基であり、ここで、Yが-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中、n = 0~4)、-O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-、-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-であるスペーサー基が好適である〕

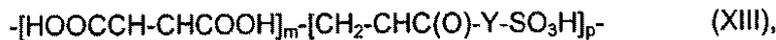
で示される構造単位を含有する一以上のコポリマーを含むことで特徴付けられる産物が挙げられる。 10

## 【0322】

アクリル酸および/またはメタクリル酸の代わりに、またはそれに加えて、群i)からの特に好適なモノマーとしてマレイン酸を使用することもできる。このことは、式XIII

## 【0323】

## 【化29】



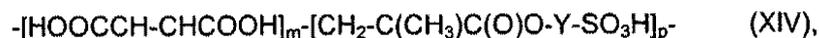
## 【0324】

〔式中、mおよびpは、いずれの場合にも、1と2000の間の整数の自然数、およびYは、置換または非置換の、脂肪族の、芳香族のまたはアリール脂肪族の、1~24個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれるスペーサー基であり、ここで、Yが-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中、n = 0~4)、-O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-、-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-であるスペーサー基が好適である〕 20

で示される構造単位を含有する一以上のコポリマーを含むことで特徴付けられる本発明に好適な産物を与え、および、式XIV

## 【0325】

## 【化30】



30

## 【0326】

〔式中、mおよびpは、いずれの場合にも、1と2000の間の整数の自然数、およびYは、置換または非置換の、脂肪族の、芳香族のまたはアリール脂肪族の、1~24個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれるスペーサー基であり、ここで、Yが-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中、n = 0~4)、-O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-、-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-であるスペーサー基が好適である〕

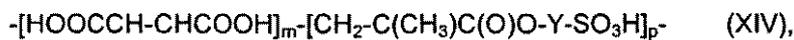
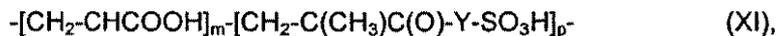
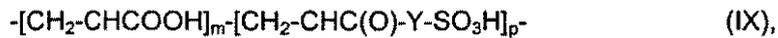
で示される構造単位を含有する一以上のコポリマーを含むことで特徴付けられる産物を与える。

## 【0327】

要約すれば、本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、成分b)として、式IXおよび/またはXおよび/またはXIおよび/またはXIIおよび/またはXIIIおよび/またはXIV 40

## 【0328】

## 【化31】



## 【0329】

〔式中、 $m$ および $p$ は、いずれの場合にも、1と2000の間の整数の自然数、および $Y$ は、置換または非置換の、脂肪族の、芳香族のまたはアリアル脂肪族の、1~24個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれるスペーサー基であり、ここで、 $Y$ が $-O-(\text{CH}_2)_n-$  (式中、 $n = 0 \sim 4$ )、 $-O-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ または $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ であるスペーサー基が好適である〕

で示される構造単位を含有する一以上のコポリマーを含むことが好適である。

## 【0330】

ポリマーにおいて、全てのまたは幾つかのスルホン酸基は、中和された形態で存在し得る。すなわち、幾つかのまたは全てのスルホン酸基中のスルホン酸基の酸性水素原子は、金属イオン(好適にはアルカリ金属イオンおよび特にはナトリウムイオン)で置換され得る。コポリマー中のスルホン酸基が部分的にまたは完全に中和された形態であることで特徴付けられる対応する産物は、本発明にしたがって好適である。

## 【0331】

本発明の産物に使用されるコポリマーのモノマー配分は、群i)およびii)からのモノマーのみを含むコポリマーの場合、いずれの場合にもポリマーに基づいて、好適にはいずれの場合にもi)またはii)が5~95重量%、特に好適には群i)からのモノマーが50~90重量%、群ii)からのモノマーが10~50重量%である。

## 【0332】

ターポリマーの場合、特に好適には、20~85重量%の群i)からのモノマーと、10~60重量%の群ii)からのモノマーと、5~30重量%の群iii)からのモノマーを含むものが挙げられる。

## 【0333】

本発明の産物に使用されるポリマーのモル質量は、所望の意図された使用にポリマー特性を適合させるために変動され得る。好適な食器洗浄機用洗剤は、コポリマーが、 $2000 \sim 200000 \text{ gmol}^{-1}$ 、好適には $4000 \sim 25000 \text{ gmol}^{-1}$ および特には $5000 \sim 15000 \text{ gmol}^{-1}$ のモル質量を有することで特徴付けられる。

## 【0334】

本発明の産物中の一以上のコポリマーの含量は、意図された使用および所望の産物性能に依存して変動され得る。本発明の好適な食器洗浄機用洗剤は、コポリマーまたは複数のコポリマーが0.25~50重量%、好適には0.5~35重量%、特に好適には0.75~20重量%および特には1~15重量%の量で存在することで特徴付けられる。

## 【0335】

既に上記したように、本発明の組成物において、特に好適には、ポリアクリレートも、上記不飽和カルボン酸コポリマーも、スルホン酸基含有モノマーも、必要に応じてさらなるイオン性または非イオン性モノマーも使用することが挙げられる。ポリアクリレートは、上記に詳細に記載されている。上記スルホン酸基含有コポリマーと低モル質量(例えば、1000ダルトンと4000ダルトンの間の範囲)のポリアクリレートの組合せが特に好適である。このようなポリアクリレートは、Sokalan(登録商標) PA15およびSokalan(登録商標) PA25 (BASF)の商品名のもと、市販されている。

## 【0336】

10

20

30

40

50

また、適当なものは、ポリカルボキシレートコポリマー（特には、アクリル酸とメタクリル酸のコポリマー、および、アクリル酸またはメタクリル酸とマレイン酸のコポリマー）である。特に適当であることが見出されたコポリマーは、50～90重量%のアクリル酸と50～10重量%のマレイン酸を含有する、アクリル酸とマレイン酸のコポリマーである。遊離酸に基づくそれらの相対分子量は、一般に2000～100000 g/mol、好適には20000～90000 g/molおよび特には30000～80000 g/molである。

【0337】

ポリカルボキシレート（コ）ポリマーは、粉末か、または水溶液のどちらかとして使用され得る。組成物中のポリカルボキシレート（コ）ポリマーの含量は、好適には0.5～20重量%、特には3～10重量%である。

10

【0338】

水に対する溶解度を改善するため、ポリマーは、アリルスルホン酸（例えば、アリルオキシベンゼンスルホン酸およびメタリルスルホン酸など）をモノマーとして含有し得る。

【0339】

また、2つより多くの異なったモノマー単位を含む生分解性ポリマー、例えば、モノマーとして、アクリル酸のおよびマレイン酸の塩、およびビニルアルコールまたはビニルアルコール誘導体も含むポリマー、または、モノマーとして、アクリル酸のおよび2-アルキルアリルスルホン酸の塩、および糖誘導体を含むポリマーが特に好適である。

【0340】

さらなる好適なコポリマーは、モノマーとして、好適には、アクロレインおよびアクリル酸/アクリル酸塩またはアクロレインおよび酢酸ビニルを有する。

20

【0341】

同様に言及され得るさらなる好適なビルダー物質は、アミノジカルボン酸ポリマー、その塩またはその前駆物質である。特に好適には、ポリアスパラギン酸およびその塩およびその誘導体が挙げられる。

【0342】

さらなる適当なビルダー物質は、ポリアセタールである。これは、ジアルデヒドと、5～7個の炭素原子と少なくとも3つの水酸基を有するポリオールカルボン酸を反応させることにより得られ得る。好適なポリアセタールは、ジアルデヒド（グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、およびそれらの混合物など）から、および、ポリオールカルボン酸（グルコン酸および/またはグルコヘプトン酸など）から得られる。

30

【0343】

さらなる適当な有機ビルダー物質は、デキストリン、例えば、デンプンの部分加水分解により得られ得る、炭水化物のオリゴマーまたはポリマーである。加水分解は、通例のプロセス（例えば、酸-または酵素-触媒プロセス）にしたがって行われ得る。加水分解産物は、好適には、400～500000 g/molの範囲の平均モル質量を有する。ここで、0.5～40（特には2～30）の範囲のデキストロス当量(DE)を有する多糖が好適である。DEは、デキストロス（DEが100）と比較した多糖の還元効果の通例の尺度である。3と20の間のDEを有するマルトデキストリンおよび20と37の間のDEを有する乾燥グルコースシロップのどちらか、および、2000～30000 g/molの範囲の高いモル質量を有する、いわゆる黄色デキストリンおよび白色デキストリンも使用することができる。

