

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第3554333号  
(P3554333)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 1 1 D 3/20

C 1 1 D 1/44

C 1 1 D 1/722

F I

C 1 1 D 3/20

C 1 1 D 1/44

C 1 1 D 1/722

請求項の数 6 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願平8-508713	(73) 特許権者	エコーボ インク
(86) (22) 出願日	平成7年5月8日(1995.5.8)		アメリカ合衆国、55102、ミネソタ州
(65) 公表番号	特表平10-505374		、セント ポール、エコーボセンター(番
(43) 公表日	平成10年5月26日(1998.5.26)		地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/US1995/005878	(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸
(87) 国際公開番号	W01996/006910	(74) 代理人	弁理士 佐藤 公博
(87) 国際公開日	平成8年3月7日(1996.3.7)	(72) 発明者	オーケス、トマス、アール
審査請求日	平成13年6月5日(2001.6.5)		アメリカ合衆国、55047、ミネソタ州
(31) 優先権主張番号	08/298,950		、クロイックス、マリン オン ザ スト
(32) 優先日	平成6年8月31日(1994.8.31)		リート、モーガン アベニュー ノース
(33) 優先権主張国	米国(US)		14525
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 タンパク質分解酵素洗淨剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ金属水酸化物および活性塩素源を実質的に含まない、下記(a)～(f)の組成物を含む安定化固体ブロック酵素含有洗剤組成物。

- (a) 10重量%～90重量%の凝固剤。
- (b) 効果的な量のタンパク質分解酵素組成物。
- (c) 酸化防止剤組成物と、2～10のヒドロキシ基を有する水溶性または分散性のポリオール有機化合物とを含む、効果的な酵素安定化量の水分散性の安定化系。
- (d) 水硬度金属イオン封鎖剤。
- (e) 弱アルカリ性ビルダー塩。
- (f)  $R - (EO)_e - (PO)_pH$ 、 $R - (EO)_e - (BuO)_bH$ 、 $R - (EO)_e - R^1$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_eH$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_e - (PO)_pH$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_e -$  ベンジル、 $(PO)_p - (EO)_e - (PO)_p$ 、 $[(PO)_p - (EO)_e - ]_2 - NCH_2CH_2N - [(EO)_e - (PO)_p]_2$  から選ばれる界面活性剤、またはこれらの混合物。
- (但し、Rは、 $C_{6-18}$ のアルキル基、 $C_{6-18}$ のアルキルもしくはジアルキルフェノール基、または $C_{6-18}$ のアルキル- $(PO)_p$ -基であり、 $R^1$ は、 $C_{1-8}$ のアルキル基であり、eは、それぞれ1～20であり、pは、それぞれ1～20であり、bは、それぞれ1～10である。)

【請求項2】

アルカリ金属水酸化物および活性塩素源を実質的に含まず、下記(a)～(f)の組成物を含む安定化固体ブロック酵素含有洗剤組成物。

(a) 分子量が5000を超えるポリエチレングリコール、尿素、またはそれらの混合物を含む、10～90重量%の凝固剤。

(b) 効果的な量のタンパク質分解酵素組成物。

(c) 酸化防止剤組成物と、2～10のヒドロキシル基を有する水溶性または分散性のポリオール有機化合物とを含む、効果的な酵素安定化量の水分散性の安定化系。

(d) 水硬度金属イオン封鎖剤。

(e) ビルダー塩。

(f)  $R - (EO)_e - (PO)_pH$ 、 $R - (EO)_e - (BuO)_bH$ 、 $R - (EO)_e - R^1$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_eH$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_e - (PO)_pH$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_e -$  ベンジル、 $(PO)_p - (EO)_e - (PO)_p$ 、 $[(PO)_p - (EO)_e - ]_2 - NCH_2CH_2N - [(EO)_e - (PO)_p]_2$  から選ばれる界面活性剤、またはこれらの混合物。

(但し、Rは、 $C_{6-18}$ のアルキル基、 $C_{6-18}$ のアルキルもしくはジアルキルフェノール基、または $C_{6-18}$ のアルキル- $(PO)_p$ -基であり、 $R^1$ は、 $C_{1-8}$ のアルキル基であり、eは、それぞれ1～20であり、pは、それぞれ1～20であり、bは、それぞれ1～10である。)

#### 【請求項3】

前記固体ブロック洗剤が圧縮固体ブロックを含む請求項1または2に記載の組成物。

#### 【請求項4】

アルカリ金属水酸化物および活性塩素源を実質的に含まない、下記(a)～(e)の組成物を含む安定化粒子酵素含有洗剤組成物。

(a) 効果的な量のタンパク質分解酵素組成物。

(b) 酸化防止剤組成物と、2～10のヒドロキシル基を有する水溶性または分散性のポリオール有機化合物とを含む、効果的な酵素安定化量の水分散性の安定化系。

(c) 水硬度金属イオン封鎖剤。

(d) 弱アルカリ性ビルダー塩。

(e)  $R - (EO)_e - (PO)_pH$ 、 $R - (EO)_e - (BuO)_bH$ 、 $R - (EO)_e - R^1$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_eH$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_e - (PO)_pH$ 、 $R - (PO)_p - (EO)_e -$  ベンジル、 $(PO)_p - (EO)_e - (PO)_p$ 、 $[(PO)_p - (EO)_e - ]_2 - NCH_2CH_2N - [(EO)_e - (PO)_p]_2$  から選ばれる界面活性剤、またはこれらの混合物。

(但し、Rは、 $C_{6-18}$ のアルキル基、 $C_{6-18}$ のアルキルもしくはジアルキルフェノール基、または $C_{6-18}$ のアルキル- $(PO)_p$ -基であり、 $R^1$ は、 $C_{1-8}$ のアルキル基であり、eは、それぞれ1～20であり、pは、それぞれ1～20であり、bは、それぞれ1～10である。)

#### 【請求項5】

前記粒子の粒径が0.05～1mmの範囲である請求項4に記載の組成物。

#### 【請求項6】

下記(a)および(b)の手順を含む、タンパク質含有食品の加工ユニットを洗浄し、消毒する方法。

(a) タンパク質性の膜残留物が付着した前記食品加工ユニットの表面を、請求項1から5のいずれかに記載のプロテアーゼ含有洗剤組成物に十分な時間接触させて、前記タンパク質性汚れを前記食品加工ユニットの表面から実質的に取り除き、プロテアーゼ活性が残留する手順。

(b) 前記プロテアーゼ活性を変性する手順。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 発明の分野

本発明は、食品および加工品の製造装置、処理部表面にある食品汚れを除去するために使用される酵素を含む洗浄剤成分に関する。本発明は一または二つの水性成分、非水性の液体成分、成型固体、粒状体、粒子状体、圧縮タブレット、ゲル状体、ペースト状体、スラリー状体である形態を含む酵素に関する。本発明はまた、大量の食品汚れ、膜状の食品残留物、他の食品汚れ、タンパク質汚れを迅速に除去できる方法に関する。

##### 発明の背景

食品加工業界において定期的な洗浄と殺菌は法規制により義務付けられ、また食品衛生と

10

20

30

40

50

消費者の期待する賞味期間確保のため非常に高い基準の維持が厳しく求められている。食品加工装置の食品処理部表面に長期間堆積した食品残留物は、雑菌や食品を損なう微生物の繁殖する温床となり、その食品残留物付近を通過する加工処理中の食品は汚染されてしまう。食品病原菌と食中毒の潜在的危険性からの消費者保護および食品の風味、栄養価、品質を維持するために、食品加工装置の食品が直接触れる処理部表面および関連部分の徹底した洗浄と食品汚れ除去が要求されている。

ここで食品加工装置の処理部表面と関連装置の取扱いやメンテナンスについて使用される「洗浄」という言葉は、次の一操業期間中、有害微生物繁殖の温床となる残留物を含むすべての食品残留物を実質的に除去するための食品接触処理部表面への処置を意味する。食品残留物がなくなっても装置の完全な洗浄を意味する訳ではない。大量の有害微生物は目に見える範囲での良好な洗浄終了後も装置表面に残っている。食品加工装置に対する洗浄概念は連続的に毎回完全な洗浄が理想であるが、実際には低いレベルでしか達成できていない。

ここで「消毒」という言葉は、安全基準まで有害微生物の量を減少させるための洗浄終了後に施される装置表面への消毒処理を意味する。すべての食品加工業界にとって洗浄と消毒処理の大切な目的は、装置表面から有害微生物の量を公衆衛生に関する法規により定められた安全基準または運用上の許容レベルまで減少させることである。この効果あることを「消毒済みの表面」または「消毒処理」と呼ばれる。消毒済み表面とは、米国環境保護局（EPA）規則によると、初期洗浄処理とそれに続く消毒処理により行われるとされ、消毒処理は洗浄済みの食品処理部表面に行い、有害微生物量を99.999%減少（5桁減少）させる効果がなければならない。消毒処理は、公的分析化学者協会（Association of Official Analytical Chemists）の公式分析方法の1990年発行の「除菌のための殺菌剤および洗剤による消毒方法（Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants）」第15版のパラグラフ960.09とその関連記述により定義されている。また食品に直接触れない装置部分表面に行われる消毒処理は、EPA作成の1998年1月7日発行DIS/TSS - 10「食品と接触しない表面用消毒方法、消毒テスト（Non - Food Contact Sanitizer Method, Sanitizer Test）」により定義されており、有害微生物量を99.9%減少（3桁減少）させる効果がなければならない。消毒処理用の化学物質は本発明の範囲外ではあるが、消毒に先立って装置表面の洗浄が行われていないと有害微生物駆除効果は有効性は低下する。食品残留物の存在は、その食品残留物が微生物消毒剤から食品残留物内の微生物繁殖温床を保護する物理的な保護膜となるので消毒効果を抑制してしまい、また微生物消毒剤の消毒メカニズムを抑制する化学反応により消毒効能を不活性化してしまう。このように腐りやすい食品であれば、より効果的な洗浄処理が必要となる。

食品加工業界の洗浄技術は経験により積み上げられてきた。洗浄処理の必要性は食品汚れの堆積とその除去メカニズムの基本的な解明が進む前から言われてきた。食品品質と公衆衛生への要求から食品加工業界は高い水準の洗浄と消毒を行ってきた。これは多くの費用なしでは達成できるものではなく、それゆえ、より効果的でよりコストのかからない技術へのかなり強い関心がある。食品汚れに関する知識、洗浄化学物質の機能および洗浄処理効果が向上するにつれ、食品加工装置の設計仕様改善が進み、最終食品処理終了後の食品汚れ除去用の洗浄用製品と洗浄処理方法のコスト性能比は全体的に改善された。その結果、食品加工業界と消費者に高い食品処理水準をもたらした。

