

(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2013-538268
(P2013-538268A)

(43) 公表日 平成25年10月10日(2013.10.10)

(51) Int.Cl.

C 11 D 3/20 (2006.01)
C 11 D 3/39 (2006.01)
C 11 D 3/395 (2006.01)
C 11 D 3/386 (2006.01)
C 11 D 3/28 (2006.01)

F 1

C 11 D 3/20
C 11 D 3/39
C 11 D 3/395
C 11 D 3/386
C 11 D 3/28

テーマコード(参考)

4 H 003

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-525358 (P2013-525358)
(86) (22) 出願日 平成23年8月18日 (2011.8.18)
(85) 翻訳文提出日 平成25年4月18日 (2013.4.18)
(86) 國際出願番号 PCT/GB2011/051556
(87) 國際公開番号 WO2012/025740
(87) 國際公開日 平成24年3月1日 (2012.3.1)
(31) 優先権主張番号 1014328.7
(32) 優先日 平成22年8月27日 (2010.8.27)
(33) 優先権主張国 英国(GB)

(71) 出願人 506429673
レキット ベンキサー ナムローゼ フェ
ンノートシャップ
オランダ エヌエル-2132 ウェーテ
ー ホーフドルプ シリウスドレーフ 1
4
(74) 代理人 100097456
弁理士 石川 徹
(72) 発明者 マリネ カビロル
ドイツ連邦共和国 67059 ルドウイ
グスハフエン ベンスキエルプラッツ 1
レキット ベンキサー プロドウクトイ
オンス ジーエムビーエイチ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シュウ酸マンガンを含む洗剤組成物

(57) 【要約】

本発明は、MGDA、シュウ酸マンガン、及び漂白化合物を含む洗剤組成物を提供する。特に、本発明は、自動食器洗浄(ADW)に好適な洗剤組成物を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シュウ酸マンガン、MGDA、及び漂白化合物を含む洗剤組成物。

【請求項 2】

前記漂白化合物が無機過酸化水素化物を含む、請求項 1 記載の洗剤組成物。

【請求項 3】

前記無機過酸化水素化物が過炭酸塩である、請求項 2 記載の洗剤組成物。

【請求項 4】

少なくとも1種の酵素をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも1種の酵素が、プロテアーゼ及びアミラーゼからなる群から選択される、請求項 4 記載の洗剤組成物。

【請求項 6】

少なくとも1種の界面活性剤をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 7】

腐食防止剤をさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 8】

前記腐食防止剤がトリルトリアゾール(TTA)を含む、請求項 7 記載の洗剤組成物。

【請求項 9】

pHが8~14である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 10】

テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)などの漂白活性化剤を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 11】

スルホン化ポリマーをさらに含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 12】

ADW組成物としての使用のために配合され、好ましくはリン酸不含組成物である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 13】

パウダー、タブレット、ゲル、液体、ペースト、又はこれらの組み合わせに配合される、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 14】

前記配合物が、1つ以上の区画を持つ硬質PVOHカプセル又は1つ以上の区画を持つPVOHフィルムブリスターに封入されている、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項記載の洗剤組成物。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項記載の組成物を使用する、食器を洗浄する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は洗剤組成物に関する。詳細には、本発明は、自動食器洗浄に好適な洗剤組成物に関する。

【背景技術】**【0002】****(背景)**

自動食器洗浄(ADW)洗剤はビルダーを含む。これらは、汚れの沈着防止を助ける錯化剤である。

典型的には、ビルダーとして使用される化合物は、無機のリン酸塩、例えばトリポリリン酸ナトリウム(STPP)である。

排水中のリン酸塩の影響に関する最近の環境面での考察により、ADW洗剤中のこれらの

10

20

30

40

50

化学物質を替えることが望ましい。リン酸塩ビルダーは、富栄養化の問題に結びつけられてきた。

【0003】

このため、規制の改正が近い将来に導入され、リン酸塩の使用が禁止されるか、又は少なくともADW洗剤中に存在することが許されるリン化合物の量が減らされるようである。

したがって、最近、圧倒的にリン系のビルダーの替わりに使用され得る、環境に優しい代替の錯化剤(ビルダー)の開発に向けた傾向が増大しつつある。

【0004】

代替ビルダー系の開発は、組成物に与えられるリン酸塩のいくつかの機能により複雑になってきた。基本的には、これは4つの異なる機能である：

- (1)アルカリ性を与えること；
- (2)緩衝能力、
- (3)マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの錯化；及び
- (4)炭酸カルシウムの分散能力。

残念なことに、多くの異なる代替ビルダーが開発されたが、その全ては、等価なADW組成物中のリン酸塩に比べて、洗浄性能の問題に直面した。

【0005】

これらの欠点を克服するため、製造業者は、自分たちの組成物を改変して、新しい生分解性ビルダーにより与えられる異なる条件を補うように強いられてきた。

ADW組成物の洗浄性能の主要な分野は、その漂白性能である。漂白性能は、漂白系及び洗浄液のpHに依存する。これらの系は、典型的には、漂白化合物、活性化剤、及び酸化触媒を含む。