40

【0344】

このようなデキストリンの酸化誘導体は、それらの糖環の少なくとも一つのアルコール官能基を酸化してカルボン酸官能基にすることができる酸化剤との反応生成物である。糖環のC<sub>6</sub>が酸化された生成物は、特に有利であり得る。

【0345】

また、オキシジスクシナートおよびジスクシナートの他の誘導体（好適には、エチレンジアミンジスクシナート）は、他の適当なコビルダーである。エチレンジアミン-N,N'-ジスクシナート(EDDS)は、好適には、そのナトリウム塩またはマグネシウム塩の形態で使用される。さらに、これに関連して、グリセロールジスクシナートと、それからグリセロー

50

ルトリスクシナートも好適である。ゼオライトおよび/またはケイ酸塩を含有する処方物中の適当な使用量は、3~15重量%である。

【0346】

使用され得るさらなる有機コビルダーは、例えば、アセチル化ヒドロキシカルボン酸およびその塩である。これは、ラクトン形態でも存在し得、および、少なくとも4個の炭素原子と、少なくとも1個の水酸基と、2個以下の酸基を含有する。

【0347】

コビルダー特性を有するさらなる物質のクラスは、ホスホネートである。これらは、特に、ヒドロキシアルカンホスホネートおよびアミノアルカンホスホネートである。ヒドロキシアルカンホスホネートの中で、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホネート(HEDP)が、コビルダーとして特に重要である。それは、好適には、ナトリウム塩、中性のジナトリウム塩およびアルカリ(pH 9)反応を与えるテトラナトリウム塩として使用される。適当なアミノアルカンホスホネートは、好適には、エチレンジアミンテトラメチレンホスホネート(EDTMP)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネート(DTPMP)、およびそれら的高级同族体である。それらは、好適には、中性的に反応するナトリウム塩の形態(例、EDTMPのヘキサナトリウム塩として、または、DTPMPのヘプタナトリウム塩およびオクタナトリウム塩として)で使用される。この場合に使用されるビルダーは、ホスホネート(好適には、HEDP)のクラスからのものである。さらに、アミノアルカンホスホネートは、著しい重金属結合容量を有する。したがって、特に組成物が漂白剤も含む場合、アミノアルカンホスホネート(特に、DTPMP)、または該ホスホネートの混合物を使用することが好適

10

20

【0348】

さらに、アルカリ土類金属イオンと共に錯体を形成することができる全ての化合物は、コビルダーとして使用され得る。

【0349】

本出願の範囲内で、本発明の組成物は、ビルダー、好適には、ケイ酸塩、炭酸塩、有機コビルダーおよび/またはリン酸塩の群からのビルダーを、いずれの場合にも組成物に基づいて、0.1~99.5重量%、好適には1~95重量%、特に好適には5~90重量%および特に10~80重量%の量で含むことで特徴付けられる。

【0350】

[界面活性剤]

本出願の範囲内で、好適な洗剤は、アニオン性の、非イオン性の、カチオン性のおよび/または両性の界面活性剤の群からの一以上の界面活性剤を含む。

【0351】

使用されるアニオン性界面活性剤は、例えば、スルホネートタイプおよびサルフェートタイプの界面活性剤である。適当なスルホネートタイプの界面活性剤は、好適には $C_{9-13}$ -アルキルベンゼンスルホネート、オレフィンスルホネート(すなわち、アルケンスルホネートとヒドロキシアルカンスルホネートの混合物)、および、例えば、末端または内部二重結合を有する $C_{12-18}$ -モノオレフィンから、三酸化硫黄ガスを用いるスルホン化およびそれに続くスルホン化産物のアルカリまたは酸加水分解によって得られるような、ジスルホネートである。また、 $C_{12-18}$ -アルカンから、例えば、それに続く加水分解または中和を伴うスルホクロリネーションまたはスルホオキシデーションによって得られる、アルカンスルホネートが好適である。また、同様に $C_{12-18}$ -スルホ脂肪酸のエステル(エステルスルホネート)、例えば、水素化ココナッツ脂肪酸、パーム核脂肪酸または獣脂脂肪酸の $C_{12-18}$ -スルホン化メチルエステルが適当である。

30

40

【0352】

さらなる適当なアニオン性界面活性剤は、硫酸化脂肪酸グリセロールエステルである。脂肪酸グリセロールエステルは、1~3 molの脂肪酸によるモノグリセロールのエステル化による調製において、または0.3~2 molのグリセロールによるトリグリセリドのトランスエステル化において得られるような、モノエステル、ジエステルおよびトリエステル、お

50

よびそれらの混合物を意味するとして理解される。ここで、好適な硫酸化脂肪酸グリセロールエステルは、6~22個の炭素原子を有する飽和脂肪酸（例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸またはベヘン酸）の硫酸化産物である。

【0353】

好適な硫酸アルキル（アルケニル）は、 $C_{12}$ - $C_{18}$ -脂肪アルコール（例えば、ココナッツ脂肪アルコール、獣脂脂肪アルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコールまたはステアリルアルコールまたは $C_{10}$ - $C_{20}$ -オキソアルコールからの脂肪アルコール）の硫酸半エステルおよびこれらの鎖長の第二級アルコールの硫酸半エステルのアルカリ金属塩（特にはナトリウム塩）である。石油化学に基づいて調製される合成直鎖アルキル基を含有し、脂肪化学原材料に基づく当価化合物の分解挙動と類似した分解挙動を有する、該鎖長の硫酸アルキル（アルケニル）が好適である。洗浄の観点からは、硫酸 $C_{12}$ - $C_{16}$ -アルキルおよび硫酸 $C_{12}$ - $C_{15}$ -アルキル、および硫酸 $C_{14}$ - $C_{15}$ -アルキルが好適にである。また、DAN(登録商標)の名称のもと、Shell Oil Companyの市販品として得られ得る硫酸2,3-アルキルも適当なアニオン性界面活性剤である。

10

【0354】

また、1~6 molのエチレンオキシドを用いてエトキシ化された直鎖のまたは分岐鎖の $C_{7-21}$ -アルコール（平均して、3.5 molのエチレンオキシド(E0)を有する2-メチル-分岐鎖 $C_{9-11}$ -アルコールまたは1~4のE0を有する $C_{12-18}$ -脂肪アルコールなど）の硫酸モノエステルも適当である。それらの高い発泡挙動に起因して、それらは、洗剤中に比較的少量（例えば、1~5重量%の量）でのみ使用される。

20

【0355】

また、さらなる適当なアニオン性界面活性剤は、アルキルスルホコハク酸の塩である。これは、スルホスクシナートまたはスルホコハク酸エステルとも称され、および、スルホコハク酸とアルコール（好適には、脂肪アルコールおよび特にはエトキシ化脂肪アルコール）のモノエステルおよび/またはジエステルに相当する。好適なスルホスクシナートは、 $C_{8-18}$ -脂肪アルコール基またはこれらの混合物を含有する。特に好適なスルホスクシナートは、エトキシ化脂肪アルコール（それら自身、非イオン性界面活性剤(以下の説明を参照のこと)に相当する)から誘導される脂肪アルコール基を含有する。これに関しては、特に好適には、同様に、その脂肪アルコール基が狭い同族体分布を有するエトキシ

30

【0356】

適当なさらなるアニオン性界面活性剤は、特に、石鹼である。飽和脂肪酸石鹼（ラウリン酸の塩、ミリスチン酸の塩、パルミチン酸の塩、ステアリン酸の塩、水素化エルカ酸の塩およびベヘン酸の塩など）、および、特に天然脂肪酸（例、ココナッツ脂肪酸、パーム核脂肪酸または獣脂脂肪酸）から誘導された、石鹼混合物が適当である。

