

(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2016-536430

(P2016-536430A)

(43) 公表日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37	4H003
C 1 1 D 1/66 (2006.01)	C 1 1 D 1/66	
C 1 1 D 3/386 (2006.01)	C 1 1 D 3/386	
C 1 1 D 3/395 (2006.01)	C 1 1 D 3/395	
C 1 1 D 3/33 (2006.01)	C 1 1 D 3/33	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-541890 (P2016-541890)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年9月5日 (2014.9.5)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成28年5月12日 (2016.5.12)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/068924		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02015/036325		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成27年3月19日 (2015.3.19)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	13184570.3	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成25年9月16日 (2013.9.16)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	デテリンク, ユルゲン
			ドイツ、67117 リンブルガーホーフ、ロベルト・コッホ・ヴェーク 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 食器洗浄用洗剤での変性ポリアスパラギン酸の使用法

(57) 【要約】

本発明は、食器洗浄用洗剤に変性ポリアスパラギン酸を、特に分散剤、フィルム抑制剤及びスポット抑制剤として使用する方法に関する。また、本発明は、変性ポリアスパラギン酸を含有する食器洗浄用洗剤組成物に関する

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

食器洗浄用洗剤の添加剤として変性ポリアスパラギン酸を使用する方法であって、
該変性ポリアスパラギン酸が、次の成分、

(i) 50モル%～99モル%のアスパラギン酸と、

(i i) 1モル%～50モル%の少なくとも1種のカルボキシル含有化合物とを

重縮合させ、

続いて、該共縮合物を塩基の添加により加水分解することによって製造可能であり、
該成分 (i i) はアスパラギン酸ではない、

ことを特徴とする使用方法。

10

【請求項 2】

成分 (i) が50モル%～95モル%のアスパラギン酸であり、成分 (i i) が5モル%～50モル%の少なくとも1種のカルボキシル含有化合物である請求項 1 に記載の使用方法。

【請求項 3】

成分 (i) が80モル%～95モル%のアスパラギン酸であり、成分 (i i) が5モル%～20モル%の少なくとも1種のカルボキシル含有化合物である請求項 1 又は 2 に記載の使用方法。

【請求項 4】

成分 (i i) がモノカルボン酸、ポリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸及び/又はアミノ酸である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の使用方法。

20

【請求項 5】

成分 (i i) が 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、クエン酸、グリシン及びグルタミン酸からなる群から選ばれる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 6】

前記塩基が、アルカリ金属塩基及びアルカリ土類金属塩基、炭酸塩、アンモニア、第一級、第二級又は第三級アミン、並びに、第一級、第二級又は第三級アミノ基を有する塩基からなる群から選ばれる請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 7】

自動食器洗浄機用の食器洗浄用洗剤での請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の使用方法

30

【請求項 8】

該変性ポリアスパラギン酸が、次の成分

(i) 50モル%～99モル%、好ましくは60モル%～95モル%、特に好ましくは80モル%～95モル%、のアスパラギン酸及びメタンサルホン酸、ここで、両者の比が200:1～5:1、好ましくは100:1～10:1、特に好ましくは50:1～12:1であり、

(i i) 1モル%～50モル%、好ましくは5モル%～40モル%、特に好ましくは5モル%～20モル%の少なくとも1種のカルボキシル含有化合物、

を重縮合させ、

40

続いて、該共縮合物を塩基の添加により加水分解することによって製造可能であり、

該成分 (i i) はアスパラギン酸ではない請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 9】

(a) 1質量%～20質量%の、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の、少なくとも1種の変性ポリアスパラギン酸、

(b) 0質量%～50質量%の錯化剤、

(c) 0.1質量%～80質量%のビルダー及び/又はコビルダー、

(d) 0.1質量%～20質量%の非イオン性界面活性剤、

(e) 0質量%～30質量%の漂白剤及び漂白活性化剤、

50

(f) 0 質量% ~ 8 質量% の酵素、及び

(g) 0 質量% ~ 5 0 質量% の添加剤

を含むことを特徴とする食器洗浄用洗剤組成物。

【請求項 1 0】

前記組成物が、食器洗浄機に好適である請求項 9 に記載の食器洗浄用洗剤組成物。

【請求項 1 1】

(a) 2 ~ 1 2 質量% の、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の、少なくとも 1 種の変性ポリアスパラギン酸、

(b) 3 質量% ~ 5 0 質量% のメチルグリシン二酢酸及びその塩、

(c) 1 5 質量% ~ 6 5 質量% のビルダー及び / 又はコビルダー、

(d) 0 . 5 質量% ~ 1 0 質量% の非イオン性界面活性剤、

(e) 0 質量% ~ 3 0 質量% の漂白剤及び漂白活性化剤、

(f) 0 質量% ~ 8 質量% の酵素、及び

(g) 0 質量% ~ 5 0 質量% の添加剤

を含む請求項 9 又は 1 0 に記載の食器洗浄用洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、食器洗浄用 (dishwashing) 洗剤に変性ポリアスパラギン酸を、特に分散剤、フィルム (film) 抑制剤及びスポット (spot) 抑制剤として使用する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

カルボキシ基を含有するモノマーの重合体は、ラジカル重合によって得ることができ、何年もの間にわたって、リン酸塩を含む、又は、含まない自動食器洗浄用洗剤の重要な構成要素であった。かかる重合体は、汚れを分散消散させる効果、及びフィルム形成を抑制する効果を発揮する結果として、自動食器洗浄用洗剤のもつ洗浄及びきれいなすすぎ性能に対して多くの貢献をなしている。例えば、硬さを形成するカルシウム及びマグネシウムイオンの塩類が食器類上に堆積して残らないことを保証する。この目的のために、アクリル酸のホモポリマー及びコポリマーがしばしば用いられている。

【0 0 0 3】

しかし、ラジカル重合によって得られるカルボキシ基を含有するモノマーの重合体は、例えば、公共の下水道事業で見られるような、好氣的条件下で生分解性ではないという点に不利益がある。

【0 0 0 4】

したがって、環境問題に対する意識が増していることから、アクリル酸をベースとしたポリカルボン酸塩に代わる生分解性重合体に対する需要が増大している。しかし、例えば、ポリアスパラギン酸又はカルボキシメチル化イヌリンのような市販されている生分解性高分子だけが、商業的観点で、何とか、承認を得ただけである。その理由は多種多様であるが、例えば、特定の用途ではその効果が不適切なこと、生産工程が複雑であったり供給物質が高価であったりして全体コストが高すぎることで、当該重合体合成に際してフレキシビリティが全くないか又は極めて少ないことなどが挙げられる。例えば、実施されている、ポリアスパラギン酸の製造プロセスでは、構造、分子量及び中和度合いに関して、大きいバリエーションをとることができない。この点、ポリアクリル酸を製造する方法とは対照的である。ポリアスパラギン酸は中和された形態でナトリウム塩として得られる。その分子量は、製造プロセスによって異なるが、2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 g / モルの間、又は 5 0 0 0 ~ 6 0 0 0 g / モルの間で変動する。したがって、その高分子構造又は分子量を特定の応用分野の要求に適合させるように、目標とするプロセスを変更することは、もしたとえそれが可能であると仮定しても、極めて限定された範囲に止まる。