本発明の目的は、優れた洗浄性能を持つ、リン酸塩不含のADW組成物を提供することである。優れた漂白性能を持つ洗剤組成物を提供することも本発明の目的である。

【発明の概要】

【0006】

(発明の記述)

本発明は、MGDAビルダー、漂白化合物、及び酸化触媒としてのシュウ酸マンガンを含む洗剤組成物を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

(発明の詳細な説明)

驚くべきことに、漂白活性化触媒としてのシュウ酸マンガンと組み合わせた、ビルダーメチル-グリシン-二酢酸(MGDA)及びその塩を含む洗剤配合物が、漂白化合物を含む洗剤組成物中で使用されると、向上した漂白性能を提供することを発見した。

本発明の洗剤配合物は、ADW洗剤組成物として特に効果的である。洗剤組成物の他の用途には、布地の洗濯がある。

【0008】

この性能がMGDAとシュウ酸マンガンの組み合わせに限定されることも発見した。シュウ酸マンガンは、他の非リン酸塩又は有機ビルダー化合物と組み合わせて使用した場合、性能の向上をもたらさない。

理論に拘束されることは望まないが、シュウ酸マンガンとMGDAとが相互作用して、漂白系／成分の酸化触媒作用のための、より活性のある錯体種を形成することが示唆される。

本発明の洗剤組成物に使用されるMGDAの量は、該組成物の5%～95重量%、好ましくは10%～75重量%、好ましくは15%～60%、最も好ましくは20%～50重量%になり得る。

【0009】

本発明の洗剤組成物に使用されるシュウ酸マンガンの量は、該組成物の0.005%～5重量%、好ましくは0.01%～2.5重量%、好ましくは0.05%～1重量%、最も好ましくは0.1%～0.5重量%を構成する。

従来の漂白化合物はいずれも、従来の量で、本発明の組成物又は多相単位量洗剤組成物

10

20

30

40

50

の一部を形成する他の任意の洗剤組成物のいずれかに使用できる。

本発明の洗剤組成物に2種以上の漂白化合物がある場合がある。複数の漂白化合物の組み合わせを使用できる。

【0010】

漂白化合物は、好ましくは、関連する組成物中に、少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも2重量%、より好ましくは少なくとも4重量%の量で存在する。好ましくは、それは、関連する組成物中に、最高30重量%、より好ましくは最高25重量%、最も好ましくは最高20重量%の量で存在する。

2種以上の漂白化合物が使用される場合、漂白化合物の合計部分は、好ましくは、関連する組成物中に、少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも2重量%、より好ましくは少なくとも4重量%の量で存在する。好ましくは、それは、関連する組成物中に、最大30重量%、より好ましくは25重量%、最も好ましくは20重量%の量で存在する。

10

【0011】

本発明の洗剤組成物において、漂白化合物は、通常、過酸化水素又は過酸化水素源としての過炭酸塩に基づく。

最も好ましくは、漂白剤は、無機ペルオキシ化合物並びに及び有機又は無機の過酸及びそれから誘導される塩から選択される。

無機過酸化水素化物の例には、過ホウ酸塩又は過炭酸塩がある。無機過酸化水素化物は、通常、リチウム、ナトリウム、又はカリウム塩、特にナトリウム塩などのアルカリ金属塩である。無機過酸化水素化物は、さらなる保護なしに結晶性の固体として洗剤中に存在し得る。しかし、特定の過酸化水素化物では、それらを、顆粒状組成物として、顆粒状製品により長い貯蔵寿命を与えるコーティングを施して使用することが有利である。

20

【0012】

好ましい過炭酸塩は、式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ の過炭酸ナトリウムである。過炭酸塩は、存在する場合、その安定性を増すためにコーティングされた形態で使用されることが好ましい。

無機過酸には、ペルオキシモノ過硫酸カリウム(KMPS)などの過硫酸塩がある。

有機過酸は従来漂白剤として使用されている有機の過酸全てを含み、例えば、過安息香酸並びに及びモノ又はジペルオキシフタル酸、2-オクチルジペルオキシコハク酸、ジペルオキシドデカンジカルボン酸、ジペルオキシ-アゼライン酸、及びイミドペルオキシカルボン酸などのペルオキシカルボン酸、並びに任意にこれらの塩がある。特に好ましいのは、フタルイミドペルヘキサン酸(PAP)である。

30

洗剤組成物のpHは、6~14、好ましくは8~12、より好ましくは9~11になり得る。

【0013】

(任意の成分)

上記に加え、本発明の洗剤組成物は、1種以上の下記の任意の成分をさらに含むことがある。

(ビルダー)