【0357】

石鹼を含むアニオン性界面活性剤は、それらのナトリウム塩、カリウム塩またはアンモニウム塩の形態で、および、有機塩基（モノ-、ジ-またはトリエタノールアミンなど）の可溶性塩として存在し得る。アニオン性界面活性剤は、好適には、それらのナトリウム塩またはカリウム塩の形態、特には、ナトリウム塩の形態である。

40

【0358】

洗浄活性物質のさらなる群は、非イオン性界面活性剤である。使用される非イオン性界面活性剤は、好適にはアルコキシ化された（有利にはエトキシ化された）、特には、好適には8~18個の炭素原子とアルコール1 mol当たり平均して1~12 molのエチレンオキシド(E0)を有する、第一級アルコールである。ここで、アルコール基は、直鎖または好適には2位でメチル分岐されたものであり得るか、あるいは、オキソアルコール基において通常存在するような、混合物中に直鎖基およびメチル分岐鎖基を含有し得る。しかしなが

50

ら、特に、12~18個の炭素原子を有する天然起源のアルコール(例、ココナッツアルコール、パームアルコール、獣脂脂肪アルコールまたはオレイルアルコール)由来の直鎖基と、アルコール1 mol当たり平均して2~8のEOを有するアルコールエトキシレートが好適である。好適なエトキシ化アルコールとしては、例えば、3のEOまたは4のEOを有するC<sub>12-14</sub>-アルコール、7のEOを有するC<sub>9-11</sub>-アルコール、3のEO、5のEO、7のEOまたは8のEOを有するC<sub>13-15</sub>-アルコール、3のEO、5のEOまたは7のEOを有するC<sub>12-18</sub>-アルコールおよびこれらの混合物(3のEOを有するC<sub>12-14</sub>-アルコールと5のEOを有するC<sub>12-18</sub>-アルコールの混合物など)が挙げられる。与えられたエトキシ化度は、統計的平均値を表す。これは、特定の産物について、整数または分数であり得る。好適なアルコールエトキシレートは、狭い同族体分布を有する(狭範囲エトキシレート、NRE)。これらの非イオン性界面活性剤に加えて、12より多いEOを有する脂肪アルコールも使用され得る。その例は、14のEO、25のEO、30のEOまたは40のEOを有する獣脂脂肪アルコールである。

10

## 【0359】

好適に使用される非イオン性界面活性剤(これは、単独の非イオン性界面活性剤としてか、または他の非イオン性界面活性剤と組み合わせて使用される)のさらなるクラスは、好適には、アルキル鎖中に1~4個の炭素原子を有する、アルコキシ化(好適にはエトキシ化)脂肪酸アルキルエステル、またはエトキシ化およびプロポキシ化脂肪酸アルキルエステル、特に脂肪酸メチルエステルである。

## 【0360】

有利に使用され得る非イオン性界面活性剤のさらなるクラスは、アルキルポリグリコシド(APG)である。使用され得るアルキルポリグリコシドは、一般式R<sub>0</sub>(G)<sub>z</sub>[式中、Rは、直鎖のまたは分岐鎖の、特に2位のメチル分岐鎖の、飽和のまたは不飽和の、8~22個、好適には12~18個の炭素原子を有する脂肪族基であり、およびGは、5個または6個の炭素原子を有する単糖類単位、好適にはグルコースを表す記号である。ここで、グリコシル化度zは、1.0と4.0の間、好適には1.0と2.0の間および特に1.1と1.4の間である。]を満たす。好適には、直鎖アルキルポリグリコシド(例、グルコース基とn-アルキル鎖からなるアルキルポリグリコシド)を使用することが挙げられる。

20

## 【0361】

好適に使用される非イオン性界面活性剤(これは、単独の非イオン性界面活性剤としてか、または他の非イオン性界面活性剤と組み合わせて使用される)のさらなるクラスは、好適には、アルキル鎖中に1~4個の炭素原子を有する、アルコキシ化(好適にはエトキシ化)脂肪酸アルキルエステル、またはエトキシ化およびプロポキシ化脂肪酸アルキルエステルである。

30

## 【0362】

アミノオキシドタイプの非イオン性界面活性剤(例えば、N-ココアルキル-N,N-ジメチルアミノオキシドおよびN-タロー-アルキル-N,N-ジヒドロキシエチルアミノオキシド)および脂肪酸アルカノールアミドタイプの非イオン性界面活性剤も適当であり得る。これらの非イオン性界面活性剤の量は、好適にはエトキシ化脂肪アルコールの量以下、特にはその半分以下である。

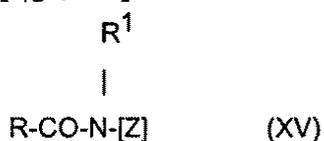
## 【0363】

さらなる適当な界面活性剤は、式(XV)

40

## 【0364】

## 【化32】



## 【0365】

[式中、RCOは、6~22個の炭素原子を有する脂肪族アシル基、R<sup>1</sup>は、水素、1~4個の炭素原子を有する、アルキル基またはヒドロキシアシル基、および[Z]は、直鎖のまたは分

50

岐鎖の、3~10個の炭素原子および3~10個の水酸基を有するポリヒドロキシアルキル基である]

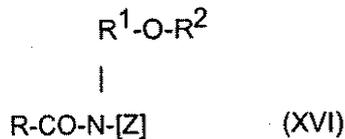
で示されるポリヒドロキシ脂肪酸アミドである。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドは、公知物質であり、通常、アンモニア、アルキルアミンまたはアルカノールアミンを用いる還元糖の還元アミノ化と、それに続く脂肪酸、脂肪酸アルキルエステルまたは脂肪酸クロライドを用いるアシル化によって得られ得る。

【0366】

ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの群としては、式(XVI)

【0367】

【化33】



【0368】

[式中、Rは、直鎖のまたは分岐鎖の、7~12個の炭素原子を有する、アルキル基またはアルケニル基、R<sup>1</sup>は、直鎖の、分岐鎖のまたは環状の、2~8個の炭素原子を有する、アルキル基またはアリール基、およびR<sup>2</sup>は、直鎖の、分岐鎖のまたは環状の、1~8個の炭素原子を有する、アルキル基またはアリール基またはオキシアルキル基であり、ここでC<sub>1-4</sub>-アルキル基またはフェニル基が好適であり、および[Z]は、アルキル鎖が少なくとも2個の水酸基で置換された直鎖ポリヒドロキシアルキル基、または、アルコキシル化された(好適にはエトキシル化またはプロポキシル化された)この基の誘導体である]

で示される化合物も挙げられる。

【0369】

[Z]は、好適には、還元糖(例えば、グルコース、フルクトース、マルトース、ラクトース、ガラクトース、マンノースまたはキシロース)の還元アミノ化によって得られる。次いで、N-アルコキシ-またはN-アリールオキシ-置換化合物は、触媒としてのアルコキシドの存在下、脂肪酸メチルエステルと反応させることによって、所望のポリヒドロキシ脂肪酸アミドに変換され得る。

機械的食器洗浄用の洗浄組成物および清浄組成物の場合、適当な界面活性剤は、一般に全ての界面活性剤である。しかしながら、この意図された使用について、好適には、上記非イオン性界面活性剤(ここで、主として低発泡性非イオン性界面活性剤)が挙げられる。特に好適には、アルコキシル化アルコール(特にエトキシル化および/またはプロポキシル化アルコール)が挙げられる。これに関しては、当業者は、一般に、アルコキシル化アルコールを、アルキレンオキシド(好適にはエチレンオキシド)と、アルコール(本発明の範囲について、好適には、長鎖アルコール(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>、好適にはC<sub>12</sub>とC<sub>16</sub>の間、例えば、C<sub>11</sub>-、C<sub>12</sub>-、C<sub>13</sub>-、C<sub>14</sub>-、C<sub>15</sub>-、C<sub>16</sub>-、C<sub>17</sub>-およびC<sub>18</sub>-アルコールなど)の反応生成物を意味するとして理解する。一般に、nモルのエチレンオキシドと1モルのアルコールは、反応条件に依存して、種々のエトキシル化度の付加生成物の複雑な混合物を産み出す。さらなる実施態様は、アルキレンオキシドの混合物(好適には、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物)の使用にある。所望の場合、それに続く短鎖アルキル基(好適にはブチル基など)を用いるエーテル化は、本発明の範囲内で同様に使用され得る、「キャップされた」アルコールエトキシレートの物質のクラスを導き得る。ここで、本発明の範囲内で非常に特に好適には、高度にエトキシル化された脂肪アルコール、またはそれらと末端がキャップされた脂肪アルコールエトキシレートとの混合物が挙げられる。