【0 0 0 5】

W O 2 0 1 1 / 0 0 1 1 7 0 はポリアスパラギン酸、液体非イオン性界面活性剤及び少

10

20

30

40

50

なくとも1種の固体非イオン性界面活性剤からなる自動食器洗浄用の洗浄組成物について記載しているが、ポリアスパラギン酸の製造については何ら記載されていない。WO 2009/095645はポリアスパラギン酸を主鎖とする変性ポリアスパラギン酸をフィルム防止剤としてさらに有する洗剤及びクリーナー組成物について開示している。変性ポリアスパラギン酸は、ポリアスパラギン酸又はポリスクシンイミドとPO/EOPブロック共重合体、ポリエチレンイミン又はアデノシン三リン酸との反応によって得られる。しかし、そのようなポリアスパラギン酸の主鎖の分子量を調節することは、万一、可能であると仮定しても、極めて困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】WO 2011/001170

【特許文献2】WO 2009/095645

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明の目的は、食器洗浄用洗剤に用いる添加剤としての重合体、特に自動食器洗浄用のリン酸塩を含まない食器洗浄用洗剤処方物に用いる添加剤としての重合体であって、送水(water conveying)システム中でフィルム形成を抑制するのに利用することができ、また、高分子構造とその分子量とを可変的に調整することができ、さらには、生分解性でもある、重合体を提供することであった。本発明では、重合体の分子量は、理想的には、1000~10000g/モルの間で調整することができる。

【0008】

この目的は、特許請求の範囲に係り、かつ、下記の詳細な説明及び実施例に記載する本発明によって達成された。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、食器洗浄用洗剤の添加剤として変性ポリアスパラギン酸を使用する方法、及び、変性ポリアスパラギン酸を含有する食器洗浄用洗剤組成物に関する。本発明について用いることができる変性ポリアスパラギン酸は、下記の成分、

(i) 50~99モル%のアスパラギン酸と

(ii) 1~50モル%の少なくとも1種のカルボキシル含有化合物と

の重縮合反応、

及び、続いて、該共縮合物(cocondensate)を塩基の添加により加水分解することによって製造することができるものである。ただし、成分(ii)はアスパラギン酸ではない。本明細書に記載し、かつ、本発明に用いるための変性ポリアスパラギン酸の他に、本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は、さらに、錯化剤、ビルダー及び/又はコビルダー、非イオン性界面活性剤、漂白剤及び/又は漂白活性化剤、酵素を含み、必要に応じて、さらに別の添加剤をも含むものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書に記載したポリアスパラギン酸の製造プロセスでは、塩基を添加して加水分解を行う工程に続いて、最初に、該ポリアスパラギン酸は塩の形態で得られ、当業者なら容易に認識するところである。酸の形態のポリアスパラギン酸はその塩を酸性化する工程を更に行うことによって直接得ることができる。なお、この工程は当業者にとってはよく知られた方法で実施することができる。この方法に適切な酸は、特に、鉱酸、例えば、硫酸又は塩酸である。この場合、ただポリアスパラギン酸の塩それだけが、例えば、中間体として、所望である場合には、上記した後で行う酸性化工程を省くことが可能である。本発明に関連してポリアスパラギン酸について論じるときはいつでも、そこには、それに対応する塩もまた同様に含まれるものである。その理由は、かかる塩は、特定の酸性化工程を後

10

20

30

40

50

で行うことにより得られる可能性のある、又は得られるものであるからであり、また、当業者によってもそのように認識されるところである。

【0011】

変性ポリアスパラギン酸の塩についての酸性化は、任意の工程であるが、例えば、硫酸又は塩酸のような濃縮又は希薄鉱酸の規定量を変性ポリアスパラギン酸ナトリウム塩の水溶液に加えることにより実施することができる。その酸性化は、Amberlite IR 120（水素形）のような酸性イオン交換体を用いる処理によって行うことができる。このとき、イオン交換体を詰めたカラムに該変性ポリアスパラギン酸Na塩水溶液を溢れるまで流し込むようにする。

【0012】

本発明に従って使われる変性ポリアスパラギン酸は、食器洗浄用（dishwashing）洗剤の添加剤として、特に、自動食器洗浄用（machine dishwashing）の食器洗浄用洗剤の添加剤として、驚くほどに良好な使用適性を示し、さらに、極めて良好な分散特性、フィルム（film）抑制剤特性及びスポット（spot）抑制特性を有している。さらに、かかる変性ポリアスパラギン酸は、生分解性であって、可変的な分子量で製造することができる。

【0013】

したがって、本発明は、食器洗浄用組成物、特に、自動食器洗浄用の食器洗浄用組成物の添加剤として - 例えば、分散剤、フィルム抑制剤又はスポット抑制剤に限定されない - 変性ポリアスパラギン酸を使用する方法に関する。該変性ポリアスパラギン酸は、次の成分

(i) 50～99モル%、好ましくは60～95モル%、特に好ましくは80～95モル%、のアスパラギン酸、及び

(ii) 1～50モル%、好ましくは5～40モル%、特に好ましくは5～20モル%の少なくとも1種のカルボキシル含有化合物を重縮合させ、続いて、該共縮合物を塩基の添加により加水分解することにより製造可能である。なお、成分(ii)はアスパラギン酸ではない。

【0014】

また、本発明は、本書で例示し記載するように製造することが可能な変性ポリアスパラギン酸を含む、食器洗浄用洗剤組成物、特に、自動食器洗浄用の食器洗浄用洗剤組成物に関する。したがって、本発明に関連する変性ポリアスパラギン酸の製造についての記載は、一般に、食器洗浄用洗剤中に添加剤として該変性ポリアスパラギン酸を使用する本発明に係る方法、及び、本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物の構成成分として変性ポリアスパラギン酸を使用する方法、の双方に関するものである。

【0015】

本発明に従って用いる、ポリアスパラギン酸の製造に関して使用するアスパラギン酸は、L-又はD-及びDL-アスパラギン酸のいずれかであることができる。好ましいのは、L-アスパラギン酸を用いることである。

【0016】

本発明に従って用いるアスパラギン酸の製造に使用するカルボキシル含有化合物(ii)は、とりわけ、カルボン酸（モノカルボン酸又はポリカルボン酸）、ヒドロキシカルボン酸及び/又はアミノ酸（アスパラギン酸以外の）であることができる。該カルボン酸又はヒドロキシカルボン酸は、好ましくは多塩基性である。これに関連して、多塩基性のカルボン酸を、本発明に用いるポリアスパラギン酸の製造に使用することができる。これには、例えば、シュウ酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、アコニット酸、コハク酸、マロン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ジグリコール酸、グルタル酸、C₁～C₂₆アルキルコハク酸（例えばオクチルコハク酸）、C₂～C₂₆アルケニルコハク酸（例えばオクテニルコハク酸）、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,1,3,3-プロパントトラカルボン酸、1,1,2,2-エタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,2,3-プロパントテトラカルボン酸、又は1,3,3,5-ペンタンテトラカルボン酸がある。さらに、これに関連して多塩基性のヒド