ビルダー-MGDA又はその塩に加え、組成物は、1種以上の追加のビルダー化合物をさらに含むことがある。それらは、例えば、クエン酸ナトリウム、イミノジコハク酸ナトリウム、ヒドロキシイミノジコハク酸ナトリウム、及びグルタミン酸二酢酸ナトリウム塩、又はこれらの組み合わせを含む群から選択することができる。

40

【0014】

他の好適なビルダーは、引用により本明細書に組み込まれているUS 6,426,229に記載されている。特に好適なビルダーには；例えば、アスパラギン酸-N-一酢酸(ASMA)、アスパラギン酸-N,N-二酢酸(ASDA)、アスパラギン酸-N-モノプロピオン酸(ASMP)、イミノジコハク酸(IDA)、N-(2-スルホメチル)アスパラギン酸(SMAS)、N-(2-スルホエチル)アスパラギン酸(SEAS)、N-(2-スルホメチル)グルタミン酸(SMGL)、N-(2-スルホエチル)グルタミン酸(SEGL)、N-メチルイミノ二酢酸(MIDA)、-アラニン-N,N-二酢酸(-ALDA)、-アラニン-N,N-二酢酸(-ALDA)、セリン-N,N-二酢酸(SEDA)、イソセリン-N,N-二酢酸(ISDA)、フェ

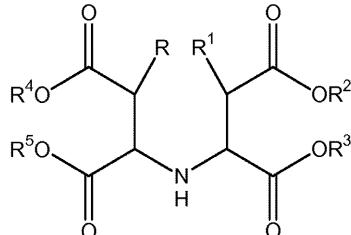
50

ニルアラニン-N,N-二酢酸(PHDA)、アントラニル酸-N,N-二酢酸(ANDA)、スルファニル酸-N,N-二酢酸(SLDA)、タウリン-N,N-二酢酸(TUDA)、及びスルホメチル-N,N-二酢酸(SMDA)、並びにこれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩がある。

【0015】

さらなる好ましいコハク酸塩化合物はUS-A-5,977,053に記載されており、下記の式を有する；

【化1】



10

(式中、R、R¹は、互いに独立に、H又はOHを表し、R²、R³、R⁴、R⁵は、互いに独立に、カチオン、水素、アルカリ金属イオン、及び一般式R⁶R⁷R⁸R⁹N⁺を有するアンモニウムイオンを表し、式中、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は、互いに独立に、水素、1~12個の炭素原子を有するアルキル基、又は2~3個の炭素原子を有するヒドロキシル置換アルキル基を表す)。

【0016】

好ましい例には、イミノコハク酸四ナトリウムがある。イミノジコハク酸(IDS)及び(ヒドロキシ)イミノジコハク酸(HIDS)並びにこれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩は、特に好ましいコハク酸塩系ビルダー塩である。

好ましくは、洗剤組成物中のビルダーの総量は、洗剤組成物の5%~95重量%、好ましくは15%~75重量%、好ましくは25%~65重量%、最も好ましくは30%~60重量%を構成する。

【0017】

リン含有ビルダーを回避し、要求されるこれらのビルダーの量を少なくとも最低にすることが好ましい。しかし、リン含有ビルダーも使用される場合、モノリン酸塩、ジリン酸塩、トリポリリン酸塩、又はオリゴマー性ポリリン酸塩が使用されるのが好ましい。これらの化合物のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩は好ましい。特に好ましいリン酸塩ビルダーはトリボリリン酸ナトリウム(STPP)である。

30

最も好ましくは、本発明の組成物は、リン酸塩を完全に含まない組成物である。

【0018】

(酸化触媒)

シュウ酸マンガンに加え、本発明の組成物はさらなる酸化触媒も含むことがある。

本発明の組成物に使用できる他の酸化触媒の非限定的な例には、酢酸マンガン(II)、マンガン(II)-コラーゲン(manganese-(II)-collagen)、コバルト-アミン触媒、及びトリアザシクロノナンマンガン(TACN)触媒がある。(ビス(N,N,N-トリメチル-1,4,7トリアゾシクロノナン)-トリオキソニマンガン(IV)(ヘキサフルオロホスフェート))。

当業者は、本発明の洗剤組成物にうまく組み合わせることのできる他の酸化触媒を知っているだろう。

【0019】

(界面活性剤)

界面活性剤は、洗剤組成物の重要な成分を形成し得る。界面活性剤の主な種類は4つあり、それらは、アニオン性、カチオン性、両性、及び非イオン性である。

非イオン性界面活性剤は、低起泡性界面活性剤であると定義されているので、自動食器洗浄(ADW)洗剤に好ましい。標準的な非イオン性界面活性剤構造は、炭素C₈~C₂₀鎖を有する脂肪族アルコールに基づき、脂肪族アルコールはエトキシ化又はプロポキシ化されている。エトキシ化の程度は、エチレンオキシド単位(EO)の数により説明され、プロポキシ化の程度は、プロピレンオキシド単位(PO)の数により説明される。