【0370】

本発明の範囲内で、交互にエチレンオキシド単位およびアルキレンオキシド単位を有する低発泡性非イオン性界面活性剤が、非イオン性界面活性剤として特に好適であることが分かった。これらの中で、同様に、好適には、E0-A0-E0-A0ブロックを有する界面活性剤が挙げられる。ここで、いずれの場合にも、1~10のE0基またはA0基は、それぞれの他の

10

20

30

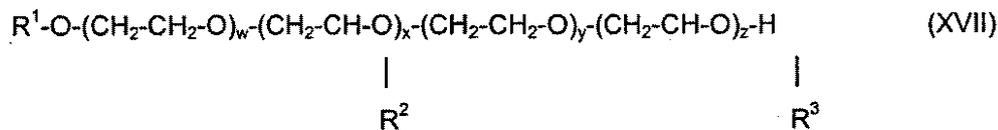
40

50

基由来のブロックが続く前に、互いに結合する。これに関して、好適には、非イオン性界面活性剤として、一般式XVII

【0371】

【化34】



【0372】

〔式中、 $R^1$ は、直鎖のまたは分岐鎖の、飽和のまたはモノまたはポリ不飽和の $C_{6-24}$ -アルキル基または $C_{6-24}$ -アルケニル基である；各基 $R^2$ または $R^3$ は、他の基と独立して、 $-CH_3$ ； $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ から選ばれ、およびインデックス $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、互いに独立して、1~6の整数である〕

で示される界面活性剤を含む、本発明の食器洗浄機用洗剤が挙げられる。

【0373】

好適な式XVIIで示される非イオン性界面活性剤は、公知の方法によって、対応するアルコール $R^1-OH$ とエチレンオキシドまたはアルキレンオキシドから調製され得る。上記式XVII中の基 $R^1$ は、アルコールの起源に依存して変化し得る。天然起源が使用される場合、基 $R^1$ は、偶数の炭素原子を有し、通常、非分岐鎖である。好適には、12~18個の炭素原子を有する天然起源のアルコール（例、ココナッツアルコール、パームアルコール、獣脂脂肪アルコールまたはオレイルアルコール）由来の直鎖基が挙げられる。合成起源から利用可能なアルコールは、例えば、ゲルベアルコールまたは2位でメチル分岐された基、または、オキソアルコール基に通例存在するような、混合物の状態の直鎖およびメチル分岐された基である。本発明にしたがって組成物中に存在する非イオン性界面活性剤の調製に使用されるアルコールのタイプに関係なく、好適には、式XVII中の $R^1$ が、6~24個の、好適には8~20個の、特に好適には9~15個のおよび殊に9~11個の炭素原子を有するアルキル基である、本発明の食器洗浄機用洗剤が挙げられる。

【0374】

プロピレンオキシドに加えて、好適な非イオン性界面活性剤中に、エチレンオキシド単位と交互に存在する適当なアルキレンオキシド単位は、特に、ブチレンオキシドである。しかしながら、 $R^2$ および $R^3$ が、互いに独立して、 $-CH_2CH_2-CH_3$ および $-CH(CH_3)_2$ から選ばれる、さらなるアルキレンオキシドも適当である。好適な食器洗浄機用洗剤は、 $R^2$ および $R^3$ が、基 $-CH_3$ 、 $w$ および $x$ が、互いに独立して、3または4の値、および $y$ および $z$ が、互いに独立して、1または2の値であることで特徴付けられる。

【0375】

要約すれば、本発明の組成物における使用のために、特に好適には、1~4個のエチレンオキシド単位、それに続いて1~4個のプロピレンオキシド単位、それに続いて1~4個のエチレンオキシド単位、それに続いて1~4個のプロピレンオキシド単位を有する $C_{9-15}$ -アルキル基を有する非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0376】

使用される好適なさらなる界面活性剤は、低発泡性非イオン性界面活性剤である。特に好適には、本発明の食器洗浄機用洗剤は、室温を超える融点を有する非イオン性界面活性剤を含む。その結果として、好適な組成物は、20 の融点、好適には25 を超える融点、特に好適には25 と60 の間の融点および特に26.6 と43.3 の間の融点を有する非イオン性界面活性剤を含むことで特徴付けられる。

【0377】

本発明にしたがって組成物中に存在する非イオン性界面活性剤に加えて、上記の温度範囲内の融点または軟化点を有する適当な非イオン性界面活性剤は、例えば、室温で固体または高粘度であり得る、低発泡性非イオン性界面活性剤である。室温にて高粘度である非

10

20

30

40

50

イオン性界面活性剤を使用する場合、これらについて、20 Pasを超える、好適には35 Pasを超えるおよび特には40 Pasを超える粘度を有することが好適である。また、室温にてワックス様稠度を有する非イオン性界面活性剤も好適である。

【0378】

室温にて固体である使用される非イオン性界面活性剤は、好適には、アルコキシル化非イオン性界面活性剤（特にはエトキシル化第一級アルコール）およびこれらの界面活性剤と構造的により複雑な界面活性剤（ポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン(P0/E0/P0)界面活性剤など）の混合物の群を起源とする。さらに、このような(P0/E0/P0)非イオン性界面活性剤は、良好な発泡制御により特徴付けられる。

【0379】

本発明の好適な実施態様において、室温を超える融点を有する非イオン性界面活性剤は、6~20個の炭素原子を有するモノヒドロキシアルカノールまたはアルキルフェノールと、アルコールまたはアルキルフェノール1 mol当たり好適には少なくとも12 mol、特に好適には少なくとも15 mol、特には少なくとも20 molのエチレンオキシドとの反応から生じる、エトキシル化された非イオン性界面活性剤である。

【0380】

室温にて固体である使用される特に好適な非イオン性界面活性剤は、16~20個の炭素原子を有する直鎖脂肪アルコール(C<sub>16-20</sub>-アルコール)、好適にはC<sub>18</sub>-アルコールと、少なくとも12 mol、好適には少なくとも15 molおよび特には少なくとも20 molのエチレンオキシドから得られる。これらの中で、特に好適には、いわゆる「狭範囲エトキシレート」( 20

【0381】

したがって、特に好適な本発明の組成物は、C<sub>6-20</sub>-モノヒドロキシアルカノールまたはC<sub>6-20</sub>-アルキルフェノールまたはC<sub>16-20</sub>-脂肪アルコールと、アルコール1 mol当たり12 molを超える、好適には15 molを超えるおよび特には20 molを超えるエチレンオキシドから得られる、エトキシル化非イオン性界面活性剤を含む。

【0382】

さらなる好適な非イオン性界面活性剤は、分子中にプロピレンオキシド単位を有する。好適には、このようなP0単位は、非イオン性界面活性剤の総モル質量の25重量%まで、特に好適には20重量%までおよび特には15重量%までを構成する。特に好適な非イオン性界面 30  
活性剤は、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー単位をさらに有する、エトキシル化モノヒドロキシアルカノールまたはアルキルフェノールである。ここで、このような非イオン性界面活性剤分子のアルコールまたはアルキルフェノール部分は、このような非イオン性界面活性剤の総モル質量の好適には30重量%より多く、特に好適には50重量%より多くおよび特には70重量%より多くを構成する。好適な食器洗浄機用洗剤は、分子中のプロピレンオキシド単位が非イオン性界面活性剤の総モル質量の25重量%まで、好適には20重量%までおよび特には15重量%までを構成する、エトキシル化およびプロキシル化非イオン性界面活性剤を含むことで特徴付けられる。

【0383】

使用される室温を超える融点を有するさらなる非イオン性界面活性剤は、特に好適には 40  
、40~70%のポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロックコポリマーブレンドを含む。これは、17 molのエチレンオキシドと44 molのプロピレンオキシドを有する、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの逆順のブロックコポリマー75重量%と、トリメチロールプロパンから開始された、トリメチロールプロパン1 mol当たり24 molのエチレンオキシドおよび99 molのプロピレンオキシドを含む、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロックコポリマー25重量%を含有する。