10

20

30

40

50

ロキシカルボン酸、例えばクエン酸、イソクエン酸、粘液酸、酒石酸、タルトロン酸、あるいはリンゴ酸を用いることも可能である。これに関連して、使用することができるアミノ酸としては、特に、アミノカルボン酸（例えば、グルタミン酸、システイン）、塩基性のジアミノカルボン酸（例えば、リシン、アルギニン、ヒスチジン、アミノカプロラクタム）、中性のアミノ酸（例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、システイン、ノルロイシン、カプロラクタム、アスパラギン、イソアスパラギン、グルタミン、イソグルタミン）、アミノスルホン酸（例えば、タウリン）、ヒドロキシルアミノ酸（例えば、ヒドロキシプロリン、セリン、トレオニン）、イミノカルボン酸（例えば、プロリン、イミノ二酢酸）、又は芳香族及び複素環アミノ酸（例えば、アントラニル酸、トリプトファン、チロシン、ヒスチジン）があげられる。ただし、アスパラギン酸は除く。本発明に用いる変性ポリアスパラギン酸の製造に関連して、好ましいカルボキシル含有化合物（*ii*）としては、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、クエン酸、グリシン、グルタミン酸、イタコン酸、コハク酸、タウリン、マレイン酸及びグルタル酸が挙げられ、特に好ましいのは、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、クエン酸、グリシン及びグルタミン酸である。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明に従って用いることができる変性ポリアスパラギン酸の製造で、該共縮合物（*condensate*）の加水分解のために用いることができる塩基としては、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム又は水酸化バリウムのような、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩基；炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムのような炭酸塩；アンモニア及び第一級、第二級又は第三級アミン；第一級、第二級又は第三級アミノ基を有するその他の塩基がある。本発明に関連して、好ましいのは、水酸化ナトリウム溶液又は水酸化アンモニウムである。

【0018】

一般に、本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸の製造は、上記で、さらには、下記で例示し説明するように、アスパラギン酸と少なくとも1種のカルボキシル含有化合物（アスパラギン酸ではない）とを重縮合させ、その後、塩基を加えてその共縮合物の加水分解を行うことにより実施する。かかる変性ポリアスパラギン酸の製造は、また、DE 4 221 875.6 に実施例を通して開示されている。本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸の製造に関しては、後述する実施例により説明する。この製造に関する記載は、本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸を制限するものと理解してはならない。本発明に従って用いるポリアスパラギン酸は、下記の製造方法の説明によって製造されるものだけでなく、それに続いて行うプロセスによって製造されるものも同様に含むものである。本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸は、成分（*i*）及び（*ii*）、すなわち、本書で記載するモル比のアスパラギン酸と少なくとも1種のカルボキシル含有化合物との重縮合によって製造することができる。重縮合は、100 ~ 270、好ましくは、120 ~ 250、特に好ましくは、180 ~ 220で行うことができる。縮合（加熱）は、真空内で、又は不活性ガス雰囲気内（例えば、 N_2 又はアルゴン）で実施するのが好ましい。しかし、縮合は、また、加圧下で、又はガス流内で、例えば、二酸化炭素、空気、酸素又は水蒸気内で行うこともできる。縮合反応時間は、一般に、選ぶ反応条件によって変わるが、1分 ~ 50時間、好ましくは5 ~ 8時間である。重縮合は、例えば、固相で行うことができ、最初に、アスパラギン酸と少なくとも1種のカルボキシル含有化合物（*ii*）との水溶液又は懸濁液を調製し、その液を蒸発乾固させる。この間に、すでに、縮合が始まっている可能性がある。縮合を行う適切な反応装置の具体例には、固体の縮合を反応の水を除去することにより行うことができる、加熱ベルト、混練機、ミキサー、パドル乾燥機、押出機、ロータリキルン及びそれ以外の加熱可能な装置類がある。低分子量の重縮合体の場合は、耐圧性の密閉容器内で、生成する反応水を除去しないで、又はその一部だけを除去することによって、製造することができる。重縮合は、また、赤外線又はマイクロ波を用いて実施することもできる。酸触媒による重縮合も、例えば、リン又は硫黄の無機酸を用いることにより、又はハロゲン化水素を用いることにより同じく可

能である。このタイプの酸触媒による重縮合も、同じくDE4221875.6に記載されている。

【0019】

アスパラギン酸の重縮合の間にメタンスルホン酸の少量を加えることによって、ポリスクシンイミド中間体の加水分解に続いて得られるポリアスパラギン酸の分子量を調整することも可能である。本発明においては、また、アスパラギン酸(i)及びカルボキシル含有化合物(ii)以外にも、重縮合の際の添加剤としてメタンスルホン酸を使用し、その後、明細書に記載したように、生成する共重縮合物を塩基で加水分解することで、本発明に従って用いられる変性ポリアスパラギン酸を製造することが可能である。アスパラギン酸(i)の、及び、カルボキシル含有化合物(ii)の縮合工程でのメタンスルホン酸に対するモル比は、理想的には、200:1~5:1、好ましくは100:1~10:1、特に好ましくは50:1~12:1であるべきである。本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸の製造に関する、本発明のこの実施形態では、50~99モル%、好ましくは60~95モル%、特に好ましくは80~95モル%のアスパラギン酸及び1~50モル%、好ましくは5~40モル%、特に好ましくは5~20モル%のカルボキシル含有化合物を、メタンスルホン酸と、200:1~5:1、好ましくは100:1~10:1、特に好ましくは50:1~12:1の比で、本書に記載したように重縮合させるものである。メタンスルホン酸はポリアスパラギン酸のように生分解性である。メタンスルホン酸の少量が重合体生成物に残留する可能性があるが、エコロジー上の不利は生じないし、また、多数の用途でその性能に影響を与えるものでもない。複雑な精密検査(work-up)、すなわち精製は不必要である。したがって、精密検査に起因する収率ロスを回避することができる。

10

20

【0020】

アスパラギン酸と使用予定のカルボキシル含有化合物(ii)(メタンスルホン酸の有無にかかわらず)との熱的重縮合の間に、その重縮合体が、一般に、水不溶性の、変性ポリアスパルトイミド(polyaspartimide)の形態で製造される。場合によっては、水溶性の形態で得られることもある(例えば、L-アスパラギン酸とクエン酸との重縮合の場合)。アスパラギン酸の共縮合物は、未反応の出発物質から精製することができ、例えば、縮合生成物を粉碎して、そして水を用いて10~100までの温度でそれを抽出することによって精製する。この間に、未反応の供給物質は溶出され、任意で使用したメタンスルホン酸は洗浄除去される。未反応のアスパラギン酸は、1Nの塩酸で容易に抽出することにより溶出することができる。