より効率的でコスト性能比がよい洗浄処理法の探求は、よりユーザーフレンドリーで環境に優しい洗浄剤への要求の強まりと相俟って、従来の実運用経験による方法ではなく理論的な食品汚れ堆積および除去プロセス解明への数多くの調査を進める原動力となっている。たとえば、アドバンスインフードリサーチ（Advances in Food Research）Vol.14（1965年）の325～455頁記載のジェニングス・ダブル・ジー（Jennings, W.G.）による「硬質表面洗浄の理論と実践（Theory and Practice of Hard - Surface Cleaning）」、またはソーブアンドケミカルスペシャリスト（Soap and Chemical Specialties）の1961年版のVol.37（5）, Part Iの68～71頁と125頁、vol.37（6）, Part IIの50～52頁、Vol.37（7）, Part IIIの53～55頁、Vol.37（8）, Part IVの61～62頁と104頁と106頁、Vol.37

10

20

30

40

50

(8), Part Vの61~64頁に記載のハリス・ジェイ・シー (Harris, J.C.) による「洗淨力 (Forces in Detergency)」、または、ネス・ミルクデイリー・ジェイ (Neth. Milk Dairy J.) Vol.38 (1985年) の127~154頁記載のクーパル・エル・ケイ (Koopal, L.K.) による「硬質表面洗淨の物理化学的側面1, 汚れ除去のメカニズム (Physico-chemical aspects of hard-surface cleaning.1. soil removal mechanisms)」などが挙げられる。これら研究は装置表面への食品汚れ堆積と食品汚れの付着の経緯、および装置表面からの食品汚れ除去と洗淨液への食品汚れ溶解という、一般的にはコロイドの概念および界面化学として創設され確立されている分野に関する研究である。これら研究の重要な意義は、特定の食品汚れに対する化学洗淨剤の最適組成開発および洗淨処理での他の欠点を補う配合物開発において役立つ点である。

10

これら先立つ研究は、清浄な表面を維持することは難しいことを示唆している。食品汚れは堆積している間、物理化学的に安定しようとするためエネルギーを放出し(エントロピーが増大させ)、つまり食品汚れの表面は自然法則に沿って安定した状態になるとうとする。このプロセスの流れを逆にして表面を清浄に保つにはエネルギーを供給する必要がある。通常はこのエネルギー供給は機械エネルギーまたは熱エネルギーという形で食品汚れ表面に供給される。洗淨溶媒(通常は水)中の化学添加物質(洗剤)は、装置表面汚れのプロセス進行を逆転させるために必要とされるエネルギー総量を減少させることができる。洗剤の定義とは、ジャーナルオブアメリカンオイルケミストソサイエティ (The Journal of the American Oil Chemists Society) Vol.40 212頁記載のバーン・エム・シー (Burne M.C) とジェニングス・ダブル・ジー (Jennings W.G) による「洗剤 (Detergent)」によれば、「洗剤とは、洗淨プロセスに必要とされる仕事を減少させることができるすべての単体および混合体の物質をいう」とされている。つまり単純に洗剤とは洗淨を容易にするために使われるものである。続いて「洗淨性とは、液体溶媒により対象物表面の汚れを洗淨し除去することを意味する」とされている。

20

汚れ除去プロセスは瞬時のプロセスと考えることはできない。汚れ除去は物理的に時間を必要とするからである。洗淨液が堆積した汚れに触れている時間が長い程、多くの汚れが除去できる。食品汚れの堆積跡は後の段階になるほど除去が難しくなる。汚れ除去プロセスの最後の段階では、洗淨は食品汚れ物質間の弱い結合より強力な食品汚れ物質の装置表面との強力な接着を除去しなければならず、食品汚れ除去は、汚れ除去の割合と汚れの表面再接着との割合が同じになったとき平衡状態に達する。このように食品加工装置における食品汚れ除去作業での主なパラメタは、機械的作業レベル、洗淨液温度、洗剤成分と濃度、接触時間などである。もちろん他の変数、装置表面特性、食品汚れ成分と濃度と条件、溶媒成分などが洗淨に影響を与える。しかしこれら要素は制御できない場合もあり結果的に要求条件を満たすように補償する必要がある。

30

食品加工業界は洗淨にあたり装置設計や操業効率が悪化するを補うため洗剤のより効率化を期待するようになってきた。これは食品加工業界が洗淨プロセス改良と取り組まないことを意味するものではない。実際、近年の食品加工装置の技術革新と特殊な洗淨装置の開発により洗淨プロセスはかなり変革を遂げている。現在の食品加工業界は洗淨プロセスをクリーニングインプレイス (Cleaning in-place) 洗淨 (CIP) および自動化により革新させてきた。

40

食品加工業界の洗剤開発での主な目的は、従来型の方法では除去できなかった汚れの除去と、食品の加工処理上好ましくない化学物質を排除することである。その除去できない汚れの一つはタンパク質で、排除したい化学物質は塩素および塩素化合物であり、タンパク質除去のために洗剤成分に混合されまたは後で添加されていた。

タンパク質残留物はタンパク質膜とも呼ばれ、すべての食品加工業界で問題となっており、特に牛乳や乳製品を扱う酪農製品加工業界では最大の問題であり、すべての食品汚れのうち最も除去しにくく、加工品質に深刻な影響を与えるものである。タンパク質残留物は酪農業者を含む牛乳業界および乳製品業界にとって共通する問題で、それは無調整牛乳の固体成分の約27%はタンパク質からなっているからである (デイリーテクノロジーアンドエンジニアリング (Dairy Technology and Engineering) (ハーバー・ダブル・ジェイ (

50

Harper, W.J.) , ホール・シー・ダブル (Hall, C.W) 共著1976年エイブイアイパブリッシングカンパニーウエストパート (The AVI Publishing Company, Westpart) 発行) 18~19頁のハーパー・ダブル・ジェイ (Harper, W.J.) による「ミルクの成分とそれらの特性 (Milk Components and Their Characteristics)」による)。

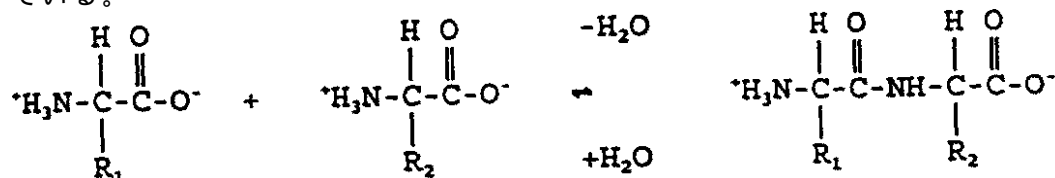
タンパク質はすべての有機生命体の細胞、組織、体液に存在する生体分子であり、分子量で約6,000 (単鎖タンパク質) ~ 数百万 (複合鎖タンパク質) の範囲で、端的に言えばアルファアミノ酸が共有結合しているポリアミドであり (すなわち、 $-NH_2$  基が  $-COOH$  基に隣接して炭素に結合したもの)、以下の一般構造 (L 構造) を持っている。



10

ここでRはアルファアミノ酸の官能基を表わしている。天然に存在する100以上のアミノ酸のうち、生体タンパク質には20しか使われていないが、その数と配列がタンパク質を特徴付けている。アミノ酸を結合させタンパク質を形成する共有結合はペプチド結合と呼ばれ、アミノ酸の一つのアルファ- $NH_3^+$  基と他のアミノ酸の $-COO^-$  基間の反応により形成される結合で、下の図においてはジペプチドとして描かれている。(溶液中で反応が起こり、アルファ- $NH_2$  基とアルファ- $-COOH$  基が物理的pH値でイオン化され、水素イオンが加えられ正イオンを帯びたアミノ基と水素を放出して負イオンを帯びたカルボキシル基を伴っ

20



ここで $R_1$ と $R_2$ は特定のアミノ酸基を表わす。分子は大量の連続したペプチド結合より構成され、ポリペプチドと呼ばれている。そして一またはそれ以上のポリペプチド鎖がタンパク質の分子構成に含まれている。

ポリペプチドは単独では生体タンパク質とならない。特殊な構成または3次元構造が必要であり、それはポリペプチドとその周りの溶液との相互作用により、また、イオンまたは静電的な相互作用、疎水反応、水素との共有結合、置換反応などの基本作用により決まる。タンパク質のマクロ分子の複雑な3次元構造は、その安定性が最大となりかつその構造を維持するエネルギーが最小となる構成となっている。実際には、4つの構造レベルがタンパク質の構造に影響を与えており、そのうち3つはタンパク質分子内のものでポリペプチド鎖単体に存在し、4つめは分子間のもので複鎖分子間に存在する。タンパク質構造の原理は現在生化学の学術書に記載されており、例えばアームストロング・エフ・ビー (Armstrong, F.B.) による「生化学 (Biochemistry)」第3版 (オックスフォードユニバーシティプレス・ニューヨーク (Oxford University Press, New York), 1989)、フライフェルダー・デー (Freifelder, D.) による「物理生化学 (Physical Biochemistry)」第2版 (ダブル・エイチ・エル・マンカンパニー、サンフランシスコ (W.H. Eruman Company, San Francisco), 1982)、シュルツ・ジー・イー (Schults, G.E.) とシューマー・アール・エイチ (Schumer, R.H.) による「タンパク質構造の原理 (Principles of Protein Structure)」(スプリングェルフェルラーク、ベルリン (Springer - Verlag, Berlin), 197) などが挙げられる。

30

40

タンパク質の物体表面との相互作用は長年研究されており、初期には血漿 - 血清止血帯の研究、さらに近年は生体適合性、生体内物質の分野、医療器具人体移植などの研究に力が入れている。この研究は固体表面 - タンパク質溶液間の界面の特徴を明らかにし、新しいコンセプトと新しい実験ツールを開発をもたらした。この分野での包括的な文献としては、サーフェスインタフェイシャルアспектオブバイオメディカルポリマーズ (Surf

50

ace and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers) Vol.2 (アンドレード・ジェイ・デー (Andrade, J.D.) 編集 プレナムプレス、ニューヨーク (Plenum Press, New York), 1985) 1 ~ 80頁記載の アンドレード・ジェイ・デー (Andrade, J.D.) による「タンパク質付着の原理 (principles of Protein Adsorption)」、アドバンシズインポリマーサイエンス (Advances in Polymer Science) Vol.79 (スプリングェルフェルラーク、ベルリンハイデルベルグ (Springer - Verlag Berlin Heidelberg), 1986) 1 ~ 63頁記載の アンドレード・ジェイ・デー (Andrade, J.D.) による「タンパク質付着と物質の生体的互換性: チュートリアルレビューと提唱される仮説 (Protein Adsorption and Materials Biocompatibility: A Tutorial Review and Suggested Hypotheses)」がある。