【0384】

特に好適に使用され得る非イオン性界面活性剤は、例えば、Olin Chemicalsから、Poly Tergent(登録商標) SLF-18の名称のもと、入手できる。

【0385】

10

20

30

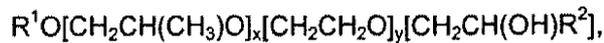
40

50

本発明のさらなる好適な食器洗浄機用洗剤は、式

【0386】

【化35】



【0387】

〔式中、 $R^1$ は、直鎖のまたは分岐鎖の、脂肪族の、4~18個の炭素原子を有する炭化水素基またはそれらの混合物、 $R^2$ は、直鎖のまたは分岐鎖の、2~26個の炭素原子を有する炭化水素基またはそれらの混合物、および $x$ は、0.5と1.5の間の値、および $y$ は、少なくとも15の値である〕

で示される非イオン性界面活性剤を含む。

【0388】

好適に使用され得るさらなる非イオン性界面活性剤は、式

【0389】

【化36】



【0390】

〔式中、 $R^1$ および $R^2$ は、直鎖のまたは分岐鎖の、飽和のまたは不飽和の、脂肪族のまたは芳香族の、1~30個の炭素原子を有する炭化水素基、 $R^3$ は、Hまたはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、2-ブチルまたは2-メチル-2-ブチル基、 $x$ は、1と30の間の値、 $k$ および $j$ は、1と12の間（好適には1と5の間）の値である〕

で示される末端がキャップされたポリ(オキシアルキル化)非イオン性界面活性剤である。値 $x$ が2である場合、上記式中の各 $R^3$ は異なり得る。 $R^1$ および $R^2$ は、好適には直鎖のまたは分岐鎖の、飽和のまたは不飽和の、脂肪族のまたは芳香族の、6~22個の炭素原子を有する炭化水素基、特に好適には8~18個の炭素原子を有する基である。基 $R^3$ について、H、 $-CH_3$ または $-CH_2CH_3$ が特に好適である。 $x$ についての特に好適な値は、1~20（特に6~15）の範囲にある。

【0391】

上記のように、上記式中の各 $R^3$ は、 $x$ が2である場合、異なり得る。この結果として、角括弧中のアルケンオキシド単位は、変わり得る。例えば、 $x$ が3の場合、基 $R^3$ は、エチレンオキシド( $R^3 = H$ )単位またはプロピレンオキシド( $R^3 = CH_3$ )単位を形成するように選ばれ得る。これは、任意の順序（例えば、(EO)(PO)(EO)、(EO)(EO)(PO)、(EO)(EO)(EO)、(PO)(EO)(PO)、(PO)(PO)(EO)および(PO)(PO)(PO)）で配列され得る。ここで、 $x$ についての値3は、例示の目的で選ばれており、より大きい値にされることは全く可能である。変動範囲は、 $x$ の値が増加すると共に増加し、および、例えば、少ない(PO)基と組み合わせた非常に多くの(EO)基、あるいは逆の場合も同様に、包含する。

【0392】

上記式で示される特に好適な末端がキャップされたポリ(オキシアルキル化)アルコールは、 $k = 1$ および $j = 1$ の値を有し、その結果、上記式は、以下のように簡易化される：

【0393】

【化37】



【0394】

最後に言及した式において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、上記と同義であり、および、 $x$ は、1~30、好適には1~20および特に6~18の数値を表す。基 $R^1$ および $R^2$ が、9~14個の炭素原子を有し、 $R^3$ が、Hであり、および、 $x$ が、6~15の値と推定される、界面活性剤が特に好適である。

【0395】

10

20

30

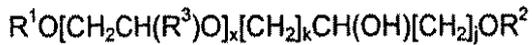
40

50

最後に言及した記述を要約すると、好適には、式

【0396】

【化38】



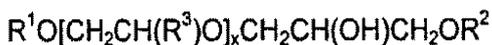
【0397】

〔式中、 $R^1$ および $R^2$ は、直鎖のまたは分岐鎖の、飽和のまたは不飽和の、脂肪族のまたは芳香族の、1~30個の炭素原子を有する炭化水素基、 $R^3$ は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、2-ブチルまたは2-メチル-2-ブチル基、 $x$ は、1と30の間の値、 $k$ および $j$ は、1と12の間、好適には1と5の間の値である〕

で示される末端がキャップされたポリ(オキシアルキル化)非イオン性界面活性剤、特に好適には、

【0398】

【化39】



【0399】

〔式中、 $x$ は、1~30、好適には1~20および特には6~18の数値である〕

で示されるタイプの界面活性剤を含む、本発明の食器洗浄機用洗剤が挙げられる。

【0400】

該界面活性剤と併せて、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および/または両性界面活性剤を使用することもできる。後者は、食器洗浄機用洗剤中のそれらの発泡挙動に起因して、余り重要でないものに過ぎず、大抵の場合、いずれの場合にも組成物に基づいて、10重量%未満の量、大抵の場合5重量%未満(例えば、0.01~2.5重量%)でさえある量でのみ、使用され得る。したがって、本発明の組成物は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および/または両性界面活性剤も界面活性剤成分として含み得る。

【0401】

本発明の範囲内で、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤が、界面活性剤(好適には、非イオン性界面活性剤)を、いずれの場合にも総組成物に基づいて、0.5~10重量%、好適には0.75~7.5重量%および特には1.0~5重量%の量で含むことが好適である。

【0402】

〔漂白剤〕

漂白剤および漂白活性剤は、洗剤およびクリーナーの重要な構成要素である。好適な食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤は、本発明の範囲内で、所定の群からの一以上の物質を含み得る。水中に $H_2O_2$ を産出する漂白剤として使用される化合物の中では、過炭酸ナトリウムが特に重要である。使用され得るさらなる漂白剤は、例えば、過ホウ酸ナトリウム四水和物および過ホウ酸ナトリウム一水和物、ペルオキシピロホスフェート、シトレートペルハイドレート、および $H_2O_2$ 産出過酸塩または過酸(過安息香酸塩、ペルオキシフタル酸塩、二過アゼライン酸、フタロイミノ過酸または二過ドデカン二酸など)である。

【0403】

「過炭酸ナトリウム」は、炭酸ナトリウムペルオキシ水和物について、非特定の用語である。これは、厳密に言えば、「過炭酸塩」(すなわち、過炭酸の塩)ではなく、炭酸ナトリウムの過酸化水素付加物である。市販品は、平均組成 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ を有し、したがって、ペルオキシカーボネートではない。過炭酸ナトリウムは、密度 $2.14 \text{ g cm}^{-3}$ の白色水溶性粉末であり、炭酸ナトリウムと、漂白効果および/または酸化効果を有する酸素に容易に分解する。

【0404】

また、食器洗浄機用洗剤は、有機漂白剤の群からの漂白剤を含み得る。本発明の範囲内で、成分として使用され得る典型的な有機漂白剤は、過酸化ジアシル(例えば、過酸化ジ

10

20

30

40

50

ベンゾイルなど)である。さらなる典型的な有機漂白剤は、ペルオキシ酸(特定の例は、アルキルペルオキシ酸およびアリールペルオキシ酸)である。好適な代表例は、(a)ペルオキシ安息香酸およびその環置換誘導体(アルキルペルオキシ安息香酸など)、およびペルオキシ-*n*-ナフトエ酸およびマグネシウムモノペルフタレート、(b)脂肪族のまたは置換脂肪族のペルオキシ酸(ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、*n*-フタルイミドペルオキシカプロン酸[フタロイミノペルオキシヘキササン酸(PAP)]、*o*-カルボキシベンズアミドペルオキシカプロン酸、*N*-ノネニルアミドペルアジピン酸および*N*-ノネニルアミドペルスクシナートなど)、および(c)脂肪族のおよびアリール脂肪族のペルオキシジカルボン酸(1,2-ジペルオキシカルボン酸、1,9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシセバシン酸、ジペルオキシブラッシル酸、ジペルオキシフタル酸、2-デシルジペルオキシブタン-1,4-ジオイックアシド、*N,N*-テレフタロイルジ(6-アミノペルカプロン酸)など)も使用され得る。