40

50

【0020】

脂肪族アルコールの長さ並びにエトキシ化及び/又はプロポキシ化の程度は、界面活性剤構造が室温より低い融点を持つか、すなわち室温で液体と固体のどちらであるかを決める。

界面活性剤は、脂肪族アルコールのブトキシ化の結果としてブチレンオキシド単位(BO)を含んでもよい。好ましくは、これは、PO単位とEO単位との混合物であろう。界面活性剤鎖は、ブチル(Bu)部分で終わっていてよい。

【0021】

好ましい固体非イオン性界面活性剤は、6~20個の炭素原子を持つモノヒドロキシアルカノール又はアルキルフェノールの反応により製造されたエトキシ化非イオン性界面活性剤である。好ましくは、界面活性剤は、アルコール又はアルキルフェノールのモルあたり、少なくとも12モル、特に好ましくは少なくとも16モル、さらにより好ましくは少なくとも20モル、例えば少なくとも25モルなどのエチレンオキシドを有する。

10

【0022】

特に好ましい固体の非イオン性界面活性剤は、16~20個の炭素原子を有し、アルコールのモルあたり少なくとも12モル、特に好ましくは少なくとも16、さらにより好ましくは少なくとも20モルのエチレンオキシドを有する直鎖脂肪族アルコールからできた非イオン性界面活性剤である。

20

非イオン性界面活性剤は、分子中にさらにプロピレンオキシド単位を含んでよい。好ましくは、これらのPO単位は、非イオン性界面活性剤の分子量全体の最高25重量%、好ましくは最高20重量%、さらにより好ましくは最高15重量%を構成する。

【0023】

エトキシ化モノヒドロキシアルカノール又はアルキルフェノールであり、さらに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含む界面活性剤を使用してよい。そのような界面活性剤のアルコール又はアルキルフェノール部分は、非イオン性界面活性剤の分子量全体の30重量%超、好ましくは50重量%超、より好ましくは70重量%超を構成する。

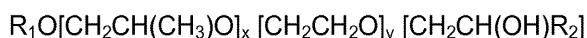
【0024】

他の種類の好適な非イオン性界面活性剤には、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのリバースブロックコポリマー及びトリメチロールプロパンにより開始するポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックコポリマーがある。

30

他の好ましい種類の非イオン性界面活性剤は、下記の式により表すことができる：

【化2】



(式中、R₁は、4~18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基又はこれらの混合物を表し、R₂は、2~26個の炭素原子を有するレスト(rest)直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素又はこれらの混合物を表し、xは0.5~1.5の値であり、yは少なくとも15の値である)。

40

【0025】

他の群の好ましい非イオン性界面活性剤は、下記の式のエンド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：

【化3】



(式中、R₁及びR₂は、1~30個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の、飽和又は不飽和の、脂肪族又は芳香族の炭化水素基を表し、R₃は、水素原子、又はメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、2-ブチル、若しくは2-メチル-2-ブチル基を表し、xは1

50

~30の値であり、k及びjは、1~12の値、好ましくは1~5の値である)。xの値が2より大きい場合、上記式中の各R₃は異なっていてよい。R₁及びR₂は、好ましくは6~22個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の、飽和又は不飽和の、脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、8~18個の炭素原子を有する基が特に好ましい。R₃基には、H、メチル、又はエチルが特に好ましい。特に好ましいxの値は、1~20、好ましくは6~15で構成される。

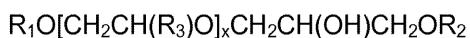
【0026】

上述のとおり、xが2より大きい場合、式中の各R₃は異なっていてよい。例えば、x=3の場合、基R₃は、ありとあらゆる順序で、例えば(PO)(EO)(EO)、(EO)(PO)(EO)、(EO)(EO)(P0)、(EO)(EO)(EO)、(PO)(EO)(PO)、(PO)(PO)(EO)、及び(PO)(PO)(PO)で使用できるエチレンオキシド(R₃=H)又はプロピレンオキシド(R₃=メチル)単位を作るよう選択できる。xの値が3であるのは例に過ぎず、より大きい値も選択でき、その場合(EO)又は(PO)単位のより多数のバリエーションが生じるだろう。10

【0027】

特に好ましいエンドキャップされた上記の式のポリオキシアルキル化アルコールは、簡略化された式の分子から生じるk=1かつj=1のものである：

【化4】



異なる非イオン性界面活性剤の混合物の使用は、本発明の文脈において好適であり、例えば、アルコキシ化アルコールとヒドロキシ基含有アルコキシ化アルコールとの混合物がある。20