30

【0021】

変性ポリアスパラギン酸は、好ましくは、重縮合物から得られる。詳細には、ポリ共縮合物(polycocondensate)を水にスラリー化し、又は溶解させ(ポリ共縮合物がすでに水溶性である場合には、例えば、L-アスパラギン酸とクエン酸からのポリ共縮合物である場合)、加水分解し、好ましくは0~90の温度で塩基を加えることで中和させることによる。加水分解及び中和は、好ましくは、8~10のpHで行なわれる。適当な塩基は、例えば、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム又は水酸化バリウムのような、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩基である。また、同様に適当な塩基は、例えば、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムのような炭酸塩である。さらに、同様に適当な塩基は、アンモニア、及び第一級、第二級、又は第三級アミン、及び第一級、第二級、又は第三級アミノ基を有するその他の塩基である。ポリアスパルトイミドとの反応にアミンを用いる場合、そのアミンを、塩のように、又はアミドのように、その反応性が高いことに起因して、ポリアスパラギン酸に結合させることができる。塩基による処理の場合には、部分的に、又は完全に中和されたポリ共縮合物が得られ、それは、その前に行われる重縮合反応での供給原料に応じて、成分(i)に係るアスパラギン酸50~99モル%、及び少なくとも1種のカルボキシル基含有化合物(ii)1~50モル%(本書に記載した比率のメタンスルホン酸の有無にかかわらず)を、塩基に対応する塩の形態で含むポリ共縮合物である。

40

50

【0022】

本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸及び/又はその塩は、水溶液として、又は固体の形態で、例えば、粉末又は粒状体の形態で用いることができる。当業者には知られているように、粉末又は粒状体の形態は、ポリアスパラギン酸又はその塩の水溶液を、例えば、噴霧乾燥、噴霧造粒、流動層噴霧造粒、ローラー乾燥又は凍結乾燥することにより得られる。

【0023】

また、本発明は、食器洗浄用洗剤組成物、特に自動食器洗浄に適した食器洗浄用洗剤組成物に関する。該組成物は、本書に記載し、本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸に加えて、さらに、錯化剤、ビルダー、コビルダー、非イオン性界面活性剤、漂白剤及び/又は漂白活性化剤、酵素、及び任意の更なる添加剤、例えば、溶剤を含むものである。本明細書に記載され、かつ、本発明に従って用いる変性ポリアスパラギン酸は、種々の発現形態の剤形 (formulation) (混合物) 内へ、直接、当業者に知られたプロセスによって、合体することができる。この点に関し、特に、固体剤形、例えば、粉体、タブレット、ゲル様剤形、及び液体剤形が挙げられる。

10

【0024】

本明細書に記載した、本発明に用いる変性ポリアスパラギン酸を、自動食器洗浄用洗剤に特に有利に使用することができる。本書では、該酸は、特に、無機のフィルム及び有機のフィルムの両者に対してフィルム抑制効果を発揮する点で特徴づけられる。特に、該酸は、カルシウム及びマグネシウム炭酸塩、並びにカルシウム及びマグネシウムリン酸塩及びホスホン酸塩からなるフィルムを抑制する。さらに、該酸は、洗浄液の汚れ成分に由来する堆積物、例えば、グリース様フィルム、タンパク質フィルム及びデンプンフィルムの形成を防止する。

20

【0025】

本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は、液体、ゲル状又は固体の形態で、一つ以上の相として、錠剤として、又は他の投薬単位に類似の形態で、包装して、又は無包装で、提供することができる。

【0026】

本明細書に記載した、本発明に用いる変性ポリアスパラギン酸は、多成分性製品システム (洗浄剤、すすぎ助剤、再生塩の別々の個別の使用)、又は、洗浄剤、すすぎ助剤、再生塩の諸機能が一つの製品に一体化した食器洗浄用洗剤 (例えば、スリーインワン (3-in-1) 製品、シックスインワン (6-in-1) 製品、ナインインワン (9-in-1) 製品、オールインワン製品) の態様で用いることができる。

30

【0027】

本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は下記の成分を含む。

【0028】

(a) 1 ~ 20 質量%、好ましくは 1 ~ 15 質量%、特に好ましくは 2 ~ 12 質量%の、本書に記載した、かつ、本発明に従って用いる、少なくとも 1 種の変性ポリアスパラギン酸、

(b) 0 ~ 50 質量%の錯化剤、

(c) 0.1 ~ 80 質量%のビルダー及び/又はコビルダー、

(d) 0.1 ~ 20 質量%の非イオン性界面活性剤、

(e) 0 ~ 30 質量%の漂白剤、漂白活性化剤、及び漂白触媒、

(f) 0 ~ 8 質量%の酵素、及び

(g) 0 ~ 50 質量%の添加剤。

40

【0029】

本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は、特に、自動食器洗浄用の食器洗浄洗剤組成物として好適である。したがって、一実施形態では、本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は、自動食器洗浄用洗剤組成物である。

【0030】

50

用いることができる錯化剤 (b) の例としては：ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、メチルグリシン二酢酸、グルタミン酸二酢酸、イミノジコハク酸、ヒドロキシイミノジコハク酸、エチレンジアミンジコハク酸、アスパラギン酸二酢酸、及びそれらの酸の塩が挙げられる。好ましい錯化剤 (b) は、メチルグリシン二酢酸、グルタミン酸二酢酸、及びそれらの塩である。特に好ましい錯化剤 (b) はメチルグリシン二酢酸とその塩である。本発明によれば、好ましいのは 3 ~ 50 質量%の錯化剤 (b) を使用することである。

【 0 0 3 1 】

用いることのできるビルダー及びノ又はコビルダー (c) は、特に、水溶性か、又は水不溶性の物質であり、その主な役割はカルシウム及びマグネシウムイオンを結合させることに本質がある。これらは低分子量カルボン酸とその塩であってもよく、例えば、アルカリ金属クエン酸塩、特に無水クエン酸三ナトリウム又はクエン酸三ナトリウム二水和物、アルカリ金属コハク酸塩、アルカリ金属マロネート、脂肪酸スルホネート、オキシジスクシネート、アルキル又はアルケニルジスクシネート、グルコン酸、オキサジアセテート、カルボキシメチルオキシスクシネート、酒石酸モノスクシネート、酒石酸ジスクシネート、酒石酸モノアセテート、酒石酸ジアセテート、及び - ヒドロキシプロピオン酸がある。

10

【 0 0 3 2 】

本発明に係る洗浄剤 (cleaner) 中に存在することができるコビルダー特性を有するさらなる物質の種類はホスホン酸塩である。これらは、特定のヒドロキシルアルカン - 及びアミノアルカンホスホン酸塩である。ヒドロキシルアルカンホスホン酸塩のうち、1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホネート (H E D P) がコビルダーとして特に重要である。その物質は、好ましくは、ナトリウム塩として使用され、その二ナトリウム塩は反応液を中性とし、四ナトリウム塩は反応液をアルカリ性 (p H 9) とする。適当なアミノアルカンホスホン酸塩は、好ましくはエチレンジアミンテトラメチレンホスホネート (E D T M P)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネート (D T P M P)、及びそれらの高級同族体である。これらは、好ましくは、例えば、中性反応するナトリウム塩の形態で使用され、例えば E D T M P のヘキサナトリウム塩として、又は D T P M P のヘプタ - 及びオクタナトリウム塩として用いられる。ホスホン酸塩の群から選ばれて本発明で用いるビルダーは、好ましくは H E D P である。さらに、アミノアルカンホスホン酸塩は、顕著な重金属結合能を持っている。さらに、アミノアルカンホスホン酸塩は、顕著な重金属結合能を持っている。したがって、特に、該組成物がさらに漂白剤を含む場合は、アミノアルカンホスホン酸塩を、特に D T P M P を用いること、あるいは、特定のホスホン酸塩混合物を用いることが好ましい場合がある。