10

**【0405】**

また、本発明によれば、機械的食器洗浄に使用され得る漂白剤は、塩素または臭素を放出する物質である。適当な塩素放出材料または臭素放出材料の中で、例としては、複素環式*N*-プロモアミドおよび*N*-クロロアミドが挙げられる。例は、トリクロロイソシアヌル酸、トリプロモイソシアヌル酸、ジプロモイソシアヌル酸および/またはジクロロイソシアヌル酸(DICA)および/またはそれらのカチオン(カリウムおよびナトリウムなど)との塩である。ヒダントイン化合物(1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントインなど)も同様に適当である。

20

**【0406】**

本発明の範囲内で、有利な組成物は、好適には、酸素漂白剤またはハロゲン漂白剤の群、特に塩素漂白剤、特に好適には過炭酸ナトリウムおよび/または過ホウ酸ナトリウム一水和物からの一以上の漂白剤を、いずれの場合にも総組成物に基づいて、0.5~40重量%、好適には1~30重量%、特に好適には2.5~25重量%および特に5~20重量%の量で含む。

**【0407】****[漂白活性剤]**

60 およびそれ未満の温度で洗浄する場合に改善された漂白効果を達成するために、本発明の範囲内で、洗剤は、漂白活性剤を含み得る。使用され得る漂白活性剤は、過加水分解条件下、好適には1~10個の炭素原子(特に2~4個の炭素原子)を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸および/または置換されてもよい過安息香酸を産出する化合物である。これは、該炭素原子の数の0-アシル基および*N*-アシル基および/または置換されてもよいベンゾイル基を持つ物質が適当である。好適には、ポリアシル化アルキレンジアミン(特に、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED))、アシル化トリアジン誘導体(特に、1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT))、アシル化グリコールウリル(特に、テトラアセチルグリコールウリル(TAGU))、*N*-アシルイミド(特に*N*-ノナノイルスクシニイミド(NOSI))、アシル化フェノールスルホネート(特に、*n*-ノナノイル-またはイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート(*n*-またはイソ-NOBS))、カルボン酸無水物(特にフタル酸無水物)、アシル化多価アルコール(特に、トリアセチン、エチレングリコールジアセテートおよび2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフラン)である。

30

40

**【0408】**

従来漂白活性剤に加えて、あるいはそれらの代わりに、いわゆる漂白触媒も本発明にしたがって洗剤中に混和され得る。これらの物質は、漂白を促進する遷移金属塩または遷移金属錯体(例えば、Mn-、Fe-、Co-、Ru-またはMo-サレン錯体または-カルボニル錯体など)である。*N*含有三脚配位子とMn、Fe、Co、Ru、Mo、Ti、VおよびCuの錯体、および、Co-、Fe-、Cu-およびRu-アンミン錯体も、漂白触媒として使用され得る。

**【0409】**

本発明によれば、好適には、漂白活性剤の群からの、特に、ポリアシル化アルキレンジアミン(特にテトラアセチルエチレンジアミン(TAED))、*N*-アシルイミド(特に、

50

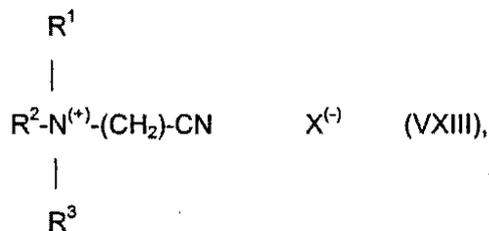
N-ノナノイルスクシンイミド(NOSI))、アシル化フェノールスルホネート(特には、n-ノナノイル-またはイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート(n-またはイソ-NOBS))およびn-メチルモルホリニウムアセトニトリルメチルサルフェート(MMA)の群からの一以上の物質を、いずれの場合にも総組成物に基づいて、0.1~20重量%、好適には0.5~15重量%および特には1~10重量%の量で含む組成物が挙げられる。

## 【0410】

本発明の範囲内で好適な漂白活性剤としては、さらに、式(XVIII)

## 【0411】

## 【化40】



10

## 【0412】

[式中、R<sup>1</sup>は、-H、-CH<sub>3</sub>、C<sub>2-24</sub>-アルキル基またはC<sub>2-24</sub>-アルケニル基、-Cl、-Br、-OH、-NH<sub>2</sub>および-CNの群からの少なくとも一つの置換基を有する、置換C<sub>2-24</sub>-アルキル基または置換C<sub>2-24</sub>-アルケニル基、C<sub>1-24</sub>-アルキル基を有するアルキルアリール基またはC<sub>1-24</sub>-アルキル基を有するアルケニルアリール基、または、C<sub>1-24</sub>-アルキル基を有し、少なくとも一つのさらなる置換基を芳香族環上に有する、置換アルキルアリール基または置換アルケニルアリール基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、互いに独立して、-CH<sub>2</sub>-CN、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-OH、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH、-CH(OH)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH、-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>、-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H(式中、n=1、2、3、4、5または6)から選ばれ、および、Xは、アニオンである]

20

で示される「ニトリルクウォート(Nitriiquats)」、カチオン性ニトリルが挙げられる。

## 【0413】

一般式(XVIII)は、本発明の範囲内で使用され得る非常に多くのカチオン性ニトリルを包含する。特に有利には、本発明の洗剤体およびクリーナー体は、R<sup>1</sup>が、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはn-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシルまたはn-オクタデシル基である、カチオン性ニトリルを含む。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、好適には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルおよびヒドロキシエチルから選ばれ、一つまたは両方の基は、また、有利に、シアノメチレン基であり得る。

30

## 【0414】

合成がより容易であることから、好適には、基R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>が同一である化合物、例えば、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CNX<sup>-</sup>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CNX<sup>-</sup>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CNX<sup>-</sup>、(CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>))<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CNX<sup>-</sup>または(HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CNX<sup>-</sup>が挙げられる。ここで、X<sup>-</sup>は、好適には、塩化物、臭化物、ヨウ化物、ハイドロゲンサルフェート、メトサルフェート、p-トルエンスルホネート(トシレート)またはキシレンスルホネートからなる群から選ばれるアニオンである。

40

## 【0415】

本発明の範囲内で好適な食器洗浄機用洗剤または洗剤助剤は、式(XVIII)で示されるカチオン性ニトリルを、いずれの場合にも組成物の総重量に基づいて、0.1~20重量%、好適には0.25~15重量%および特には0.5~10重量%の量で含むことで特徴付けられる。

## 【0416】

## [酵素]

適当な酵素は、特に、ヒドロラーゼ、例えば、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼおよび脂肪分解酵素、アミラーゼ、セルラーゼまたは他のグリコシルヒドロラーゼのクラ

50

ス、および該酵素の混合物からのものである。洗浄において、これらの全てのヒドロラーゼは、汚れ（タンパク質、脂肪またはデンプンの汚れなど）および灰色化の除去に寄与する。さらに、セルラーゼおよび他のグリコシルヒドロラーゼは、ピリングおよび微小繊維を除去することにより、色の保持および布地の柔軟性の増強に寄与し得る。漂白するために、および、色移りを阻害するために、酸化還元酵素を使用することもできる。特に適当な酵素活性成分は、菌株または真菌、例えば、バシラス・サチリス(*Bacillus subtilis*)、バシラス・リシェニフォルミス(*Bacillus licheniformis*)、ストレプトミセス・グリセウス(*Streptomyces griseus*)、ウシグソヒトヨタケ(*Coprinus cinereus*)およびフミコーラ・インソレンス(*Humicola insolens*)から、および、それらの遺伝子組み換え変異体からも、得られるものである。好適には、サブチリシタイプのプロテアーゼ、特にバシラス・レントゥス(*Bacillus lentus*)から得られるプロテアーゼを使用することが挙げられる。これに関して特に興味深いものは、酵素混合物であり、例えば、プロテアーゼとアミラーゼの混合物、またはプロテアーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素の混合物、あるいは、プロテアーゼとセルラーゼの混合物、またはセルラーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素の混合物、または、プロテアーゼとアミラーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素の混合物、あるいは、プロテアーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素とセルラーゼの混合物であり、特に、プロテアーゼおよび/またはリパーゼ含有混合物または脂肪分解酵素を含有する混合物である。このような脂肪分解酵素の例は、公知のクチナーゼである。