タンパク質付着に関する情報は増えつつあり、特に食品汚れの取扱いに関するものは文献として入手できる。研究により、その3次元構造のためにタンパク質分子間で相互結合性と分子会合とにより引き付け合ってタンパク質を装置表面に付着させることが分かっている。タンパク質の大きさと複雑な構造により、タンパク質は静電気の帯電電位が異なる部分 (正電位と負電位)、疎水部分、親水部分、装置の汚れ堆積表面と似た性質を持つ部分を含んでいる。それゆえタンパク質は、装置表面との触れ合う方向、結合部分の量、結合エネルギーなどの条件により、多様な形で硬い装置表面と結合反応を起こす。

牛乳などの生体体液の複合体により、タンパク質の付着プロセスの力学的エネルギーは溶液接触面と装置表面との間に起こる諸反応により影響を受ける。温度、pH、タンパク質の量および濃度、他の無機物、有機物の存在がエネルギー反応に影響を与える。一般的に言ってタンパク質付着の反応は装置表面を覆う面積率が50%以下のときは迅速かつ可逆的であり、その率は食品の流れにより制御できる。すなわち付着プロセスも遊離プロセスも装置表面に対する溶液の流れに依存する。装置表面面積率が50%を超えると表面堆積が増し、接触時間が十分確保され、付着したタンパク質は立体配座および分子配向が変化して装置表面と結合して安定した状態になる。付着状態が良くないタンパク質はより多くの結合部位を持つ大きなタンパク質により取って代わられる。このプロセスの進行割合は付着表面での反応 (流れによる付着除去) を抑制する。付着時間が長くなる程、付着タンパク質は除去しにくくなる。

数種の食品汚れ堆積研究に関する代表的文献としては、食品加工における汚れと洗浄 (Fouling and Cleaning in Food Processing) (lund・デー (Lund, D.), プレット・イー (Plett, E.), サンドゥ・シー (Sandu, C.) 編集: ユニバーシティオブウイスコンシン - マジソンエクステンションデュブリケイティング、マジソン (University of Wisconsin - Madison Extension Duplicating, Madison), 1985) 122 ~ 167頁記載の サンドゥ・シー (Sandu, C.) とlund・デー (Lund, D.) による「熱表面の汚れ - ミルクによる汚れの化学反応 (Fouling of Heating Surface - Chemical Reaction Fouling Due to Milk)」、食品加工における汚れと洗浄 (Fouling and Cleaning in Food Processing) (ケセラー・エイチ・ビー (Kessler, H.B.), lund・デー・ビー (Lund, D.B.) 編集: ドリュッケライヴァルヒ、アウスブルグ (Druckerei Walch, Augsburg), 1989) 1 ~ 13頁記載の Gotham・エス・エム (Gotham, S.M.), フレイヤ・ピー・ジェイ (Fryer, P.J.), プリンチャード・エイ・エム (Pritchard, A.M.) による「食品汚れのモデル研究 (Model Studies of Food Fouling)」、同誌37 ~ 45頁記載のケセラー・エイチ・ビー (Kessler, H.B.) による「ミルクタンパク質と塩類の汚れ - 技術的手段による汚れの低減 (Fouling of Milk Proteins and Salts - Reduction of Fouling by Technological Measures)」がある。

上記理論によると、除去しにくいタンパク質付着は粘り気の強い単分子層が強固にタンパク質 - 表面間結合力で結合することが第一歩となり、次いでタンパク質 - タンパク質間凝集力によりタンパク質の複合層が堆積する。このタンパク質層間の結合エネルギーは装置表面からの距離が大きくなる程弱くなって行く。牛乳加工装置の実験的観察と実運用経験により、タンパク質膜が目に見える程表面に付着する前に、いくつかのタンパク質除去サイクルが起こっていることが淡青色 - 茶色から濃青 - 黒色への変色により証明できる。正確な分析手段による確認はコマジープリリアントブルー染料を利用した表面検査により行うことができる。上記染料は赤と青の2色の状態を持ち、タンパク質と反応して赤から青

10

20

30

40

50

へ急激に変化する。このタンパク質複合染料はタンパク質の質的・量的な測定に優れた感度を持っている（分析生化学（Analytical Biochemistry）Vol.64（1975）509～516記載のライスナー・エイ・エイチ（Reisner,A.H.）、ネーミス・ピー（Nemes,P.）、ブッフオルツ・シー（Bucholtz,C.）による「ポリアクリルアミドゲルの電子泳動部位および等電位部位のコマジーブリリアントブルーG250過塩素酸溶液による染色（The Use of Coomassie Brilliant Blue G250 Perchloric Acid Solution for Staining in Electrophoresis and Isoelectric Focusing on Polyacrylamide Gels）」、分析生化学（Analytical Biochemistry）Vol.72（1976）248～254頁記載のブラッドフォード・エム・エム（Bradford,M.M.）による「タンパク質染色原理を利用した微量タンパク質の定量のための速く感度の高い方法（A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding）」を参照）。10

タンパク質層間の付着は最大の厚さはタンパク質-タンパク質の凝集力と洗浄プロセスにおいてタンパク質残留物に加えられる機械的、熱的、洗浄エネルギーとが等しくなる厚さである。このことはあらかじめ牛乳で汚れを洗浄した装置表面をより強い機械的、熱的、洗浄エネルギーを加えて二次洗浄することで汚れがさらに落ちることからも明らかである。しかし実運用上の観察により、いくら上記諸条件を良くして洗浄を施してもタンパク質膜は表面に残ることが分かっている。タンパク質膜除去には付着部位からの従来のな排除方法とは違うメカニズムが必要である。

研究者たちは1950年代に再循環洗浄という新しいコンセプト（後に他の方法も取り込んでクリーン・イン・プレイス:CIPと呼ばれることとなる）のもとにタンパク質汚れ除去の実験を行って、牛乳加工装置表面のタンパク質膜の形成を観察した。その結果、次亜塩素酸塩類をCIPアルカリ性洗剤成分への添加は、タンパク質膜除去を促進することが分かっており、この技術は一般食品加工産業向けの洗浄洗剤の成分として使われている（例えば、ジャーナルオブミルクアンドフードテクノロジー（Jnl.of Milk & Food Technology）Vol.17（1954）136～138頁記載のマグレガー・デー・アール（MacGregor,D.R.）、エリラー・ピー・アール（Elliler,P.R.）、リチャードソン・ジー・エイ（Rechardson,G.A.）による「再循環洗浄のアルカリ性溶液の洗剤作用に対する次亜塩素酸塩添加の効果（Effect of Added Hypochlorite on Detergent Activity of Alkaline Solution in Recirculation Cleaning）」、ジャーナルオブデイリーサイエンス（Journal of Dairy Science）Vol.38,No.4 371～379頁記載のカウフマン・オー・ダブル（Kaufmann,O.W.）、アンドリュー・アール・エイチ（Andrew,R.H.）、トレーシー・ピー・エイチ（Tracy,P.H.）による「CIP洗浄のさらなる研究（Further Studies on In-place Cleaning）」、同誌Vol.42（1959）1883～1885頁記載のカウフマン・オー・ダブル（Kaufmann,O.W.）、トレーシー・ピー・エイチ（Tracy,P.H.）による「CIP洗浄パイプラインにおける油膜しみの形成とその除去（Formation and Removal of an Iridescent Discoloration in Cleaned-In-Place Pipelines）」を参照）。20 30

塩素はタンパク質を酸化分解とペプチド結合の加水分解により分解し、大きなタンパク質分子を小さなペプチド鎖に分解する。タンパク質の強固な構造が分解され、劇的に結合エネルギーが小さくなり、装置表面から分離し、洗浄液中で可溶物質または懸濁化物質となる。40

塩素化合物の洗剤液の食品加工業界での使用は問題がない訳ではない。腐食は常につきまとう問題で、ポリマー製ガasket、ホース、器具の劣化が起こる。実運用上では効果のある塩素濃度は初期値で少なくとも75ppmできれば100ppmがタンパク質膜除去に最適条件とされている。塩素利用量が50ppm以下の濃度の場合、不溶性で粘着性の高いクロロプロテインの形成を促進してしまい、タンパク質汚れが堆積する（ジャーナルオブデイリーサイエンス（Journal of Dairy Science）Vol.53,No.2 248～251頁記載のジェンセン・ジェイ・エム（Jensen,J.M.）による「塩素系洗剤溶液によるステンレス鋼のミルク油膜の洗浄性（Cleanability of Milk-Filmed Stainless Steel by Chlorinated Detergent Solutions）」参照）。塩素濃度は簡単に維持できず、また洗浄液中で濃度分析ができない。タンパク質残留物による塩素の消費量が多くなると、塩素はタンパク質と結合して不安定50

なクロラミノ (Chloramino) 化合物を形成し、塩素と反応してしまう。また塩素のタンパク質残留物除去の効率は溶液の温度とpHの低下により減少してしまう。温度の低下は反応速度に影響を与え、pHの低下は他の塩化物の生成を促進してしまう。

これら食品加工業界における塩素発生剤の使用に関連する問題は長年知られていたが許容されてきた。それは塩素が良い洗浄効率を持ち、製品品質を改善する衛生性を持っていたからである。また他に安全で効率が良く低コストの代替物質が洗剤メーカーから開発されなかったからである。

しかし、新たな問題が食品加工業界と洗剤メーカーの変革への圧力となっている。それは一般消費者の塩素と有機塩素化合物の健康と環境へ与える影響に対する関心の高まりである。発ガン性がない科学的裏付けがある点では優位性を持つが、有機ハロゲン化合物が持続性と人体蓄積性を持つ点は議論の余地がなく、これら化合物の多くが非ガン性の健康への悪影響を持っている。極微量であっても影響を受けた人体や動物の子孫に内分泌性、免疫性、神経性の多くの疾患を引き起こす。それゆえ食品加工業界は洗剤メーカーに対して塩素発生剤の代替物質となる洗浄剤成分の発見に焦点を当てるように要求している。

食品加工業界向けの洗剤成分として非塩素系のタンパク質膜除去剤が求められており、また上記に記述した現在未解決の残りの問題も解決できる除去剤が求められている。

酵素は1830代初期に発見され、その重要性がバイオ科学者の研究により提唱されていたが、洗剤への酵素応用の研究の公式記録はすい液の酵素を洗濯用洗剤に応用したロームアンドハース (Rohm & Haas) 社の創始者であるオー・ローム (O. Rohm) に対して1915年に発行 (5月4日) されたドイツの特許283、923号に遡る。スイスの会社ゲブルエダーシュナイダー (Gebrueder Schnyder) 社のイー・ジャーク (E. Jaag) がこの酵素洗剤のコンセプトをさらに30年にわたり開発を続け、1959年に洗剤市場にバイオ40 (Bio 40) というすい液酵素トリプシンよりもかなり効果が優れているバクテリアタンパク分解酵素を含んだ洗濯用酵素洗剤を売り出した。しかし、このバクテリア分解酵素はまだ十分に通常のpH値9~10において安定したものでなく、染料と合成反応を起こしてしまうものであった。すべてのpH値で安定して汚れに効果があるバクテリアアルカリ性プロテアーゼ類が1960年代に市場に出るまでさらに数年にわたる研究が必要であった。