他の好適な界面活性剤はWO 95/01416に開示されており、本明細書においてそれが示す内容に言及される。

【0028】

本発明の特に好ましい実施様態において、本発明の第一の態様による組成物は、液体非イオン性界面活性剤が下記一般式を有するものである

【化5】



(式中、

R₁は、C₈~C₂₀のアルキル基であり；

EOは、エチレンオキシドであり；

POは、プロピレンオキシドであり；

BOは、ブチレンオキシドであり；

Buは、ブチレンであり、

n及びmは、0~15の整数であり；

pは、0~15の整数であり；かつ

qは、0又は1である)。40

【0029】

特に好ましい非イオン性界面活性剤の例は、BASF社製のPlurafac(商標)、Lutensol(商標)、及びPluronic(商標)の種類並びにClariant社製のGenapol(商標)シリーズである。

洗剤組成物に典型的に含まれている界面活性剤の総量は、最高15重量%、好ましくは0.5%~10重量%、最も好ましくは1%~5重量%の量である。

好ましくは、非イオン性界面活性剤は、0.1%~5重量%、より好ましくは0.25%~3重量%、最も好ましくは0.5%~2.5重量%の量で、本発明の組成物に存在する。

【0030】

(漂白活性化剤)

10

20

30

40

50

一般的に、洗剤組成物中の漂白活性化剤の使用は、有効洗浄温度の著しい低下につながる。本発明の組成物は漂白活性化剤を含んでもよい。

そのため望まれる場合、洗剤組成物は、漂白化合物の性質によって1種以上の追加の漂白活性化剤を含んでよい。

【0031】

任意の好適な漂白活性化剤又は漂白活性化剤の組み合わせを含んでよい。漂白活性化剤の非限定的な例はテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)である。

漂白活性化剤の従来の量を利用することができ、例えば、洗剤組成物の1%～30重量%、より好ましくは2%～25重量%、最も好ましくは3%～15重量%の量である。

【0032】

(スルホン化ポリマーを含むポリマー)

洗剤組成物の洗浄性能を向上させることができが意図されるポリマーも組成物に含まれていてよい。例えば、スルホン化ポリマーを使用できる。好ましい例には、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_3\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$ (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、1～6個の炭素のアルキル又は水素であり、 X は、水素又はアルカリ(alkali)である)と、変性アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、アコニット酸、メサコン酸、シトラコン酸、及びメチレンマロン酸、又はこれらの塩、無水マレイン酸、アクリルアミド、アルキレン、ビニルメチルエーテル、スチレン、及びこれらの任意の混合物を含む他の好適なモノマー単位とのコポリマーがある。スルホン化(コ)ポリマーへの組み込みに好適な他のスルホン化モノマーは、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシ-プロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペネン(propenen)-1-スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3-スルホプロピルアクリラート、3-スルホプロピルメタクリラート、スルホメチルアクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミド、及びこれらの水溶性の塩である。好適なスルホン化ポリマーは、US 5308532及びWO 2005/090541にも記載されている。

【0033】

スルホン化ポリマーが存在する場合、好ましくは、少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも0.5重量%、より好ましくは少なくとも1重量%、最も好ましくは少なくとも3重量%、最高40重量%、好ましくは最高25重量%、より好ましくは最高15重量%、最も好ましくは最高10重量%の量で存在する。

【0034】

(酵素)

組成物は1種以上の酵素を含んでよい。望ましくは、酵素は、市販の調合物として加えられる場合、酵素の各種類に関して、0.01%～5重量%、特に0.01%～4重量%の量で組成物に存在する。それらは活性100%の調合物ではないため、これは、組成物中に使用される各酵素の0.005%～1重量%、0.01%～0.75重量%、特に0.01%～0.5重量%の純粋な酵素の等価な量を表す。洗剤組成物中の酵素の総量は、好ましくは、0.01%～6重量%、特に0.01%～3重量%の範囲であり、組成物中に使用される全活性酵素の0.01%～2重量%、好ましくは0.02%～1.5重量%、特に0.02%～1重量%の純粋な酵素の等価な量を表す。

【0035】

洗剤組成物に従来使用される任意の種類の酵素を本発明に従って使用することができる。酵素が、プロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、ペクチナーゼ、ラッカーゼ、カタラーゼ、及び全てのオキシダーゼ、又はこれらの組み合わせから選択されることが好ましく、プロテアーゼ及びアミラーゼが好ましい。これらの酵素の任意の好適な種を、所望のとおり使用できる。

プロテアーゼ及びアミラーゼ酵素が本発明による組成物に含まれることが最も好ましい。そのような酵素は、例えば食器洗浄洗剤組成物に特に有効である。

【0036】

(腐食防止剤)

10

20

30

40

50

好ましい銀/銅腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール(BTA)又はビス-ベンゾトリアゾール及びこれらの置換された誘導体である。他の好適な薬剤は、有機及び/又は無機の酸化還元活性物質及びパラフィンオイルである。ベンゾトリアゾール誘導体は、芳香環の利用可能な置換部位が部分的又は完全に置換されている化合物である。好適な置換基は、直鎖又は分岐鎖のC₁₋₂₀アルキル基並びにヒドロキシル、チオ、フェニル、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素などのハロゲンである。好ましい置換ベンゾトリアゾールは、トリルトリアゾールTTAである。