20

30

【 0 0 3 3 】

とりわけ、ケイ酸塩をビルダーとして使用することができる。一般式 $N a M S i _ x O _ 2$
 $_ x + 1 y H _ 2 O$ で表わされる結晶質の層状ケイ酸塩を存在させることができる。式中、M はナトリウム又は水素であり、x は 1 . 9 ~ 2 2、好ましくは 1 . 9 ~ 4 の数であり、ここで x の特に好ましい数値は 2、3 又は 4 であり、y は 0 ~ 3 3、好ましくは 0 ~ 2 0 の数である。加えて、非晶質ケイ酸ナトリウムで、 $S i O _ 2 : N a _ 2 O$ の比が 1 ~ 3 . 5、好ましくは 1 . 6 ~ 3、特に 2 ~ 2 . 8 であるものも用いることができる。

40

【 0 0 3 4 】

さらに、本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物に関して使用し得るビルダー及びノ又はコビルダー (c) は、炭酸塩と炭酸水素塩であり、そのなかでも、アルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。

【 0 0 3 5 】

コビルダーとして、2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 g / モルの重量平均モル質量 (weight-average molar mass) を有する、アクリル酸の、又は、メタクリル酸のホモポリマー及びコポリマーを用いることもできる。適切なコモノマーは、特に、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、及び、これら酸の無水物、例えば、

50

無水マレイン酸などである。スルホン酸基を含有するモノマー、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸及びビニルスルホン酸も、同様に適切である。疎水性モノマーも、同様に適切であり、例えば、イソブテン、ジイソブテン、スチレン、10個以上の炭素原子を有するアルファ-オレフィンなどがある。ヒドロキシ官能基又はアルキレンオキシド基を有する親水性モノマーも、同様にモノマーとして使用することができる。例えば、アリルアルコール及びイソプレノール、並びにそれらのアルコキシレート及びメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0036】

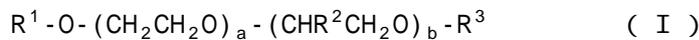
本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物に関連しビルダー及び/又はコビルダーの好ましい量は、5~80質量%、特に好ましくは10~75質量%、15~70質量%又は15~65質量%である。

10

【0037】

本発明の食器洗浄用洗剤組成物に用いることができる非イオン性界面活性剤(d)は、例えば、発泡性の弱い、すなわち低発泡性の非イオン性界面活性剤である。この界面活性剤は、0.1~20質量%、好ましくは0.1~15質量%、特に好ましくは0.25~10質量%又は0.5~10質量%の割合で存在することができる。好適な非イオン性界面活性剤は、とりわけ、下記の一般式(I)の界面活性剤を含む。

【0038】



20

【0039】

式中、 R^1 は、8~22個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキル基であり、 R^2 及び R^3 は、互いに独立して、水素又は1~10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキル基又はHであり、ここで R^2 がメチルであることが好ましい。

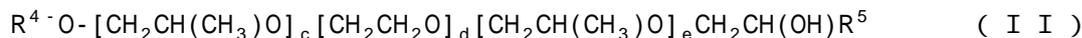
【0040】

a及びbは、互いに独立して、0~300である。好ましいのは、 $a=1~100$ 、 $b=0~30$ である。

【0041】

また、下記式(II)の界面活性剤も本発明に適切である。

【0042】



30

【0043】

式中、 R^4 は、4~22個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基又はそれらの混合基であり、

R^5 は、2~26個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖の炭化水素基又はそれらの混合基であり、

c及びeは0と40の間の数値であり、

dは少なくとも15の数値である。

【0044】

また、下記式(III)の界面活性剤も本発明について適切である。

40

【0045】



【0046】

式中、 R^6 は、8~16個の炭素原子を有する分枝鎖又は非分枝鎖アルキル基であり、

R^7 及び R^8 は、互いに独立して、H、又は1~5個の炭素原子を有する分枝鎖又は非分枝鎖アルキル基であり、

R^9 は、5~17個の炭素原子を有する非分枝鎖アルキル基であり、

f及びhは、互いに独立して、1~5の数であり、

gは13~35の数である。

【0047】

50

式(I)、(II)及び(III)の界面活性剤は、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーのいずれかであり得る。好ましいのは、ブロックコポリマーの形態である。

【0048】

また、本発明に関して、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるジ-及びマルチブロックコポリマーを使用することができ、例えば、Pluronic(登録商標)(BASF SE)又はTetronic(登録商標)(BASF社)の商品名で市販されている。また、ソルビタンエステルとエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドとの反応生成物を用いることもできる。同様に、アミノオキシド又はアルキルグリコシドも適切である。好適な非イオン性界面活性剤の概要が、EP-A 851023及びDE-A 19819187に記載されている。

10

【0049】

2つ以上の異なる非イオン性界面活性剤の混合物も存在することができる。本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は、さらに、アニオン性及び両性イオン性界面活性剤を、好ましくは、非イオン性界面活性剤との混合物の形態で含むことができる。好適なアニオン性及び両性イオン性界面活性剤は、同様に、EP-A 851023及びDE-A 19819187に記載されている。

【0050】

本発明の食器洗浄用洗剤組成物に関して使用することができる漂白剤と漂白活性化剤(e)は、当業者に知られている代表例である。漂白剤は酸素系漂白剤と塩素含有漂白剤に分類される。用いる酸素系漂白剤は、アルカリ金属過ホウ酸塩及びその水和物、並びにアルカリ金属過炭酸塩である。本発明で好ましい漂白剤は、一(モノ)又は四水和物の形態の過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム又は過炭酸ナトリウムの水和物である。酸素系漂白剤としては、過硫酸塩及び過酸化水素を使用することも同様に可能である。通常酸素系漂白剤は、また、有機過酸であり、例えば、過安息香酸、ペルオキシアルファ-ナフトエ酸、ペルオキシラウリル酸、ペルオキシステアリン酸、フタルイミドペルオキシカプロン酸、1,12-ジペルオキシドデカン二酸、1,9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシソフタル酸又は2-デシルジペルオキシブタン-1,4-二酸がある。また、以下の酸素系漂白剤も、食器洗浄用洗剤組成物に用いることができる。すなわち、カチオン性ペルオキシ酸(特許出願US 5,422,028、US 5,294,362及びUS 5,292,447に記載)、及びスルホニルペルオキシ酸(特許出願US 5,039,447に記載)も使用できる。この酸素系漂白剤は、全食器洗浄用洗剤組成物に対して、一般的には0.1~30質量%、好ましくは1~20質量%、特に好ましくは3~15質量%の量で存在することができる。

20

30

【0051】

塩素含有漂白剤も、塩素含有漂白剤と過酸化物含有漂白剤との組み合わせも、同様に、本発明の食器洗浄用洗剤組成物に使用することができる。既知の塩素含有漂白剤としては、例えば、1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、N-クロロスルファミド、クロラミンT、ジクロラミンT、クロラミンB、N,N'-ジクロロベンゾイルウレア、p-トルエンスルホンジクロロアミド又はトリクロロエチルアミンがある。ここで好適な塩素含有漂白剤は、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸マグネシウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム又はジクロロイソシアヌル酸ナトリウムである。これに関連して、この塩素含有漂白剤は、全食器洗浄用洗剤組成物に対して、0.1~30質量%、好ましくは0.1~20質量%、好ましくは0.2~10質量%、特に好ましくは0.3~8質量%の量で存在することができる。