酵素を洗剤の成分として使用することは従来技術として存在するが (例えば1932年10月11日フライリグフイセン (Frelinghuysen) に発行された米国特許1,882,279号参照)、大規模な商用の酵素含有洗濯用洗剤が米国市場に始めて登場したのは1966年であった。その当時、大量の、しかし範囲が限定された特許が発行され、アルカリ性プロテアーゼまたはそのサブクラスに属するプロテアーゼ、カーボヒドラーゼ、エステラーゼとの混合剤を含んだ洗剤に関する文献が発行された。それら特許の多くは酵素を一般向けの漬け置きタイプまたは洗濯中に使用する洗剤の成分として利用するもの、および一般向けの食器洗い器に利用するものであった。これら特許文献を綿密に調査すると、この種の洗剤に分類されるものはアルカリ性プロテアーゼを含んだ単純な粉末 (例えば1969年6月24日にロールド他 (Roald et al.) に発行された米国特許3,451,935号) からより複雑な複合酵素を含んだ化合物 (例えば1970年7月7日にマッカーティ (McCarty) に発行された米国特許3,519,570号)、さらに酵素包含の液体化合物まで発展を遂げてきたことがわかる。

この酵素含有した粉末洗剤から液体洗剤への発展は粉体につきものの問題を克服するためであった。粉体状または粒体状酵素は洗剤の使用に際して、均一でないために酵素粒子が洗剤中で物理的に分離してしまい信頼性に欠ける傾向があった。また酵素を溶解させてしまう湿気から保護する必要がある旨の警告をパッケージなどに記載する必要がある。さらに粉体化合物は、液体化合物のような冷水、ぬるま湯への早い可溶性、混和性がなく、汚れ表面に即座に効能を発揮できない。これらの理由から応用製品では水性酵素化合物が望まれてきた。

経済性とその洗浄プロセスから水性酵素化合物の使用が提唱されてきた。しかし、酵素を液体化合物に調合することにも問題がある。酵素は一般に水溶媒中で変性、分解して酵素活性力が極度に減少または完全に失われることがある。この不安定さは少なくとも二つのメカニズムからなる。酵素は三次元構造からなるタンパク質構造を持っており、それが

10

20

30

40

50



他の溶液の成分、例えば界面活性剤やビルダーにより物理的または化学的に変化を受け、触媒効果の喪失が起こる。またプロテアーゼが成分中に存在すると、プロテアーゼでない他の酵素であればそのタンパク質を分解するかまたは自己分解と呼ばれる反応によりプロテアーゼ同士で分解してしまう。

従来技術の例では、水性酵素の安定性問題を溶媒中の他の成分（1972年10月10日マウスナー他（Mausner et al.）に発行された米国特許の3,697,451号）や水性酵素を含有する化合物を疎水する（1988年6月28日レイレム他（Lailem et al.）に発行された米国特許の4,753,748号）ことにより低減させるものがある。マウスナー他（Mausner et al.）（同上）の特許に開示され、またレイレム他（Lailem et al.）（同上）の特許から自明の技術として、酵素および他のビルダーなどの水溶性成分を溶解させ、界面を生じない同質等方位性を持つ溶媒中で効能を発揮するための酵素のキャリアとなり、また酵素のキャリアとなる非液体洗剤と酵素・ビルダーなどの成分を組み合わせるには水が最も有効であることが知られている。

水性酵素化合物を製品化するためには酵素はその活性力が長期間（店頭陳列期間および保存期間）持続するように安定していなければならない。もし酵素安定化ができないならば活性酵素損失分を補うために余剰の酵素を入れなければならない。しかし酵素は高価で洗剤成分中の微量成分であっても最もコストがかかる。それゆえ先行特許文献の中でとりわけ液体洗剤化合物の酵素安定化の方法が多く見られるのは不思議ではない（ギルバート（Guilbert）の米国特許4,238,345号など）。

しかし安定剤が水性酵素洗剤成分として利用されても他の物質によりその効能が発揮できず酵素の不活性化が起こる。水含有率の高い酵素成分に関する文献中には、水または酵素またはその両者を移動できないようする、または互いを物理的に分離しておくことで加水分解反応を防ぐというものがある。

例えば、水性酵素を押し出し成型したカプセルに入れるという1978年5月2日にボレロ（Borrello）に対して発行された米国特許4,087,368号、ゲル状の水性酵素を使った洗剤という1991年11月12日にディキシット他（Dixit et al.）に対して発行された米国特許5,064,533号、二層構造により酵素をアルカリ類、ビルダー類、金属イオン封入剤類から分離する例としては1981年1月6日にギルバート他（Guilbert et al.）に対して発行された米国特許4,243,543号がある。

酵素含有洗剤化合物は現在、食品加工業界での商用製品に限定されている。市場は小さいが酵素含有洗剤の重要な製品は、合成繊維とあまり構造が相違しない多孔性分子ふるい膜としての逆浸透膜および超濾過膜（ultra filtration membranes）である。硬質表面の洗浄剤では、食肉加工装置の通常洗剤に使用される酵素含有の起泡力の高い洗剤を使用しないものはない。

1985年に、食品加工における汚れと洗浄（Fouling and Cleaning in Food Processing）（ルンド・デー（Lund,D.）, プレット・イー（Plett,E.）, サンドウ・シー（Sandu,C.）編集：ユニバーシティオブウイスコンシン - マジソンエクステンションデュブリケイティング、マジソン（University of Wisconsin - Madison Extension Duplicating,Madison）の312~335頁に記載のデー・アール・カーン（D.R.Kane）とエヌ・イー・ミドルミス（N.E.Middlemiss）による論文「洗浄化学物質 - 1985年時点での解明状況（Cleaning Chemicals - State of the Knowledge in 1985）」が第2回食品加工業界汚れと洗浄に関する国際会議（International Conference of Fouling and Cleaning in Food Processing）において発表された。この論文ではCIP（Clean - in - place）の酪農産業での重要性が強調されている。この論文において著者は食品洗浄業界における酵素利用は、酵素の高pH値における不安定性、経時的不安定性、酵素および酵素安定剤のコスト、酵素残留物とその食品品質への副作用、酵素と塩素との相性、酵素反応の遅さによる洗浄時間の長時間化、商業適性がないなどの理由により広くは使われないと結論づけている。

本発明ではこれら提起されている問題を解決できるものである。

本発明は、食品加工装置への用途を持つ洗剤化合物を含む酵素に関する従来技術を含んでいる。ウィーバー（Weber）に1979年10月2日に発行された米国特許4,169,817号は洗剤ビ

10

20

30

40

50

ルダー、界面活性剤、酵素、酵素安定剤を含んだ液体洗浄化合物を開示している。このウィーバーに特許された化合物は洗濯用洗剤、漬け置き洗い、酪農製品、チーズ加工装置の一般洗剤として利用される。このウィーバーの洗剤は一般的にはpH値7.0~11.0の範囲で使用される。

上記従来技術は高い気泡力を持った界面活性剤を実現したが、CIP洗浄システムへ利用できる洗剤を提供することはできなかった。

1980年7月15日にシアッシオ (Ciaccio) に発行された米国特許4,212,761号は、一定割合の炭酸ナトリウム (Sodium carbonate) と重炭酸ナトリウム (Sodium bicarbonate)、界面活性剤、アルカリ性プロテアーゼ、オプシオンとしてトリポリホスホン酸ナトリウム (Sodium phosphate) を含んだニートまたは使用溶液化合物が開示されている。シアッシオの洗剤溶液はCIP洗浄を含む酪農加工装置に利用される。シアッシオの洗浄溶液のpH値は8.5~11の範囲である。

10

シアッシオの特許では濃縮洗剤の実施例は全く開示されていない。シアッシオの特許はただ所望の洗剤を構成物質の混合から製造することのみを主張している。上述の成分範囲から、この特許は明らかに化合物が実際には過剰に湿気を運び、粘り気が多すぎ、不均一で簡単には商業的利用ができない先行技術例といえる。

1981年1月6日にギルバートに発行された米国特許4,238,345号はCIP洗浄向けの二つの部分からなる液体洗浄システムを開示している。第一部分にはタンパク質分解性を持つ酵素、酵素安定剤、界面活性剤と水分をからなる濃縮物質で、第二部分はアルカリ類、ビルダー類、金属イオン封入剤類と水分からなる濃縮物質である。ギルバートの特許では、二つの部分が混合される希釈溶液のpH値は典型的には11または12である。

20

1991年11月12日にロイラード (Rouillard) に発行された米国特許5,064,561号は、二つの部分からなるCIP向け洗浄剤を開示している。第一の部分は、高アルカリ性物質 (水酸化ナトリウム)、消泡剤、可溶化剤または乳化剤、金属イオン封入剤、および水からなる濃縮液体である。二つの部分は、通常は液状または非水性キャリアであるアルコール、界面活性剤、ポリオール (Polyol)、またはこれら混合体にスラリー体として存在するプロテアーゼを含んだ濃縮液体である。ロイラードの特許では、溶液のpH値は一般的には約9.5~10.5である。

ロイラードの特許は高アルカリ性物質の使用と、逆説的に化合物のpH値を安定させる緩衝材の使用を示唆している。ロイラードの発明は、濃縮液体の等方位性を維持するため添加された可溶化剤または乳化剤により結合した不安定な無機塩類と有機消泡剤との水性混合体を含む化合物を開示している。ロイラードの特許はさらに液状酵素 (水性で安定しているもの) が第二の濃縮体に使用されている場合は消泡剤は必ずしも必要でないことも示唆している。この部分の開示は発明の実施、実施例においてエスペラーゼ8.0SL (R) (Esp erase 8.0 SL (R)) が有効な酵素供給源と考えた結果と思われる。詳細にはエスペラーゼ8.0SL (R) がターゲットール15-S-9 (R) (Tergitol 15-S-9 (R)) に懸濁化されたプロテアーゼで高気泡性界面活性剤であるので、消泡剤、安定剤、乳化剤が必要とされる。ロイラードはさらにプロテアーゼ (エスペラーゼ8.0SL) はアルカリ性濃縮体と混合されなければ、単独では強アルカリ性塩素系洗剤と同様の洗浄効果は発揮できないことも開示している。

30

40

#### 発明の開示

本発明は、食品加工業界における洗剤としての用途を有する組成物の形態、製造方法及び使用方法を開示している。前記組成物は食品で汚れた表面を洗浄するのに使われる。この物質は濃縮した形態に作られる。汚れた部分を洗浄する際に、この濃縮物は希釈して使われる。この濃縮物は一部構成か2部構成で作ることができ、その形態には、液体またはエマルジョンの形態、固体、タブレット、カプセルの形態、粒子または粒状形態、ゲルまたはペースト、スラリーまたは混合体などが含まれる。この濃縮物は、鋳込成形、流動成形、圧縮成形、押出し成形、または同形のパッケージング操作などの公知の技術である液体、固体混合法のいずれかを用いて作られる。前記製品は金属、プラスチック、合成物、ラミネート、紙、ペーパーボード、または水溶性保護パッケージングによって包装される。