【0037】

腐食防止のために、洗剤組成物、特に自動食器洗浄組成物に多価イオンの源を含むことが知られている。例えば、多価イオン、及び特に亜鉛、ビスマス、及び/又はマンガンイオンは、そのような腐食を阻害する能力のために含まれてきた。銀/銅の腐食防止剤としての使用に好適であると知られている有機及び無機の酸化還元活性物質は、WO 94/26860及びWO 94/26859に言及されている。好適な無機酸化還元活性物質は、例えば、亜鉛、マンガン、チタン、ジルコニアム、ハフニウム、バナジウム、コバルト、及びセリウムの塩及び/又は錯体からなる群から選択される金属塩及び/又は金属錯体であり、該金属は酸化状態II、III、IV、V、又はVIのうちの1つにある。特に好適な金属塩及び/又は金属錯体は、MnSO₄、クエン酸Mn(II)、ステアリン酸Mn(II)、アセチルアセトナトMn(II)、[1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホナト]Mn(II)、V₂O₅、V₂O₄、VO₂、TiOSO₄、K₂TiF₆、K₂ZrF₆、CoSO₄、Co(NO₃)₂、及びCe(NO₃)₃からなる群から選択される。

10

【0038】

多価イオンの任意の好適な源を利用でき、源が、スルホン酸塩、炭酸塩、酢酸塩、グルコン酸塩、及び金属タンパク質化合物から選択されることが好ましい。亜鉛塩は、特に好ましいガラス腐食防止剤である。

20

【0039】

任意の従来の量の腐食防止剤が本発明の組成物に含まれていてよい。しかし、それらが、組成物の総重量に基づき、0.01%~5重量%、好ましくは0.05%~3重量%、より好ましくは0.1%~1重量%などの0.1%~2.5重量%の総量で存在することが好ましい。2種以上の腐食防止剤が使用される場合、個々の量は上記の量の内であろうが、好ましい総量がその場合も当てはまる。

30

【0040】

(組成物のフォーマット)

洗剤組成物は当分野に公知である任意の形態をとることができる。可能な形態には、タブレット、パウダー、ゲル、ペースト、及び液体がある。洗剤組成物は、2種以上の形態の混合物を含んでもよい。例えば、組成物は、ゲル成分及び自由パウダー(free powder)成分を含んでよい。

30

タブレットは均質でも、多層から構成されてもよい。タブレットが多層である場合、異なる層は洗剤組成物の異なる部分を含み得る。これは、安定性を増すために、性能を増すために、又は両方のためになされることがある。

洗剤組成物は、PVOH硬質カプセル又はフィルムブリスターに収納できる。これらのPVOHカプセル又はブリスターは、単一の区画を持っても、多区画であってもよい。

40

【0041】

多区画ブリスター又はカプセルは、各区画内に組成物の異なる部分を有しても、各区画内に同じ組成物を有してもよい。個別の領域/区画は、望まれるとおり成分の総量の任意の部分を含んでよい。

PVOHカプセル又はフィルムブリスターに、タブレット、パウダー、ゲル、ペースト、若しくは液体、又はこれらの組み合わせを充填することができる。

本発明は、下記の非限定的な実施例によりさらに説明される。本発明の範囲内にあるさらなる実施例は、当業者には明らかであろう。

【実施例】

【0042】

50

(実験結果)

2種の異なる洗剤配合物フォーマット、タブレット及びPVOHカプセルを、向上した漂白性能に関して試験した。

【0043】

(実施例1-タブレット)

4種の二層圧縮洗剤タブレット、配合物A、B、C、及びDを製造して、本発明を説明した。

タブレットCは、本発明の洗剤組成物の実施例である。タブレットA、B、及びDは比較組成物のみであり、本発明の一部を形成する洗剤組成物ではない。

【0044】

タブレットの全体組成は、以下の表に示されている。

【表1】

成分の重量%	A	B	C	D
炭酸ナトリウム	12.8	12.9	29.9	30
過炭酸ナトリウム	16	16	16	16
メチルグリシン二酢酸ナトリウム MGDA	-	-	30	30
TAED	5	5	5	5
プロテアーゼ	1.3	1.3	1	1
アミラーゼ	1.3	1.3	0.5	0.5
スルホン化コポリマー	7	7	7	7
シュウ酸マンガン	0.1	-	0.1	-
PEG 1500	3	3	3	3
PEG 6000	3	3	3	3
クエン酸塩	46	46	-	-
C ₁₆ -C ₁₈ 脂肪族アルコールエトキシレート	4	4	4	4
HEDP	0.5	0.5	0.5	0.5
合計:	100	100	100	100
pH (1重量%水溶液)	10	10	10.3	10.3