40

【0052】

また、例えば、ホスホン酸塩、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、メタケイ酸塩又はマグネシウム塩などのような漂白安定剤を少量添加することができる。

【0053】

本発明にあつては、漂白活性化剤は、過加水分解(perhydrolysis)条件下で、好ましくは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

50

酸及び/又は置換された過安息香酸を生成する化合物であることができる。この関連で適切であるのは、とりわけ、1つ以上のN-もしくはO-アシル基及び/又は任意に置換されたベンゾイル基を含有する化合物であり、例えば、無水物、エステル、イミド、アシル化イミダゾール又はオキシムの群から選ばれる物質である。具体例としては、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、テトラアセチルメチレンジアミン(TAMD)、テトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、テトラアセチルヘキシレンジアミン(TAHD)、例えば、N-ノナノイルスクシニミド(NOSI)のようなN-アシルイミド、例えば、n-ノナノイル-又はイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート(n-又はイソ-NOBS)のようなアシル化フェノールスルホネート、ペンタアセチルグルコース(PAG)、1,5-ジアセチル-2,2-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)又はイサト酸無水物(ISA)がある。漂白活性化剤として同様に適しているのは、ニトリル第4級アンモニウム塩(quats)であり、例えば、N-メチルモルホリニウムアセトニトリル塩(MMA塩)又はトリメチルアンモニウムアセトニトリル塩(TMAQ塩)などがある。好ましくは、ポリアシル化アルキレンジアミン、特に好ましくはTAED、N-アシルイミド、特に好ましくはNOSI、アシル化フェノールスルホネート、特に好ましくはn-又はイソ-NOBS、MMA、及びTMAQからなる群から選ばれる漂白活性化剤が適切である。本発明については、この漂白活性化剤は、全食器洗浄用洗剤組成物に対して、0.1~30質量%、好ましくは0.1~10質量%、好ましくは1~9質量%、特に好ましくは1.5~8質量%の量で用いることができる。

従来の漂白活性化剤に加えて、又はその代わりに、いわゆる漂白触媒をリンス助剤粒子内に組み込むことも可能である。これらの物質は、漂白を増強する遷移金属塩又は遷移金属錯体であり、例えば、マンガン-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-、モリブデン-サレン錯体又はカルボニル錯体がある。マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、モリブデン、チタン、バナジウム及び銅錯体で窒素含有三脚リガンドを有するもの、及びコバルト-、鉄-、銅-及びルテニウム-アミン錯体も、漂白触媒として使用することができる。

【0054】

成分(f)としては、本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は、0~8質量%の酵素を含むことができる。食器洗浄用洗剤組成物が酵素を含む場合、酵素は、好ましくは0.1~8質量%の量で含まれる。酵素を食器洗浄用洗剤に添加することができるとするのは、洗浄性能を向上させるため、あるいは、より穏やかな条件下でも(例えば、より低い温度でも)同じ品質の洗浄性能を確保するためである。酵素は、遊離の形態で用いることができる、又は、化学的もしくは物理的に支持体上に固定化した形態で、又はカプセル化した形態で用いることができる。これに関連して、最も頻繁に使用される酵素には、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ及びプロテアーゼが含まれる。さらに、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼを使用することもできる。本発明によれば、アミラーゼ及びプロテアーゼを使用することが好ましいものである。

【0055】

本発明の食器洗浄用洗剤組成物に関して、添加剤(g)としては、例えば、アニオン性又は両性イオン性界面活性剤、アルカリキャリア、高分子分散剤、腐食防止剤、消泡剤、染料、香料、充填剤、錠剤崩壊剤、有機溶剤、錠剤化補助剤、崩壊剤、増粘剤、溶解促進剤、又は水を使用することができる。使用することができるアルカリキャリアとしては、既にビルダー物質として特定した、アンモニウム又はアルカリ金属炭酸塩、アンモニウム又はアルカリ金属炭酸水素塩及びアンモニウム又はアルカリ金属セスキ炭酸塩以外に、例えば、アンモニウム又はアルカリ金属水酸化物、アンモニウム又はアルカリ金属ケイ酸塩及びアンモニウム又はアルカリメタケイ酸塩、及びこれら物質の混合物がある。

【0056】

腐食防止剤としては、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及び遷移金属の塩又は錯体の群から、とりわけ、銀保護剤(silver protector)を使用することができる。

【0057】

10

20

30

40

50

ガラスの腐食は、ガラス製品の曇り、虹色、縞や線から明らかであるが、これを防止するためには、好ましいのは、ガラス腐食防止剤を使用することである。好ましいガラス腐食防止剤は、例えば、マグネシウム、亜鉛及びビスマスの塩及び錯体である。

【0058】

パラフィン油及びシリコン油を、必要に応じて、消泡剤として、プラスチックや金属の表面を保護するために、本発明に従って使用することができる。消泡剤は、好ましくは、0.001質量%～5質量%の割合で使用される。また、染料、例えばパテントブルー、防腐剤、例えばKathon CG、香料、及び他の芳香剤を、本発明に係る洗浄(cleaning)処方物に加えることができる。

【0059】

本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物に適切な充填剤は、例えば、硫酸ナトリウムである。

【0060】

本発明に関連してさらに使用可能な添加剤としては、両性及びカチオン性ポリマーがある。

【0061】

一実施形態では、本発明に係る食器洗浄用洗剤組成物は、リン酸塩を含まない。これに関連して、用語「リン酸塩を含まない」は、また、本質的にリン酸塩を含まない、すなわち、技術的に非有効量のリン酸塩しか含まない食器洗浄用洗剤組成物を包含する。これには、全組成物に対して、1.0質量%未満、好ましくは0.5質量%未満のリン酸塩を有する組成物が含まれる。

【実施例】

【0062】

以下に実施例を挙げるが、それは本発明を例示するためのものであって、本発明を限定するものと理解してはならない。

【0063】

実施例1

変性ポリアスパラギン酸の製造

それぞれの場合についてモル比を示す。

【0064】

本発明に係る重合体

重合体1： L-アスパラギン酸/BTC 1.0:0.1の重縮合体

重合体1b： L-アスパラギン酸/BTC 1.0:0.1の重縮合体、
メタンサルホン酸5モル%(L-Aspに基づいて)の存在下

重合体2： L-アスパラギン酸/BTC 1.0:0.2の重縮合体

重合体3： L-アスパラギン酸/クエン酸 1.0:0.5の重縮合体

重合体4： L-アスパラギン酸/グリシン 1.0:0.1の重縮合体：

重合体5： L-アスパラギン酸/グルタミン酸 1.0:0.1の重縮合体

重合体5b： L-アスパラギン酸/グルタミン酸 1.0:0.1の重縮合体、
メタンサルホン酸5モル%(L-Aspに基づいて)の存在下

BTC = 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸

【0065】

比較重合体

重合体C1： ポリアスパラギン酸 Na塩、Mw 3000g/mol

重合体C2： ポリアスパラギン酸 Na塩、Mw 5400g/mol

【0066】

本発明に係る重合体

重合体1：

攪拌器を備えた2リットル容量の反応器にL-アスパラギン酸133.10g、水70gと1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸23.42gを入れた。4時間攪拌しな