50

食品加工業界において、例えば、酪農、液体ミルク・加工ミルク副産物、赤身肉、トリ肉、魚、それぞれの加工製品、ソフトドリンクやジュースや発酵飲料、卵、ドレッシング、調味料その他の流体加工食品、生鮮食品、冷凍食品、缶詰またはインスタント食品といった食品加工業界におけるCIP洗浄、COP洗浄（clean-out-of-place）向けに設計されている。

より具体的には、本発明の洗剤組成物は、酵素、界面活性剤、弱アルカリビルダー、水分調整剤を含み、また製品形態または用途にもよるが、例えば酵素安定剤、硬化剤、固形化剤、ヒドロトロップ、乳化剤、溶媒、抗菌剤、トレーサー分子、着色料、不活性有機または無機充填剤、及びキャリアといった多様な規定アジュバンド（上記に限定されない）を任意に含むものである。

10

クレームされた組成物は、強アルカリビルダー、腋窩消泡剤（axillary defoamer）、腐食防止剤、塩素剥離剤を使う必要がない。従って、クレームされた組成物は安全に使用でき、結果として環境に優しい製品となっている。使用に際して、クレームされた組成物は固体食品加工装置表面を現在と同レベルかまたは従来の塩素系強アルカリ洗剤よりすぐれた洗浄力を発揮するだろう。

我々はまた、酵素含有洗浄溶液を使った洗浄プログラムに従って、洗浄前、すすぎ前の表面に最終消毒すすぎとして使用と、酸化消毒剤が、驚く程の活性抑制効果を残存酵素に対して発揮することを見い出した。

我々はまた、タンパク質含有食品の加工ユニットの好ましい洗浄方法を見出した。本発明の好ましい方法によれば、タンパク質含有食品から出てくるわずかな膜残留物が付着した食品加工ユニットを本発明のプロテアーゼ含有洗剤組成物に接触させる。任意に、食品加工ユニットの汚れ面と洗剤を接触させる前に、全体の食物の汚れを除去するため、そのユニットはすすぎ水溶液組成物によって、前もってすすぎ洗いをしてもよい。食品加工ユニット上のタンパク質残留物が、タンパク質膜を除去するのに十分な時間、本発明の洗剤と接触される。食品加工ユニット上または食品加工ユニット内に残るいずれかのプロテアーゼ酵素残留物も、様々な技術を使うことで変性させることができる。その食品加工ユニットはスチーム、熱湯等の熱源によって、プロテアーゼ酵素の変性温度以上に熱することができる。通常、60～90 の温度が必要とされ、約60～80 がさらに好ましい。さらに、食品加工ユニットに残るプロテアーゼ残留物は極端なpHのもとにさらすことによって変性させることができる。通常、pHは約10より大きく、さらに好ましくは約11より大きい（アルカリpH）か、または5未満、さらに好ましくは約4未満（酸pH）であれば酵素を十分変性される。

20

30

さらに、いずれかの残留プロテアーゼを酸化剤効果下にさらすことによって、プロテアーゼは変性させることができる。食品に使える消毒剤としての利点をも有する多種の公知の酸化剤としては、過酸化水素水、組成物含有オゾン、ペルオキシ酸組成物の水溶液（但し、過酸組成物はすべて炭素数1から24のモノカルボン酸またはジカルボン酸組成物を有する）がある。さらに、もし許容された手順に従うのであれば、次亜塩素酸、ヨードフォー類（iodophors）、ハロゲン間錯体類（ICl, ClBr等）を酵素変性に使うことができる。

変性処理後に系内に残っている変性された酵素は、タンパク質含有食品にほとんど効果を及ぼさないか全く効果を及ぼさない。結果として製品の質は変化しない。洗浄手順に続いて変性手順を有する食品加工ユニットで取り扱われる好ましい食品には、ミルクや酪農製品、ビールやその他の発酵麦芽飲料、プリン、スープ、ヨーグルトやその他の流動食品、半液体状食品、または半固体タンパク質含有食品がある。

40

したがって、本発明の製品の目的は、

食品加工業界や、環境衛生の関連団体に対し、従来製品に代わる弱アルカリ、非塩素洗剤を供給すること、

費用効果が高く、ユーザーに優しい、環境汚染が少ない洗剤の商業的ニーズを満足させること

多様な物理的形態と広範な食品の汚れのタイプと洗浄プログラムのパラメータの種類によって組成物を違ったものにする前記洗剤を使う家庭に対してユーテリティーと用途範囲を

50

便利にすること、そして食品に使う前に酵素を確実に完全に不活性化する前述の洗浄及び消毒の協同プログラムを教示することによって、残留酵素に対して過敏になっている食品加工環境に対して、洗浄性酵素使用への反対を解決していくことである。

#### 【図面の簡単な説明】

図 1 は、タンパク質膜の汚れの除去テストである。

図 2 は、タンパク質膜の汚れの除去である。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、食品で汚れた装置表面に洗浄処理として適用される時に非常に優れた洗浄特性を有し、かつ粘り強いタンパク質膜に対して特定の洗浄効率を有する使用希釈使用溶液組成物を含む。本発明の好ましい実施態様は、従来の強アルカリ性塩素含有洗剤より優れた洗浄性能を提供する。本発明は一般に、アルカリ性金属水酸化物または活性塩素源のない低起泡性配合物中に以下のものを含む。

1. 酵素または酵素混合物
2. 酵素安定化系
3. 界面活性剤または界面活性剤混合物
4. 弱アルカリ性ビルダーまたはビルダー混合物
5. 水調整剤または混合物
6. 水
7. 任意のアジュバント

本発明はまた、水中に分散、溶解、かつ適切に希釈されると、好ましい使用溶液組成物を提供する濃縮配合物を含む。濃縮物は、液体またはエマルジョン、固体、錠剤、またはカプセル (encapsulate)、粉末または粒子、ゲルまたはペースト、スラリーまたは混合体 (mull) でもよい。

本発明はさらに、一つの生成物からなる濃縮洗浄処理剤、または、各部分が混合されている二生成物系からなる濃縮洗浄処理剤を含む。

本発明の好ましい濃縮物実施態様は、以下のものを含む二部二生成物洗剤系である。

1. 以下のものを含む濃縮液体生成物
  - a. 酵素または酵素混合物
  - b. 酵素安定化系
  - c. 界面活性剤または界面活性剤混合物
  - d. ヒドロトロープ (hydrotrope) もしくは溶媒または混合物
  - e. 水
2. 以下のものを含む協同第二濃縮液体生成物
  - a. 弱アルカリ性ビルダーまたはビルダー混合物
  - b. 水調整剤または混合物
  - c. 水

洗浄性使用溶液は、第一液体濃縮物が約 0.001 ~ 1 %、好ましくは約 0.02 % (200ppm) ~ 約 0.10 % (1000ppm) の範囲の量で存在し、第二液体濃縮物が約 0.02 % (200ppm) ~ 約 0.10 % (1000ppm) の範囲の量で存在するように、各生成物濃縮物部分を水と混合することによって、調製される。協同混合使用溶液全体の濃度は、約 0.01 % ~ 2.0 %、好ましくは約 0.04 % (400ppm) ~ 約 0.20 % (2000ppm) の範囲である。協同混合使用溶液全体の pH 範囲は、約 7.5 ~ 約 11.5 である。

#### 1. 酵素

酵素は、生物系の重要かつ本質的成分であり、それらの機能は、有機および無機反応を触媒し、かつ容易にすることである。たとえば、酵素は、動物および植物中に生じる新陳代謝反応にとって不可欠である。

本発明の酵素は、生物によって生成され、かつ生物化学的触媒として機能する単純タンパク質または共役タンパク質である。これらは、洗剤技術において、食品加工装置表面上で遭遇する 1 タイプ以上の汚れの残留物を劣化または変化させ、したがって、洗剤洗浄系によって汚れを除去するか、または汚れをより除去できるようにする。汚れの残留物の劣化

10

20

30

40

50

および変化の両方により、汚れが洗浄されている表面に結合する物理化学的力が低下することによって、洗浄性が向上する、すなわち、汚れがより水溶性になる。

技術上定義されるように、酵素は、触媒活性のためにそれらのタンパク質構造しか必要としない場合、単純タンパク質と呼ばれる。酵素は、補酵素とよく呼ばれる有機生体分子または金属である補因子と呼ばれる活性のための非タンパク質成分を必要とする場合、共役タンパク質と呼ばれる。補因子は、酵素機能の触媒機能には関連しない。むしろ、それらの役割は、活性立体配置において酵素を維持することであるように思われる。ここで用いられるように、酵素活性は、酵素が汚れの劣化または変化の所望の触媒機能を行う能力を指し、酵素安定性は、酵素が活性状態のままであるか、または活性状態で維持される能力に関する。

10

酵素は、非常に効果的な触媒である。実際に、非常に少量により、プロセスにおいてそれら自体が消費されることなく、汚れの劣化および変化反応の速度が速くなるであろう。酵素はまた、その触媒効果の大きさを決定する基質（汚れ）特異性を有する。いくつかの酵素は、一つの特異的基質分子だけと反応し（絶対的特異性）、一方、他の酵素は、幅広い特異性を有し、かつ構造的に類似した分子系列に対して反応を触媒する（族特異性）。酵素は、三つの一般的な特徴、すなわち、基質との非共有結合錯体の形成、基質特異性、および触媒速度によって、触媒活性を示す。多くの化合物が酵素と結合することができるが、いくつかのタイプだけが、その後の反応をもたらす。後者は、基質と呼ばれ、特定の酵素特異性要件を満たす。その上に結合するが化学的に反応しない材料は、酵素反応に肯定的にも否定的にも影響を及ぼすことができる。たとえば、抑制剤と呼ばれる反応のない種は、酵素反応を阻止する。

20

1 タイプ以上の汚れを劣化または変化させる、すなわち、洗浄される表面からの汚れの除去を増大または促進する酵素は、確認され、かつ、そのような劣化および変化プロセスにおいて触媒する化学反応のタイプに基づいて、六つの主な種類に分類することができる。これらの種類は、（１）オキシドレダクターゼ、（２）トランスフェラーゼ、（３）ヒドロラーゼ、（４）リアーゼ、（５）イソメラーゼ、および（６）リアーゼである。

いくつかの酵素は、１種類以上にあてはまるであろう。酵素に関する貴重な引例は、カーク・オスマー・エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー（Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology）, 3rd Edition,（編集者エム・グレイソン（Grayson, M.）およびディー・エククロス（Eckroth, D.））Vol.9, pp.173 - 224, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）、ニューヨーク、1980年のディー・スコット（Scott, D.）による『工業用酵素』（“Industrial Enzymes”）である。