10

#### 【0417】

場合によっては、ペルオキシダーゼまたはオキシダーゼも適当であることが分かった。適当なアミラーゼとしては、特に、 $\alpha$ -アミラーゼ、イソアミラーゼ、プルラーゼ、およびペクチナーゼが挙げられる。使用されるセルラーゼは、好適には、セロビオヒドロラーゼ、エンドグルカナーゼおよびエンドグルコシダーゼ（これは、セロビアーゼでもあり得る）およびそれらの混合物である。異なったタイプのセルラーゼは、それらのCMCアーゼ活性およびアピセラゼ活性において異なることから、セルラーゼの特定混合物が、所望の活性を確立するために使用され得る。

20

#### 【0418】

酵素は、早すぎる分解に対してそれらを保護するために、担体物質上に吸着され得るか、コーティング物質中に埋め込まれ得る。好適な本発明の組成物は、酵素を、好適には液体および/または固体酵素調製物の形態で、いずれの場合にも総組成物に基づいて、0.1

30

#### 【0419】

##### [染料]

食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤助剤の審美的印象を改善するために、それらは適当な染料で着色され得る。本発明の範囲内で好適である染料（その選択は当業者にいかなる困難性も与えない）は、高度の貯蔵安定性と、組成物の他の成分および光に対して高度の非感受性を有し、および、製品を汚すことがないように、製品に対する顕著な実質性を有しない。

#### 【0420】

本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤における使用について、好適には、洗浄プロセスにおいて酸化的に崩壊し得る全ての着色剤、および、それらと適当な青色染料（いわゆる青味剤）の混合物が挙げられる。水に溶解するか、または室温で液体有機物質である着色剤を使用することが有利であることが分かった。適当な着色剤の例は、アニオン性着色剤（例、アニオン性ニトロソ染料）である。一つの可能性のある着色剤は、例えば、ナフトールグリーン(カラーインデックス(CI)パート1: 酸緑色1; パート2: 10020; これは、例えば、Basacid(登録商標)Green 970としてBASF(ルートウィヒスハーフェン、ドイツ)から、市販品として入手できる)およびそれらと適当な青色染料の混合物である。さらなる適当な着色剤は、Pigmosol(登録商標)Blue 6900 (CI 74160)、Pigmosol(登録商標)Green 8730 (CI 74260)、Basonyl(登録商標)Red 545 FL (CI 45170)、Sandolan(登録商標)Rhodamin EB400 (CI 45100)、Basacid(登録商標)Yellow 094 (CI 470

40

50

05)、Sicovit(登録商標) Patent Blue 85 E 131 (CI 42051)、Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0、CI酸青色183)、Pigment Blue 15 (CI 74160)、Supranol(登録商標) Blue GLW (CAS 12219-32-8、CI酸青色221)、Nylosan(登録商標) Yellow N-7GL SGR (CAS 61814-57-1、CI酸黄色218)および/またはSandolan(登録商標) Blue (CI酸青182、CAS 12219-26-0)である。

#### 【0421】

##### [香料]

香料は、組成物の審美的印象を改善するために、および、消費者に組成物の性能だけでなく、視覚的および感覚的に「典型的なおよび間違いない」組成物をも提供するために、本発明の範囲内の組成物に添加される。

10

#### 【0422】

本発明の範囲内で使用され得る香油および香料は、個々の着臭剤化合物、例えば、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコールおよび炭化水素タイプの合成組成物である。エステルタイプの着臭剤化合物は、例えば、酢酸ベンジル、イソブタン酸フェノキシエチル、酢酸p-tert-ブチルシクロヘキシル、酢酸リナリル、酢酸ジメチルベンジルカルビニール、酢酸フェニルエチル、安息香酸リナリル、ギ酸ベンジル、エチルメチルフェニルグリシネート、プロピオン酸アリルシクロヘキシル、プロピオン酸スチアリルおよびサリチル酸ベンジルである。エーテルとしては、例えば、ベンジルエチルエーテル；アルデヒドとしては、例えば、8-18個の炭素原子を有する直鎖アルカナル、シトラール、シトロネラル、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラル、リリアールおよびボージュナル；ケトンとしては、例えば、イオノン、イソメチルイオノンおよびメチルセドリルケトン；アルコールとしては、アネトール、シトロネロール、ユージノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコールおよびテルピネオール；炭化水素としては、主として、テルペン（リモネンおよびピネンなど）が挙げられる。

20

#### 【0423】

しかしながら、満足のいく香気ノートと一緒に産み出す異なった着臭剤の混合物が好適である。このような香油は、植物源から入手可能であるような、天然着臭剤混合物も含み得る。その例は、松根油、かんきつ油、ジャスミン油、パチョリ油、バラ油またはイランイラン油である。同様に適当なものは、クラリセージ油、カモミール油、チョウジ油、バルサム油、ミント油、桂皮油、ライムブロッサム油、ジュニパーベリー油、ベチベル油、オリバナム油、ガルバナム油およびラブダナム油、および、オレンジブロッサム油、橙花油、橙皮油およびビャクダン油である。

30

#### 【0424】

##### [腐食保護剤]

食器洗浄機用洗剤は、製品または機械を保護するために腐食防止剤を含み得る。銀保護剤が機械的食器洗浄分野において特に重要である。先行技術の公知物質が使用され得る。一般に、特に、トリアゾールの群、ベンゾトリアゾールの群、ビスベンゾトリアゾールの群、アミノトリアゾールの群、アルキルアミノトリアゾールの群、および、遷移金属塩または錯体の群から選ばれる銀保護剤を使用することができる。特に好適には、ベンゾトリアゾールおよび/またはアルキルアミノトリアゾールを使用することが挙げられる。さらに、清浄処方物において頻繁に出会うのは、活性塩素含有剤である。これは、銀表面の腐食を著しく低減し得る。塩素非含有クリーナーにおいて、特に、酸素および窒素含有有機レドックス活性化合物（二価フェノールおよび三価フェノールなど）、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、ピロガロール、および、これらの化合物のクラスの誘導体を使用される。塩および錯体の形態の無機化合物（金属Mn、Ti、Zr、Hf、V、CoおよびCeの塩など）もしばしば使用される。ここで、好適には、マンガンおよび/またはコバルトの塩および/または錯体の群から選ばれる遷移金属塩が挙げられ、特に好適には、コバルト(アンミン)錯体、コバルト(アセタト)錯体、コバルト(カルボニル)錯体、コバルトの塩化物またはマンガンの塩化物、

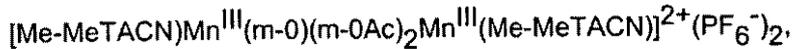
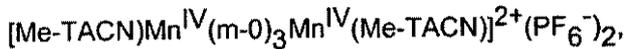
40

50

および硫酸マンガン、ならびにマンガン錯体

【0425】

【化41】



10

【0426】

〔式中、Me-TACNは、1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン、および、Me-Me-TACNは、1,2,4,7-テトラメチル-1,4,7-トリアザシクロノナンである〕

が挙げられる。同様に、亜鉛化合物も製品上の腐食を防止するために使用され得る。

【0427】

本発明の範囲内で、好適には、トリアゾール、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の群から選ばれる少なくとも一つの銀保護剤、好適にはベンゾトリアゾールおよび/またはアルキルアミノトリアゾールを、いずれの場合にも総組成物に基づいて、0.001~1重量%、好適には0.01~0.5重量% および特には0.05~0.25重量%の量でさらに含む、食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤が挙げられる。

20

【0428】

さらに、本出願は、機械的食器洗浄中のガラス腐食を低減するための本発明の食器洗浄機用洗剤または食器洗浄機用洗剤用助剤の使用を提供する。

【実施例】

【0429】

汚れていないガラスを、連続的に作動させた食器洗浄機中で、標準的な市販の食器洗浄機用洗剤を使用して、水硬度0-1°（ドイツ硬度）にて洗浄した。比較例V1において、各洗浄サイクルについて24.5 gの標準的な市販の食器洗浄機用洗剤のみを投与した。比較例V2およびV3において、それぞれ、250 mgの酢酸亜鉛および400 mgの結晶性シート様ケイ酸塩Na-SKS-6（ $-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ）を、24.5 gの標準的な市販の食器洗浄機用洗剤と同時に投与した。本発明の実施例E1において、最終的に食器洗浄機用洗剤とは別に、250 mgの酢酸亜鉛および400 mgのNa-SKS-6をさらに投与した。洗浄操作を上記条件下で50回繰り返した。製品の全体的な外観を、以下に記載した評価基準を参照して評価した。