10

20

30

40

50

がら、その反応混合物を210の温度に加熱した。その間、同時に、水を留去した。その結果生じる、変性ポリアスパルトイミド (polyaspartimide) の溶融物を冷却し、次いで粉砕した。変性ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を調製するため、粉砕した反応生成物100gを水100g中に分散させ、その混合物を70まで加熱し、この温度で、50%濃度の水酸化ナトリウム水溶液の十分量を加えて、そのpHを7~8の範囲とした。この間に、水中に分散させた粉末は次第に溶解し、その結果、変性ポリアスパラギン酸ナトリウム塩の透明な水溶液が得られた。変性ポリアスパラギン酸の重量平均分子量 (Mw) は2600g / モルであった。

【0067】

重合体1b:

この重合体の合成及びその重合体の検査は、メタンスルホン酸4.81gをさらに反応器に加えた以外は、重合体1について記載したと全く同様にして行った。変性ポリアスパラギン酸の重量平均分子量 (Mw) は3300g / モルであった。

【0068】

重合体2:

重合体1の製造と同様に、L-アスパラギン酸133.10g及び1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸46.83gを反応器へ充填し2.5時間240で重縮合させた。生じた、変性ポリアスパルトイミドの溶融物を冷却し、粉砕し、実施例1で記載したように加水分解して、変性ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を得た。変性ポリアスパラギン酸の重量平均分子量 (Mw) は1870g / モルであった。

【0069】

重合体3:

重合体1の製造と同様に、L-アスパラギン酸133.10g及びクエン酸96.07gを反応器へ充填し5時間180で重縮合させた。生じた、変性ポリアスパルトイミドの溶融物を冷却し、粉砕した。変性ポリアスパラギン酸のナトリウム塩水溶液を調製するため、冷却し粉砕した反応生成物100gを水100g中に溶解させ、氷で冷却しながら、50%濃度の水酸化ナトリウム水溶液の十分量を加えて、そのpHを7~8の範囲とした。変性ポリアスパラギン酸の重量平均分子量 (Mw) は1320g / モルであった。

【0070】

重合体4:

重合体1の製造と同様に、L-アスパラギン酸133.10g、水30.00g及びグリシン7.51gを反応器へ充填し7時間220で重縮合させた。生じた、変性ポリアスパルトイミドの溶融物を冷却し、粉砕し、実施例1で記載したように加水分解して、変性ポリアスパラギン酸ナトリウム塩水溶液を得た。変性ポリアスパラギン酸の重量平均分子量 (Mw) は6060g / モルであった。

【0071】

重合体5:

実施例1と同様に、L-アスパラギン酸133.10g、水30.00g及びL-グルタミン酸14.71gを反応器へ充填し7.5時間220で重縮合させた。生じた、変性ポリアスパルトイミドの溶融物を冷却し、粉砕し、実施例1で記載したように加水分解して、変性ポリアスパラギン酸ナトリウム塩水溶液を得た。変性ポリアスパラギン酸の重量平均分子量 (Mw) は3810g / モルであった。

【0072】

重合体5b:

この重合体の合成及びその重合体の検査は、メタンスルホン酸4.81gをさらに反応器に充填した以外は、重合体5について記載したと全く同様にして行った。変性ポリアスパラギン酸の重量平均分子量 (Mw) は6100g / モルであった。

【0073】

比較重合体

重合体C1 (ポリアスパラギン酸M):

10

20

30

40

50

丸底フラスコに、マレアミド（無水マレイン酸とアンモニアとの反応により製造した）10 gを2時間240 で重縮合させた。この時、反応塊は、泡のように膨潤（swell up）したので、冷却した後に容易に粉砕することができた。この粉砕したポリアスパルトイミド（polyaspartimide）を実施例1に記載したように加水分解してポリアスパラギン酸ナトリウム塩水溶液を得た。重量平均分子量（Mw）は3000 g / モルであった。

【0074】

重合体C2（ポリアスパラギン酸T）：

ロータリーエバポレーターで、L-アスパラギン酸133.10 gを220～240の温度で2時間重縮合させた。この生成したポリアスパルトイミドを実施例1に記載したように加水分解してポリアスパラギン酸ナトリウム塩水溶液を得た。重量平均分子量（Mw）は5400 g / モルであった。

10

【0075】

実施例2

分子量（Mw）の測定

実施例における重量平均分子量（Mw）は以下の条件でGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を利用して決定した。

【0076】

【表1】

カラム	Suprema 100 10 μ (ポリマースタンダードサービス)
溶離液	蒸留水+0.15モル/リットルNaCl+0.01モル/リットルNaNO ₃ 中0.08モル/リットルTRIS緩衝液pH=7.0
カラム温度	35℃
流量	0.8 mL/min
注入量	100 μL
濃度	1.5 mg/mL
検出器	DRI Agilent 1100 UV GAT-LCD503 (260 nm)

20

【0077】

試料溶液をSartorius Minisart RC25 (0.2 μm)で濾過した。Polymer Standard Serviceから入手した分子量がM=1250乃至M=193800の分布が狭いNa-PAA標準試料を用いて、校正を行った。さらに、M=96の分子量を有するNaアクリル酸塩、及びNa-PAA M=150と同等であるM=620のPEGスタンダードを使用した。この溶出範囲外の値は外挿した。評価限界は約M=298 g / モルであった。

30

【0078】

実施例3

食器洗浄機試験

重合体についての試験を次のリン酸塩を含まない試験用処方物PF1で行った。試験用処方物PF1の組成を表1に示す（数値データの単位は質量%である）。

40

【0079】

【表 2】

表 1： 試験用処方物 P F 1

成分	P F 1
プロテアーゼ	2. 5
アミラーゼ	1. 0
非イオン性界面活性剤	5
重合体	1 0
過炭酸ナトリウム	1 0. 2
テトラアセチルエチレン ジアミン	4
二ケイ酸ナトリウム	2
炭酸ナトリウム	1 9. 5
クエン酸ナトリウム二水 和物	3 5
メチルグリシン二酢酸、 N a 塩	1 0
ヒドロキシエタン- (1, 1- ジホスホン酸)	0. 8

10

20

【 0 0 8 0 】

データは、全成分の全量に対する質量%で表わす。

【 0 0 8 1 】

ここでは、下記の実験条件を順守した。

【 0 0 8 2 】

食器洗浄機： M i e l e G 1 2 2 2 S C L

実験計画： 6 5 (下洗い)

食器類： 3本のナイフ (K a r i n a ニッケルクロムナイフ、
S o l e x G e r m a n y G m b H、E i s i n g e n /
G e r m a n y)

30

3個のA m s t e r d a m の 0. 2 L 飲用グラス

3皿の「O C E A N B L U E」朝食用皿 (メラミン)