30

要約すると、オキシドレダクターゼ類、ヒドロラーゼ類、リアーゼ類、およびリガーゼ類は、汚れの残留物を劣化させ、したがって、汚れを除去するか、または汚れをより除去できるようにし、トランスフェラーゼ類およびイソメラーゼ類は、同じ効果を伴って汚れの残留物を変化させる。これらの酵素の種類のうち、ヒドロラーゼ類（エステラーゼ、カルボヒドラーゼ（carbohydrase）、またはプロテアーゼを含む）は、本発明に特に好ましい。

ヒドロラーゼ類は、汚れへの水の付加を触媒し、これと相互作用し、一般に、その汚れの残留物の劣化または分解を引き起こす。この汚れの残留物の分解は、洗剤適用において特にかつ実際に重要である。なぜなら、洗浄作用によって、表面に付着している汚れが、離され、かつ、除去されるか、またはより容易に除去されるからである。したがって、ヒドロラーゼ類は、洗浄組成物に用いるための最も好ましい種類の酵素である。好ましいヒドロラーゼ類は、エステラーゼ類、カルボヒドラーゼ類、およびプロテアーゼ類である。本発明のための最も好ましいヒドロラーゼ副分類は、プロテアーゼ類である。

40

プロテアーゼ類は、ペプチド類、ポリペプチド類、タンパク質類、および関連する物質、すなわち、一般にタンパク質錯体、たとえば、タンパク質の一体的部分として炭水化物（グリコ基（glyco group））およびリンを含み、かつリン酸カルシウムによって共に保持される別個の球状粒子として存在するカゼイン、または、乳脂小球体膜を含むタンパク質および脂質サンドイッチから思いつくことができる乳グロブリン（milk globulin）を含

50

むアミノ酸ポリマーのペプチド結合の加水分解を触媒する。したがって、プロテアーゼ類は、汚れの残留物中に存在する複合高分子タンパク質構造を、より単純な短鎖分子に裂く。これらは、前記プロテアーゼ類を含む洗浄溶液によって、これら自体がより容易に表面から脱着され、溶解されるか、その他の場合はより容易に除去される。

プロテアーゼ類、ヒドロラーゼ類の副分類は、さらに、pH最適条件（すなわち、一定のpH範囲にわたる最適な酵素活性）によって分類される三つの別個のサブグループに分けられる。これらの三つのサブグループは、アルカリ性、中性、および酸性プロテアーゼ類である。これらのプロテアーゼ類は、植物、動物、または微生物から生成されるが、好ましくは、酵素、カビ、および細菌を含む後者からのものである。最も好ましいものは、細菌からのセリン活性アルカリ性タンパク質分解酵素である。本発明の実施態様のために特に好ましいものは、バシラス（*Bacillus*）アルカロフィリック菌株（alkalophilic strains）、特にバシラスサチリス（*Bacillus subtilis*）およびバシラスリケニフォルミス（*Bacillus licheniformis*）から得られる細菌セリン活性アルカリ性タンパク質分解酵素である。これらの酵素の精製または非精製形態を用いることができる。化学的または遺伝的に変化した突然変異体によって生成されるタンパク質分解酵素は、閉鎖構造酵素変形であるとして、ここで定義によって含む。これらのアルカリ性プロテアーゼ類は、一般に、金属キレート化剤（金属イオン封鎖剤）およびチオール毒物によって抑制されず、また、金属イオンもしくは還元剤によって活性化されない。それらはすべて、比較的幅広い基質特異性を有し、ジイソプロピルフルオロホスフェート（diisopropylfluorophosphate）（DFP）によって抑制され、すべてエンドペプチダーゼ類（endopeptidases）であり、一般に20,000～40,000の範囲の分子量を有し、かつ約6～約12のpH範囲および約20～約80の温度範囲において活性である。

適切な市販のアルカリ性プロテアーゼ類の例は、デンマークのノヴォ・インダストリーAS（Novo Industri AS）のアルカラーゼ（R）（Alcalase（R））（Rは登録商標、以下同じ）、サヴィナーゼ（R）（Savinase（R））、およびエスペラーゼ（R）（Esperase（R））、ジェネンカー・インターナショナル（Genencor International）のピュラフェクト（R）（Purafect（R））、オランダのギスト・ブロケース・インターナショナルNV（Gist-Brocage International NV）のマクサカル（R）（Maxacal（R））、マクサペム（R）（Maxapem（R））、およびマクサターゼ（R）（Maxatase（R））、米国のソルヴェイ・エンザイムズ（Solvay Enzymes）のオブティマーゼ（R）（Optimase（R））およびオブティクリーン（R）（Opticlean（R））などである。

市販のアルカリ性プロテアーゼ類は、液体または乾燥形態で得ることができ、未処理の水溶液として、または様々な精製された形態、処理された形態、および調合された形態で販売され、一般に安定剤、緩衝液、補因子、不純物、および不活性ビヒクルと組み合わせられて活性酵素約2重量%～約80重量%からなる。実際の活性酵素含有量は、洗剤溶液が所望の酵素活性を有していると仮定して、製造方法に依存しており、重要ではない。本発明のプロセスおよび生成物に使用するために選択される特定の酵素は、物理的な生成物形態、使用pH、使用温度、および劣化または変化する汚れのタイプを含む最終的な有用性の条件に依存する。酵素は、所与の有用性条件に最適な活性および安定性を提供するように選択することができる。たとえば、ヒュラフェクト（R）は、約30～約65の低温洗浄プログラムにおいて適用される本発明の洗剤組成物に使用するための好ましいアルカリ性プロテアーゼである。一方、エスペラーゼ（R）は、約50～約85の高温洗浄溶液のために選択されるアルカリ性プロテアーゼである。

本発明の好ましい実施態様において、最終的な使用希釈使用溶液中に存在する市販のアルカリ性プロテアーゼ複合物の量は、洗浄溶液の約0.001重量%（10ppm）～溶液の約0.02重量%（200ppm）の範囲である。

必要とされる市販のアルカリ性プロテアーゼの重量パーセントを確立するのは、本発明で教示する実施態様を製造するのに実際に好都合であるが、市販のプロテアーゼ濃縮物の多様性、ならびにプロテアーゼ活性への現場の環境上の付加的および否定的影響により、酵素活性を定量化し、かつ、汚れの残留物の除去性能との相関関係、および好ましい実施態

10

20

30

40

50

様内の酵素安定性との相関関係、ならびに濃縮物の場合は使用希釈溶液との相関関係を確立するために、プロテアーゼ検定のより認識しやすい分析技術が必要である。本発明のアルカリ性プロテアーゼ類の活性は、活性単位、より特定的には、技術上周知のアゾカゼイン (azocasein) 検定活性単位であるキロ・ノボプロテアーゼ単位 (Kilo - Novo Protease Units (KNPU)) によって容易に表わされる。アゾカゼイン検定手順のより詳細な説明は、ジェイ・ラボラトリー・クリニカル・ケミカル (J. Lab. Clin. Chem.) 34, 428 (1949) のアール・エム・トマレリ (Tomarelli, R.M.)、ジェイ・チャーニー (Charney, J.)、およびエム・エル・ハーディング (Harding, M.L.) による『消化およびトリプシン消化活性の比色測定における基質としてのアゾアルブミンの使用』(“The use of Azoalbumin as a Substrate in the Colorimetric Determination of Peptic and Tryptic Activity”) と 10

称する出版物に見い出すことができ、これを引用により本件に援用する。  
本発明の好ましい実施態様において、使用溶液中に存在するプロテアーゼ類の活性は、約  $1 \times 10^{-5}$  KNPU/gm 溶液 ~ 約  $4 \times 10^{-3}$  KNPU/gm 溶液の範囲である。

当然、異なったタンパク質分解酵素の混合物を本発明に組み入れることができる。様々な特定の酵素を上で説明したが、組成物に所望のタンパク質分解活性を与えることができるいかなるプロテアーゼをも用いることができ、本発明の本実施態様が、タンパク質分解酵素の特定の選択に限定されないことが理解されるべきである。

プロテアーゼ類に加えて、技術上周知である他の酵素も本発明の組成物と共に用いることができることも、理解されるべきであり、当業者には上記の列挙からわかるであろう。これに含まれるものとしては、エステラーゼ類、カルボキシラーゼ類などの他のヒドロラーゼ類、および他の酵素の種類である。 20

さらに、その安定性を向上させるために、酵素または酵素混合物は、塗布された形態、カプセル封入された形態、塊にされた形態、粒状にされた形態、またはマルメライズされた (marumerized) 形態として本発明の様々な非液体実施態様に組み入れることができる。

## II. 酵素安定化系

本発明の酵素安定化系は、1980年12月9日に付与された米国特許第4,238,345号のギルバート (Guilbert) から適合され、さらに、1981年6月6日に付与された米国特許第4,243,543号のギルバートらによって開示されており、その両方を引用により本件に援用する。

本発明のための最も好ましい安定化系は、可溶性メタ重亜硫酸塩、プロピレングリコールなどのグリコール、およびトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン化合物からなる。本発明の最も好ましい二部二生成物濃縮物実施態様内で酵素活性を維持するためのこの完全な安定化系の混合物は、典型的には、酵素含有組成物全体の約0.5重量% ~ 約30重量%の範囲である。安定化混合物全体の規定の範囲内では、メタ重亜硫酸ナトリウムが典型的には、約0.1重量% ~ 約5.0重量%を構成し、プロピレングリコールが典型的には、約1重量% ~ 約25重量%を構成し、トリエタノールアミンが典型的には、約0.7重量% ~ 約15重量%を構成する。 30

この安定化系は、ギルバート (同上) によると、水約20重量% ~ 約90重量%からなる水含有組成物中の酵素に安定化効果をもたらす。したがって、この酵素安定化系が、液体酵素洗剤組成物中に存在する遊離した水および結合した水のすべてのレベル、典型的には水約1重量% ~ 約99重量%において、酵素活性にある程度の安定化効果をもたらすであろうと 40

結論づけることは自明であると思われる。  
我々は、好ましい酵素安定化系を組み入れることが、アルカリ性プロテアーゼ洗浄性能に有益な効果がある、すなわち、使用希釈溶液中のタンパク質膜の除去を向上させることを見い出した。通常、生成物濃縮物内の酵素活性の貯蔵寿命維持のために用いられる従来技術は、洗剤使用希釈溶液環境において、酵素安定化系が、酵素活性もしくは明らかな洗浄性能の向上に対して、何らかの貢献をすること、または、何らかの協同作用が予測されることについて、開示も教示も示唆もない。

さらに、前記従来技術は、そのような酵素安定化系が、さもないと酵素に対して破壊的であるかまたは熱不安定性を付与する高温において、相乗的な協同効果を大いに発揮することについて、開示も教示も示唆もない。