30

【0430】

結果を下表に示す：

【0431】

【表6】

	V1	V2	V3	E1
ソーダ石灰ガラス	T 2.5	T 1.5	T 1.5	T 0
カリクリスタル	T 3	T 2	T 2.5	T 0.5

40

評価基準：T0 = 曇りなし ~ T4 = ひどい曇り

【0432】

表は、亜鉛塩と結晶性シート様ケイ酸塩の組合せを含有する本発明の食器洗浄機用洗剤が、所定の条件下、亜鉛塩のみを含有する食器洗浄機用洗剤またはケイ酸塩のみを含有する食器洗浄機用洗剤よりも、著しく良好なガラス腐食特性を有することを示す。亜鉛塩とケイ酸塩の活性成分の組合せの腐食阻害効果は、個々の物質について観察された効果の総計を著しく上回っている。

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/05602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D3/12 C11D3/02 C11D3/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 12423 A (HENKEL KGAA) 14 February 2002 (2002-02-14) page 51; example E4; table 2 claims ---	1
X	WO 99 57237 A (HENKEL KGAA) 11 November 1999 (1999-11-11) page 13, line 2,3; claim 1 page 3, line 4-26 examples ---	1-14
X	DE 25 39 531 A (HENKEL & CIE GMBH) 17 March 1977 (1977-03-17) page 12, line 1-20; claims; examples page 6, paragraphs 2,3 page 18, last paragraph ---	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 October 2003		Date of mailing of the international search report 24/10/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Miller, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/05602

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03 016444 A (HENKEL KGAA) 27 February 2003 (2003-02-27) page 17, paragraph 3 -page 18, paragraph 3; claims ---	1-14
A	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1990 (1990-08-22) claims; examples ---	1-14
A	EP 0 387 997 A (PROCTER & GAMBLE) 19 September 1990 (1990-09-19) claims; examples ---	1-14
A	DE 44 37 486 A (HENKEL KGAA) 25 April 1996 (1996-04-25) claims; examples ---	1-14
A	EP 1 083 149 A (CLARIANT GMBH) 14 March 2001 (2001-03-14) claims; examples -----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05602

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0212423	A	14-02-2002	DE 10039100 A1 AU 1211902 A WO 0212423 A2	28-02-2002 18-02-2002 14-02-2002
WO 9957237	A	11-11-1999	DE 19819187 A1 WO 9957237 A1 EP 1076683 A1 JP 2003521553 T US 6462006 B1	11-11-1999 11-11-1999 21-02-2001 15-07-2003 08-10-2002
DE 2539531	A	17-03-1977	DE 2539531 A1	17-03-1977
WO 03016444	A	27-02-2003	DE 10153555 A1 DE 10162145 A1 WO 03016444 A2 DE 10140535 A1	22-05-2003 09-10-2003 27-02-2003 06-03-2003
EP 0383482	A	22-08-1990	US 4917812 A AT 141322 T AU 639684 B2 AU 4934390 A CA 2009048 A1 DE 69028028 D1 DE 69028028 T2 EP 0383482 A2 ES 2090092 T3 JP 2289700 A NZ 232479 A	17-04-1990 15-08-1996 05-08-1993 16-08-1990 13-08-1990 19-09-1996 06-03-1997 22-08-1990 16-10-1996 29-11-1990 23-12-1992
EP 0387997	A	19-09-1990	US 4933101 A AU 640120 B2 AU 4934890 A CA 2009051 A1 DE 69023155 D1 DE 69023155 T2 EP 0387997 A2 ES 2078300 T3 JP 2289699 A NZ 232477 A	12-06-1990 19-08-1993 16-08-1990 13-08-1990 30-11-1995 05-06-1996 19-09-1990 16-12-1995 29-11-1990 28-05-1991
DE 4437486	A	25-04-1996	DE 4437486 A1 WO 9612783 A1	25-04-1996 02-05-1996
EP 1083149	A	14-03-2001	DE 19943470 A1 EP 1083149 A2 JP 2001114509 A US 6407055 B1	15-03-2001 14-03-2001 24-04-2001 18-06-2002

## INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05602

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D3/12 C11D3/02 C11D3/20		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 12423 A (HENKEL KGAA) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Seite 51; Beispiel E4; Tabelle 2 Ansprüche ---	1
X	WO 99 57237 A (HENKEL KGAA) 11. November 1999 (1999-11-11) Seite 13, Zeile 2,3; Anspruch 1 Seite 3, Zeile 4-26 Beispiele ---	1-14
X	DE 25 39 531 A (HENKEL & CIE GMBH) 17. März 1977 (1977-03-17) Seite 12, Zeile 1-20; Ansprüche; Beispiele Seite 6, Absätze 2,3 Seite 18, letzter Absatz ---	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu erntnen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Oktober 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/10/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Miller, B

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05602

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 03 016444 A (HENKEL KGAA) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Seite 17, Absatz 3 -Seite 18, Absatz 3; Ansprüche ---	1-14
A	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1990 (1990-08-22) Ansprüche; Beispiele ---	1-14
A	EP 0 387 997 A (PROCTER & GAMBLE) 19. September 1990 (1990-09-19) Ansprüche; Beispiele ---	1-14
A	DE 44 37 486 A (HENKEL KGAA) 25. April 1996 (1996-04-25) Ansprüche; Beispiele ---	1-14
A	EP 1 083 149 A (CLARIANT GMBH) 14. März 2001 (2001-03-14) Ansprüche; Beispiele -----	1-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/05602

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0212423	A	14-02-2002	DE 10039100 A1	28-02-2002
			AU 1211902 A	18-02-2002
			WO 0212423 A2	14-02-2002
WO 9957237	A	11-11-1999	DE 19819187 A1	11-11-1999
			WO 9957237 A1	11-11-1999
			EP 1076683 A1	21-02-2001
			JP 2003521553 T	15-07-2003
			US 6462006 B1	08-10-2002
DE 2539531	A	17-03-1977	DE 2539531 A1	17-03-1977
WO 03016444	A	27-02-2003	DE 10153555 A1	22-05-2003
			DE 10162145 A1	09-10-2003
			WO 03016444 A2	27-02-2003
			DE 10140535 A1	06-03-2003
EP 0383482	A	22-08-1990	US 4917812 A	17-04-1990
			AT 141322 T	15-08-1996
			AU 639684 B2	05-08-1993
			AU 4934390 A	16-08-1990
			CA 2009048 A1	13-08-1990
			DE 69028028 D1	19-09-1996
			DE 69028028 T2	06-03-1997
			EP 0383482 A2	22-08-1990
			ES 2090092 T3	16-10-1996
			JP 2289700 A	29-11-1990
			NZ 232479 A	23-12-1992
			EP 0387997	A
AU 640120 B2	19-08-1993			
AU 4934890 A	16-08-1990			
CA 2009051 A1	13-08-1990			
DE 69023155 D1	30-11-1995			
DE 69023155 T2	05-06-1996			
EP 0387997 A2	19-09-1990			
ES 2078300 T3	16-12-1995			
JP 2289699 A	29-11-1990			
NZ 232477 A	28-05-1991			
DE 4437486	A	25-04-1996	DE 4437486 A1	25-04-1996
			WO 9612783 A1	02-05-1996
EP 1083149	A	14-03-2001	DE 19943470 A1	15-03-2001
			EP 1083149 A2	14-03-2001
			JP 2001114509 A	24-04-2001
			US 6407055 B1	18-06-2002

---

フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 アルント・ケスラー

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 8 9 モンハイム、フムボルトシュトラッセ 5 3 番

(72)発明者 ウルリッヒ・ペゲロヴ

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、パウリシュトラッセ 1 3 番

Fターム(参考) 4H003 BA18 DA19 EA15 EA24 EB07 EB08 EB30 FA15 FA30 FA38