3皿の磁器プレート： R I M M E D P L A T E F L A T 1 9 C M

配列：カトラリー用トレイにナイフ、上部カゴにグラス類、下部カゴに皿類

食器洗浄用洗剤： 1 8 g

汚れの付加：パラスト(ballast)汚れ 5 0 g を溶かした状態で施す。

【 0 0 8 3 】

下洗いをした後に処方物を使用。その汚れ組成については下記に示す。

【 0 0 8 4 】

洗浄温度： 6 5

40

水の硬度： 2 1 ° ドイツ硬度 (C a / M g) : H C O 3 (3 : 1) : 1 . 3 5

洗浄サイクル： 1 5 ; 各サイクルで 1 時間の中断 (1 0 分ドア閉じ、 5 0 分ドア開け)

評価： 1 5 洗浄サイクルの後に目視による。

【 0 0 8 5 】

食器類の判定は、 1 5 洗浄サイクルした後に暗い室の中で有孔プレートの後ろから光を当てて行った。この際、 1 0 (非常に良好) から 1 (非常に悪い) までの等級付け基準を使って評価した。スポット形成及びフィルム形成について等級 1 ~ 1 0 に区分して評価した。スポット形成 (非常に多く、集中的なスポット = 1、スポットなし = 1 0) 及びフィルム形成 (1 = 非常に著しいフィルム、 1 0 = フィルムなし)。

【 0 0 8 6 】

50

バラスト汚れの組成：

デンプン： 0.5%のジャガイモデンプン、 2.5%のグレービー (gravy)

油汚れ： 10.2%のマーガリン

プロテイン： 5.1%の卵黄、 5.1%のミルク

その他： 2.5%のトマトケチャップ、 2.5%のマスタード、 0.1%の安息香酸、
71.5%の水

【0087】

結果

本発明に係る変性ポリアスパラギン酸を有する処方物は、特に、ガラス及びナイフ上に付着した無機及び有機の堆積物に対して非常に高いフィルム抑制効果を示すことに特徴がある。さらに、該処方物により、食器洗浄用洗剤の洗浄力が増大し、食器類の水切れ (run-off) が助長され、したがって、その意味するところは、特に、きれいなガラス及び輝きのある金属製食器類が得られることである。

10

【0088】

下記表2にナイフと飲用グラス上のフィルム形成 (F) とスポット形成 (S) に関する評価等級を示す。

【0089】

【表3】

表2： 試験用処方物1 (PF1) についての試験結果

重合体	ナイフ (F+S)	グラス (F+S)
重合体なし	7.0	7.0
重合体1	15.3	11.7
重合体1b	15.7	12.0
重合体2	14.6	11.7
重合体3	12.7	10.0
重合体4	14.0	10.3
重合体5	13.7	10.3
重合体5b	14.3	11.1
重合体C1	8.3	7.7
重合体C2	11.4	9.0

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/068924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D3/37 C11D1/66 C11D3/33 ADD.		
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) 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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/01486 A1 (BASF AG [DE]; KRONER MATTHIAS [DE]; HARTMANN HEINRICH [DE]; BOECKH DIE) 20 January 1994 (1994-01-20) page 13, line 20 - line 43; claims 1-5 -----	1-11
A	WO 2011/001170 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; PREUSCHEN JUDITH [DE]; STEIN ANDREA [DE]; R) 6 January 2011 (2011-01-06) cited in the application claims 1-21 -----	1-11
A	US 5 710 327 A (KRONER MATTHIAS [DE] ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) claim 1 -----	1-11
A	DE 195 32 717 A1 (BASF AG [DE]) 6 March 1997 (1997-03-06) claims 1-5 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 November 2014		28/11/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Richards, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/068924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9401486	A1	20-01-1994	DE 4221875 A1	05-01-1994
			EP 0648241 A1	19-04-1995
			ES 2105287 T3	16-10-1997
			US 5747635 A	05-05-1998
			WO 9401486 A1	20-01-1994

WO 2011001170	A1	06-01-2011	AU 2010267776 A1	19-01-2012
			CA 2765993 A1	06-01-2011
			CN 102471727 A	23-05-2012
			EP 2449072 A1	09-05-2012
			ES 2420863 T3	27-08-2013
			US 2012125374 A1	24-05-2012
WO 2011001170 A1	06-01-2011			

US 5710327	A	20-01-1998	DE 4434463 A1	28-03-1996
			EP 0783540 A1	16-07-1997
			JP H10506929 A	07-07-1998
			US 5710327 A	20-01-1998
			WO 9610050 A1	04-04-1996

DE 19532717	A1	06-03-1997	DE 19532717 A1	06-03-1997
			EP 0874891 A1	04-11-1998
			JP 3892040 B2	14-03-2007
			JP H11512139 A	19-10-1999
			US 6001798 A	14-12-1999
			WO 9709409 A1	13-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/068924

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/37 C11D1/66 C11D3/33 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/01486 A1 (BASF AG [DE]; KRONER MATTHIAS [DE]; HARTMANN HEINRICH [DE]; BOECKH DIE) 20. Januar 1994 (1994-01-20) Seite 13, Zeile 20 - Zeile 43; Ansprüche 1-5 -----	1-11
A	WO 2011/001170 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; PREUSCHEN JUDITH [DE]; STEIN ANDREA [DE]; R) 6. Januar 2011 (2011-01-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-21 -----	1-11
A	US 5 710 327 A (KRONER MATTHIAS [DE] ET AL) 20. Januar 1998 (1998-01-20) Anspruch 1 -----	1-11
A	DE 195 32 717 A1 (BASF AG [DE]) 6. März 1997 (1997-03-06) Ansprüche 1-5 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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 21. November 2014		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/11/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Richards, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/068924

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9401486	A1	20-01-1994	DE 4221875 A1	05-01-1994
			EP 0648241 A1	19-04-1995
			ES 2105287 T3	16-10-1997
			US 5747635 A	05-05-1998
			WO 9401486 A1	20-01-1994

WO 2011001170	A1	06-01-2011	AU 2010267776 A1	19-01-2012
			CA 2765993 A1	06-01-2011
			CN 102471727 A	23-05-2012
			EP 2449072 A1	09-05-2012
			ES 2420863 T3	27-08-2013
			US 2012125374 A1	24-05-2012
			WO 2011001170 A1	06-01-2011

US 5710327	A	20-01-1998	DE 4434463 A1	28-03-1996
			EP 0783540 A1	16-07-1997
			JP H10506929 A	07-07-1998
			US 5710327 A	20-01-1998
			WO 9610050 A1	04-04-1996

DE 19532717	A1	06-03-1997	DE 19532717 A1	06-03-1997
			EP 0874891 A1	04-11-1998
			JP 3892040 B2	14-03-2007
			JP H11512139 A	19-10-1999
			US 6001798 A	14-12-1999
			WO 9709409 A1	13-03-1997

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
A 4 7 L 15/42 (2006.01) A 4 7 L 15/42 Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 テュルコグル, ガツイ
 ドイツ、6 8 1 6 3 マンハイム、ヨハネス - ホッフアルト - シュトラーセ 2 8

(72) 発明者 フェーリンガー, ディートリヒ
 ドイツ、6 9 2 3 4 ディールハイム、ホルレンベルクシュトラーセ 1 1

(72) 発明者 ヴェーバー, ハイケ
 ドイツ、6 8 2 3 9 マンハイム、デューネンヴェーク 3

F ターム (参考) 4H003 AC01 BA09 DA17 DA19 EA15 EA16 EB08 EB12 EB24 EB28
 EC01 EC02 EE05 FA04 FA21 FA23 FA43