タブレット総重量=21g

10

20

30

40

50

【0045】

(タブレットの製造)

タブレットは2種のパウダーからプレスした。タブレットあたりに使用した2種のパウダーを以下に示す。

【0046】

(タブレットA用)

(パウダー1)(タブレットの2/3): 過炭酸塩、HEDP、及び下記の一部: 炭酸ナトリウム、クエン酸塩、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、C₁₆-C₁₈脂肪族アルコールエトキシレート。

(パウダー2)(タブレットの1/3): TAED、アミラーゼ、プロテアーゼ、シュウ酸マンガン、及び下記の一部: 炭酸ナトリウム、クエン酸塩、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、クエン酸塩、C₁₆-C₁₈脂肪族アルコールエトキシレート。

【0047】

(タブレットB用)

(パウダー1)(タブレットの2/3): 過炭酸塩、HEDP、及び下記の一部: 炭酸ナトリウム、クエン酸塩、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、C₁₆-C₁₈脂肪族アルコールエトキシレート。

(パウダー2)(タブレットの1/3): TAED、アミラーゼ、プロテアーゼ、及び下記の一部:

炭酸ナトリウム、クエン酸塩、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、クエン酸塩、
 $C_{16}-C_{18}$ 脂肪族アルコールエトキシレート。

【0048】

(タブレットC用)

(パウダー1)(タブレットの2/3)：過炭酸塩、HEDP、及び下記の一部：炭酸ナトリウム、MGDA、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、 $C_{16}-C_{18}$ 脂肪族アルコールエトキシレート。

(パウダー2)(タブレットの1/3)：TAED、アミラーゼ、プロテアーゼ、シュウ酸マンガン、及び下記の一部：炭酸ナトリウム、MGDA、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、 $C_{16}-C_{18}$ 脂肪族アルコールエトキシレート。 10

【0049】

(タブレットD用)

(パウダー1)(タブレットの2/3)：過炭酸塩、HEDP、及び下記の一部：炭酸ナトリウム、MGDA、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、 $C_{16}-C_{18}$ 脂肪族アルコールエトキシレート。

(パウダー2)(タブレットの1/3)：TAED、アミラーゼ、プロテアーゼ、及び下記の一部：炭酸ナトリウム、MGDA、スルホン化ポリマー、PEG 1500、PEG 6000、 $C_{16}-C_{18}$ 脂肪族アルコールエトキシレート。

【0050】

(タブレットの製造方法)

2種のパウダーを圧縮して、二層タブレットを形成する。最初に、パウダー1を、圧力をかけて圧縮し、次いでパウダー2をその上に置き、さらに圧力をかけて両者を圧縮する。2層はその界面でのみ互いに接触し、それがタブレットの良好な安定性を可能にする。これにより、互いに反応し得る成分が最大限互いに分離することができる。 20

【0051】

(実施例2-PVOHカプセル)

3区画を持つ3種のPVOH射出成形タブレットも製造して、本発明を説明した。組成は、下記の表に記載する。

カプセル1は比較洗剤組成物であり、カプセル2及び3は本発明の洗剤組成物である。

本発明の2種のカプセルの間の差違は、カプセル中の組成物内のシュウ酸マンガンの位置である。カプセル2では、シュウ酸マンガンは、組成物のゲル部分/区画に位置する。カプセル3では、シュウ酸マンガンは、組成物の第二のパウダー部分/区画に位置する。 30

【表2】

PVOH カプセル	成分の重量%	1	2	3
パウダー1	炭酸ナトリウム	8	8	8
	過炭酸ナトリウム	15	15	15
	メチルグリシン二酢酸ナトリウム MGDA	45	45	45
パウダー2	TAED	5	5	5
	プロテアーゼ	1	1	1
	アミラーゼ	0.5	0.5	0.5
	スルホン化コポリマー	8	8	8
	シュウ酸マンガン	0	0	0.5
ゲル部分	シュウ酸マンガン	0.0	0.5	0
	界面活性剤 (C12-C15-EO8-PO ₄)、液体	5	5	5
	クエン酸塩	10.5	10	10
	増粘剤としてのPEG 6000	1.5	1.5	1.5
	増粘剤としての統計的EO-PO	0.5	0.5	0.5
	合計	100.0	100.0	100.0
	pH (1重量%水溶液)	10.2	10.2	10.2

【0052】

(カプセルの部分的な重量)

パウダー1 : 6.5g

パウダー2 : 5.0g

ゲル : 3.0g

PVOHカプセル : 2.5g

【0053】

(パウダーの加工)

パウダー1 : 炭酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、MGDAを、上記の濃度で混合する。

パウダー2 : TAED、プロテアーゼ顆粒、アミラーゼ顆粒、及びスルホン化コポリマーを、上記の濃度で混合する。

【0054】

(ゲルの加工)