この発明のより詳細な説明および例示された測定に関しては、表 A ならびに図 1 および 2 を参照のこと。

### III. 界面活性剤

本発明の界面活性剤または界面活性剤混合物は、水溶性または水分散性非イオン、半極性非イオン、アニオン、カチオン、両性、もしくは双性イオン界面活性剤か、それらの組み合わせから選択することができる。

本発明のプロセスおよび生成物に使用するために選択される特定の界面活性剤または界面活性剤混合物は、製造方法、物理的生成物形態、使用 pH、使用温度、泡制御、および汚れのタイプを含む最終的な有用性の条件に依存する。

本発明に組み入れられる界面活性剤は、酵素適合性でなければならない、かつ酵素によって反応する種があってはならない。たとえば、プロテアーゼ類およびアミラーゼ類を用いる場合、界面活性剤には、ペプチドおよびグリコシド結合がそれぞれあってはならない。カチオン界面活性剤を含む際には、酵素効果を低下させるものがあるらしいので、注意しなければならない。

本発明の好ましい界面活性剤系は、界面活性剤の非イオンもしくはアニオン種、または各タイプもしくは両タイプの混合物から選択される。非イオンおよびアニオン界面活性剤は、多様で範囲の広い市販の選択、低価格、および最も重要な優れた洗浄効果、すなわち、表面ぬれ、汚れの浸透、洗浄されている表面からの汚れの除去、および洗剤溶液中の汚れの懸濁を提供する。この選択は、カチオン、半極性非イオンと称する非イオンの副分類、または、持続するカチオンおよびアニオンの二イオン作用によって特徴づけられ、したがって、従来の両性と異なり、かつ双性イオン界面活性剤として分類される界面活性剤のための有用性の除外を教示していない。

当業者は、カチオン、半極性非イオン、もしくは双性イオン界面活性剤、またはそれらの混合物を含むことにより、本発明の様々な実施態様に有益なおよび/または区別される有用性を与えることを理解するであろう。例として、装置または周囲の床、壁、および天井表面上で泡立つように意図される洗浄組成物のための泡安定化、または粘着性で薄いゲルとして汚れた表面上に分配される生成物のためのゲル展開、抗菌物質保存のため、または腐食防止のためなどである。

本発明の最も好ましい界面活性剤系は、非イオンもしくはアニオン界面活性剤、または各タイプもしくは両タイプの混合物から選択される。これらは、適用中、洗剤組成物の使用希釈使用溶液に少ない泡を与える。好ましくは、界面活性剤または界面活性剤混合物中に加わっている個々の界面活性剤は、それら自体が、通常の使用濃度内、ならびに洗剤組成および洗浄プログラムの予想される動作適用パラメーター内で低起泡性である。しかし、実際に、低起泡性界面活性剤とより高い起泡性の界面活性剤とを混合することには利点がある。なぜなら、後者は、洗剤組成物に優れた洗浄特性を与えることが多いからである。低起泡性および高起泡性非イオンの混合物ならびに低起泡性非イオンおよび高起泡性アニオンの混合物は、この組み合わせの泡プロファイル (foam profile) が通常の使用条件下で低起泡性である場合、本発明に有用であることができる。したがって、高起泡性非イオンおよびアニオンは、本発明の精神から逸脱することなく、賢明に用いることができる。

本発明の特に好ましい濃縮物実施態様は、食品加工施設内のクリーン・イン・プレイス (CIP) 洗浄系のためのものであり、特に、酪農場ならびに流体牛乳および牛乳副産物製造者のためのものである。泡は、洗浄プログラム中、これらの非常に攪拌されるポンプ再循環系において重要である。過度の泡は、流量を低下させ、再循環ポンプのキャビテーションを起こし、洗浄溶液が汚れた表面と接触するのを妨げ、排水時間を長くする。CIP動作中のそのような発生は、洗浄性能および消毒効率に悪影響を及ぼす。

したがって、低起泡性は、洗剤を CIP 系の洗浄プログラムに組み入れる場合、上に列挙された問題のいずれも示さない泡の量として幅広く定義される説明的洗剤特徴である。どの泡も理想的でないもので、問題は、観察できる機械的または洗浄性破壊を引き起こすことなく、CIP 系内で許容できる泡の最大レベルまたは量を決定し、次に、少なくともこの最大値より低い、より実際的には、最適な洗浄性能および CIP 系動作を確実にするためにこの

10

20

30

40

50



最大値よりかなり低い泡プロファイルを有する配合物だけを商品化する問題となる。

CIP系において受け入れられる泡レベルは、実際に試行錯誤によって、経験的に決定されている。明らかに、CIP動作の少ない泡のプロファイル要求に応じる市販の製品が、今日存在している。したがって、比較のための基準としてそのような市販の製品を用い、CIPプログラム条件、すなわち、攪拌、温度、および濃度パラメーターを、仮に再現しないにしても、シミュレートする実験室泡評価装置およびテスト方法を確立することは、比較的簡単な仕事である。

実際には、本発明は、従来の塩素処理された高アルカリ性CIPおよびCOP洗剤と比較して界面活性剤の高濃度を組み入れることができる。本発明のいくつかの好ましい界面活性剤または界面活性剤混合物は、一般に、従来のアルカリおよび塩素と物理的に適合性がなく、またそれらと化学的に安定してない。技術からこの主な区別は、本発明の組成物に含まれている界面活性剤の注意深い泡プロファイル分析を必要とするだけでなく、汚れの除去および懸濁のそれらの洗浄特性の重要な精査も要求する。本発明は、装置表面からの全部の汚れの除去、および洗浄溶液中の汚れの懸濁のための界面活性剤系に依存する。汚れの懸濁は、いくつかの洗浄サイクルの間、同じ洗浄溶液を節約し、かつ再び用いるCIP系における再循環系およびその後の再使用中、洗浄された表面上に汚れが再堆積するのを防ぐために、汚れの除去と同じほど重要なCIP洗浄系における界面活性剤特性である。

一般に、本発明の使用希釈使用溶液に有用な界面活性剤または界面活性剤混合物の濃度は、約0.002重量% (20ppm) ~ 約0.1重量% (1000ppm)、好ましくは約0.005重量% (50ppm) ~ 約0.075重量% (750ppm)、最も好ましくは約0.008重量% (80ppm) ~ 約0.05重量% (500ppm) の範囲である。

本発明の最も好ましい濃縮された実施態様に有用な界面活性剤または界面活性剤混合物の濃度は、酵素含有組成物の全配合重量パーセントの約5重量% ~ 約75重量% の範囲である。

ここで有用な界面活性剤の種類および種の典型的な列挙は、1972年5月23日にノリス (Norris) に付与された米国特許第3,664,961号に記載されており、これを引用により本件に援用する。サーファクタント・サイエンス・シリーズ (Surfactant Science Series) の Vol.1、マーセル・デッカー社 (Marcel Dekker, Inc.)、ニューヨーク、1983年のエム・ジェイ・スキック (Schick, M.J.) によって編集されたノンイオニック・サーファクタンツ (Nonionic Surfactants) は、本発明の実施において一般に用いられる非常に様々な非イオン化合物に関する優れた引例である。本発明に有用な非イオン界面活性剤は、一般に、有機疎水基および有機親水基の存在によって特徴づけられ、かつ、典型的には、実際にはエチレンオキシドまたはそのポリヒドレーション (polyhydration) 生成物、ポリエチレングリコールである親水性アルカリ性酸化物成分と有機脂肪族、アルキル芳香族、またはポリオキシアルキレン (polyoxyalkylene) 疎水性化合物の縮合によって生成される。実際には、反応性水素原子を有するヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、またはアミド基を有するいかなる疎水性化合物も、エチレンオキシド、もしくはそのポリヒドレーション付加物、またはプロピレンオキシドなどのアルコキシレン類 (alkoxylenes) とのその混合物と縮合されて、非イオン界面活性剤を形成することができる。任意の特定の疎水性化合物と縮合されている親水性ポリオキシアルキレン成分の長さは、親水特性と疎水特性との間で所望の程度のバランスを有する水分散性または水溶性化合物を生じるように、容易に調整することができる。本発明に有用な非イオン界面活性剤は、以下のものを含む。

1. 開始剤反応性水素化合物としてのプロピレングリコール、エチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン (trimethylolpropane)、およびエチレンジアミンをベースとするブロックポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレン重合化合物。開始剤のシーケンシャルなプロポキシ化 (propoxylation) およびエトキシ化 (ethoxylation) から作られる重合化合物の例は、BASF社 (BASF Corp.) によって製造される商標名プルロニック (R) (Pluronic (R)) およびテトロニック (R) (Tetronic (R)) で市販されている。

10

20

30

40

50

ブルロニック(R)化合物は、プロピレンオキシドをプロピレングリコールの二つのヒドロキシル基に付加することによって形成された疎水性塩基とエチレンオキシドを縮合することによって形成される二官能性(二つの反応性水素)化合物である。分子のこの疎水性部分は、約1,000~約4,000の重量がある。次に、最終的な分子の約10重量%~約80重量%を構成するように、長さによって制御される親水基間にこの疎水性部分を挟むようにエチレンオキシドが付加される。

テトロニック(R)化合物は、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドをエチレンジアミンにシーケンシャルに付加することによって生成される四官能性ブロックコポリマーである。プロピレンオキシドヒドロタイプ(propylene oxide hydrotype)の分子量は、約500~約7,000の範囲であり、分子の約10重量%~約80重量%を構成するように、親水性エチレンオキシドが付加される。

10

2. 直鎖もしくは分岐鎖立体配置または単もしくはニアルキル成分のアルキル鎖が約8~約18の炭素原子を含むアルキルフェノール1モルと、エチレンオキシド約3~約50モルとの縮合生成物。アルキル基は、たとえば、ジイソブチレン、ジアミル、重合されたプロピレン、イソオクチル、ノニル、およびジノニルで表わすことができる。この化学の市販の化合物の例は、ローン・プーレンク(Rhone-Poulenc)によって製造される商標名イゲパル(R)(Igepal(R))およびユニオン・カーバイド(Union Carbide)によって製造されるトリトン(R)(Triton(R))で入手できる。

3. 約6~約24の炭素原子を有する飽和または不飽和直鎖もしくは分岐鎖アルコール1モルとエチレンオキシド約3~約50モルとの縮合生成物。アルコール成分は、上述の炭素範囲内のアルコール類の混合物からなることができるか、またはこの範囲内の特定の数の炭素原子を有するアルコールからなることができる。同様の市販の界面活性剤は、シェル・ケミカル社(Shell Chemical Co.)によって製造される商標名ノエドール(R)(Noedol(R))およびヴィスタ・ケミカル社(Vista Chemical Co.)によって製造される商標名アルフォニック(R)(Alfonic(R))で入手できる。