液体界面活性剤を、PEG 6000及びクエン酸ナトリウムと、Ystral X50/10ミキサー中で、室温で20分間、1000回転/分で、固体と液体の微細分散液が生じるまで混合する。この分散液は、時間が経っても相分離を全く示さない。

カプセルを、Monosol PT 75のPVOHフィルムで密封する。カプセル重量は2.5 gである。14.5gに等しい活性成分を加えた後、カプセル重量は全体で17gである。

【0055】

(漂白性能試験)

配合物の漂白性能を、IKW法に従い50 のプログラムを利用して、Miele 651 SC食器洗浄器で試験した。各場合において、17 gのカプセル(又は21gのタブレット)を、食器洗浄器の投入口に加えた。水の硬度は21 °GHであった。試験を4回繰り返し、平均の結果を得

10

20

30

40

50

る。ティーカップに対して評価した漂白性能の結果を、1~10のスケールで表す(1が最も悪く、10が最も良い)。

【0056】

(結果)

【表3】

タブレット漂白スコア:

配合物	A	B	C	D
漂白スコア	3.6	3.2	6.0	4.3

10

【0057】

4種のタブレットの結果は、シュウ酸マンガンとMGDAとを両方含む組成物(タブレットC)が、クエン酸塩ビルダータブレットA、B、及びMGDAのみのタブレットDに比べて向上した漂白性能を与えることを明示する。

クエン酸塩とシュウ酸マグネシウムとの組み合わせ(タブレットA)は、クエン酸塩組成物のみ(タブレットB)に比べてほとんど改善を示さない。これは、MGDA、タブレットC及びDに示される改善と対照的である。これは、クエン酸塩とシュウ酸マンガンとの間に相乗作用が全くなく、シュウ酸マンガンの性能が、使用されるビルダー系に依存することを示す。

20

【表4】

PVOHカプセル漂白スコア:

配合物	1	2	3
漂白スコア	4.0	5.0	6.0

30

【0058】

本発明のカプセル配合物は、ビルダーとしてMGDAを含む組成物(カプセル2及び3)へのシュウ酸マンガンの添加により漂白性能が向上することも示す。

興味深いことに、シュウ酸マンガンは、配合物2よりも配合物3の性能が向上したことにより示されるとおり、組成物のゲル部分にあるよりもパウダー2に混合された場合の方が、性能が良い。

配合物2及び3は、40°及び相対湿度75%で3ヶ月保存後に、茶色の汚点(二酸化マンガンMnO₂の形成)を全く示さない。これは、シュウ酸マンガンが、中性及びアルカリ性の洗剤組成物中で非常に安定であることを表す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2011/051556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D17/00 C11D3/39 C11D3/33 C11D3/02
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 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.
Y	WO 2009/092699 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; EUSER HU) 30 July 2009 (2009-07-30) page 17, line 30 - page 18, line 2; claims; examples -----	1-15
Y	DE 10 2008 045215 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 4 March 2010 (2010-03-04) paragraphs [0006], [0008], [0011], [0016], [0018], [0020], [0022], [0027], [0030], [0051]; claims; examples -----	1-15
Y	WO 2009/040544 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]; OEHMS DIANA) 2 April 2009 (2009-04-02) page 7, lines 2-11; claims; examples -----	14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 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
- "V" 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

17 October 2011

31/10/2011

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

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2011/051556

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2009092699 A1	30-07-2009	EA EP	201001199 A1 2245129 A1	28-02-2011 03-11-2010
DE 102008045215 A1	04-03-2010	CN EP WO US	102131909 A 2329000 A1 2010022918 A1 2011166055 A1	20-07-2011 08-06-2011 04-03-2010 07-07-2011
WO 2009040544 A1	02-04-2009	AU CA CN EP US	2008303387 A1 2700708 A1 101809139 A 2217690 A1 2010292120 A1	02-04-2009 02-04-2009 18-08-2010 18-08-2010 18-11-2010

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 1 1 D 3/30 (2006.01)	C 1 1 D 3/30	
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37	
C 1 1 D 17/04 (2006.01)	C 1 1 D 17/04	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,I,D,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM

(72) 発明者 ニクオルエ グラフ

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 9 ルドウイグスハフエン ベンキセルプラトズ 1 レキット
ベンキサー プロドウクトイオنس ジーエムビーエイチ

(72) 発明者 ジュドイトフ プレウスチェン

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 9 ルドウイグスハフエン ベンキセルプラトズ 1 レキット
ベンキサー プロドウクトイオنس ジーエムビーエイチ

F ターム(参考) 4H003 AC08 BA09 BA17 BA21 CA18 DA17 DA19 EA16 EB08 EB16
EB20 EB24 EB26 EB28 EB36 EC02 EC03 EE05 FA28 FA30
FA43 FA44