20

4. 約8~約18の炭素原子を有する飽和または不飽和直鎖もしくは分岐鎖カルボン酸1モルとエチレンオキシド約6~約50モルとの縮合生成物。酸成分は、上で定義された炭素原子範囲内の酸類の混合物からなることができるか、またはこの範囲内の特定の数の炭素原子を有する酸からなることができる。この化学の市販の化合物の例は、ヘンケル・コーポレイション(Henkel Corporation)によって製造される商標名ノパルコール(R)(Nopalcol(R))およびリポ・ケミカルズ社(Lipo Chemicals, Inc.)によって製造されるリポペグ(R)(Lipopeg(R))で入手できる。

30

ポリエチレングリコールエステル類と一般に呼ばれるエトキシ化されたカルボン酸(et hoxylated carboxylic acids)に加えて、グリセリド類、グリセリン、および多価(糖(saccharide)またはソルピタン/ソルピトール)アルコール類との反応によって形成される他のアルカン酸エステル類が、特殊用途の実地態様のための本発明に適用され、特に、間接的に食品添加物に適用される。これらのエステル成分はすべて、それらの分子上に一つ以上の反応性水素位置を有し、これは、これらの物質の親水性を制御するように、さらにアシル化するか、またはエチレンオキシド(アルコキシド)を付加することができる。これらの脂肪エステルまたはアシル化された炭水化物類を、アミラーゼおよび/またはリパーゼ酵素を含む本発明の組成物に加える際には、適合性がないかもしれないため、注意しなければならない。

40

低起泡性アルコキシ化された(alkoxylated)非イオンが好ましいが、他のより高気泡性のアルコキシ化された非イオンも、全体として洗剤組成物中の混合物の泡プロファイルを制御するように、低起泡剤と関連して用いる場合、本発明の精神から逸脱することなく用いることができる。非イオン低起泡性界面活性剤は、以下のものを含む。

5. エチレンオキシドをエチレングリコールに付加することによって、所定の分子量の親水性物質を提供し、次に、プロピレンオキシドを付加して、この分子の外側(端)上で疎水性ブロックを得るように変性した、本質的に逆にされた(1)の化合物。この分子の疎水性部分は、約1,000~約3,100の重量であり、中心の親水性部分は、最終分子の10重量%

50

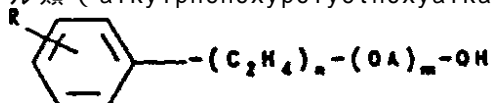
～約80重量%を含む。これらの逆のプルロニックス(R)(Pluronic(R))は、商標名プルロニック(R)R界面活性剤でBASF社によって製造される。

同様に、テトラオニック(R)(tetraonic(R))R界面活性剤は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドをエチレンジアミンにシーケンシャルに付加することによって、BASF社によって製造される。この分子の疎水性部分は、約2,100～約6,700の重量であり、中心親水は、最終分子の10重量%～80重量%を含む。

6. (多官能性成分の)単数または複数の末端ヒドロキシ基を「キャッピング」(capping)または「末端ブロッキング」(end blocking)することによって、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、塩化ベンジルなどの小さい疎水性分子との反応によって起泡性を低下させるように変化したグループ(1)、(2)、(3)および(4)の化合物、なら  
 びに1～約5の炭素原子を含む短鎖脂肪酸類、アルコール類、またはハロゲン化アルキル類、およびそれらの混合物。また、末端ヒドロキシ基を塩化物基に変える塩化チオニルなどの反応物が含まれる。そのような末端ヒドロキシ基の変化は、全ブロック(all-block)、ブロック-ヘテリック(block-heteric)、ヘテリック-ブロック(heteric-block)、または全ヘテリック(all-heteric)非イオンをもたらすことができる。

7. 効果的な低起泡性非イオンの付加的な例は、以下のものを含む。

以下の化学式で表わされる、引用により本件に援用する1959年9月8日にブラウン(Brown)らに付与された米国特許第2,903,486号のアルキルフェノキシポリエトキシアルカノール類(alkylphenoxypolyethoxyalkanols)。



ここで、Rは、8～9の炭素原子を有するアルキル基であり、Aは、3～4の炭素原子からなるアルキレン鎖であり、nは、7～16の整数であり、mは、1～10の整数である。

引用により本件に援用する1962年8月7日にマーチン(Martin)らに付与された米国特許第3,048,548号のポリアルキレングリコール縮合物。これらは、交互の親水性オキシエチレン鎖および疎水性オキシプロピレン鎖を有し、末端疎水性鎖の重量、中間疎水性ユニットの重量、および結合親水性ユニットの重量が各々、縮合物の約3分の1を表わす。

引用により本件に援用する1968年5月7日にリッサント(Lissant)らに付与された米国特許第3,382,178号に開示された消泡性非イオン界面活性剤。これらは、一般化学式Z[(OR)<sub>n</sub>OH]<sub>z</sub>を有し、ここで、Zは、アルコキシ化可能な(alkoxylatable)材料であり、Rは、エチレンおよびプロピレンであることができるアルカリ性酸化物から生成されたラジカルであり、nは、たとえば10～2,000以上の整数であり、zは、反応性オキシアルキル化可能な(oxyalkylatable)基の数によって決定される整数である。

引用により本件に援用する1954年5月4日にジャクソン(Jackson)らに付与された米国特許第2,677,700号に記載の共役ポリオキシアルキレン化合物。これらは、化学式Y(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>Hに対応し、ここで、Yは、約1～6の炭素原子と一つの反応性水素原子を有する有機化合物の残基であり、nは、ヒドロキシルの数によって決定される少なくとも約6.4の平均値を有し、mは、オキシエチレン部分が分子の約10重量%～約90重量%を構成するような値を有する。

引用により本件に援用する1954年4月6日にランドステッド(Lundsted)らに付与された米国特許第2,674,619号に記載の共役ポリオキシアルキレン化合物。これらは、化学式Y[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H]<sub>x</sub>を有し、ここで、Yは、約2～6の炭素原子を有し、かつxの反応性水素原子を含む有機化合物の残りであり、ここで、xは、少なくとも約2の値であり、nは、ポリオキシプロピレン疎水性塩基の分子量が少なくとも約900であるような値を有し、mは、分子のオキシエチレン部分が約10重量%～約90重量%であるような値を有する。Yの定義の範囲内にある化合物は、たとえば、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、エチレンジアミンなどを含む。オキシプロピレン鎖は、任意であるが、都合よく、少量のエチレンオキシドを含み、オキシエチレン鎖も、任意であるが、都合よく、少量のプロピレンオキシドを含む。

本発明の組成物に都合よく用いられる付加的な共役ポリオキシアルキレン界面活性剤は、化学式  $P[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH]_x$  に対応し、ここで、Pは、約8～18の炭素原子を有し、かつxの反応性水素原子を含む有機化合物の残りであり、ここで、xは、1または2の値を有し、nは、ポリオキシエチレン部分の分子量が少なくとも約44であるような値を有し、mは、分子のオキシプロピレン部分が約10重量%～約90重量%であるような値を有する。いずれの場合も、オキシプロピレン鎖は、任意であるが、都合よく、少量のエチレンオキシドを含むことができ、オキシエチレン鎖も、任意であるが、都合よく、少量のプロピレンオキシドを含むことができる。

本発明において実施される組成物に用いるための最も好ましい非イオン界面活性剤は、グループ(5)、(6)および(7)の化合物を含んだ。特に好ましいものは、グループ(6)および(7)に列挙された変化した化合物である。

特に好ましい市販の界面活性剤を表IIに挙げる。

表II

好ましい市販の非イオンの例

一般構造

例<sup>a</sup>

AP-(EO)<sub>x</sub>-(PO)<sub>y</sub>H

トリトン(Triton, R) CF-21

C<sub>8</sub>P(EO)<sub>9.5</sub>(PO)<sub>5</sub>H

20

アルコール-(EO)<sub>x</sub>-(PO)<sub>y</sub>H

スルフォニック(Sulfonic, R) JL-80X

C<sub>9-11</sub>(EO)<sub>9</sub>(PO)<sub>1-2</sub>H

アルコール-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>H

ポリタージェント(Poly-Tergent, R) SL-42

C<sub>8-10</sub>(PO)<sub>3</sub>(EO)<sub>5</sub>H

アルコール-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>-(PO)<sub>2</sub>H

ポリタージェント(Poly-Tergent, R) SLF-18

C<sub>8-10</sub>(PO)<sub>16-17</sub>(EO)<sub>12</sub>(PO)<sub>1-2</sub>H

30

アルコール-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>-ベンジル

トリトン(Triton, R) DF-12

C<sub>8-10</sub>(PO)<sub>2</sub>(EO)<sub>13</sub>-ベンジル

アルコール-(EO)<sub>x</sub>-(BuO)<sub>y</sub>H

プラファク(Plurafac, R) LF-221

C<sub>10-12</sub>(EO)<sub>9.5</sub>(BuO)<sub>1-2</sub>

アルコール-(EO)<sub>x</sub>-アルキル

デヒボン(Dehypon, R) Lt-104

C<sub>16-18</sub>(EO)<sub>12</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

40

アルコール-(EO)<sub>x</sub>-ベンジル

トリトン(Triton, R) DF-18

C<sub>14-16</sub>(EO)<sub>16</sub>-ベンジル

## a NMR 分析

AP=アルキルフェノキシ

EO=エチレンオキシド

PO=プロピレンオキシド

BuO=ブチレンオキシド

トリトン(Triton,R)は、ユニオン・カーバイド・ケミカル&プラスチックス・カンパニー(Union Carbide Chemical & Plastics Co.)の登録商標名である。

スルフォニック(Surfonic,R)は、テキサコ・ケミカル・カンパニー(Texaco Chemical Co.)の登録商標名である。

ポリタージェント(Poly-Tergent,R)は、オリン・コーポレーション(Olin Corporation)の登録商標名である。

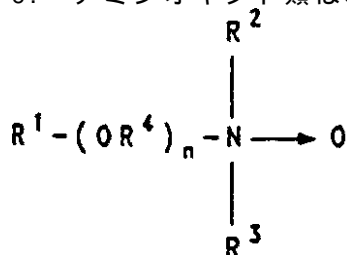
プルラファ(Plurafa,R)は、BASF社の登録商標名である。

デヒポン(Dehypon,R)は、ヘンケル・コーポレーション(Henkel Corporation)の登録商標名である。

## 半極性非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤の半極性タイプは、本発明の組成物に有用な非イオン界面活性剤の別の種類である。一般に、半極性非イオンは、高起泡剤および泡安定剤であり、これらは、CIP系におけるそれらの適用を制限する。しかし、表面上に泡として分配される洗浄溶液をよく用いる施設洗浄などの高起泡性洗浄方法のための本発明の組成物実施態様内では、半極性非イオンは、直接的な有用性を有するであろう。半極性非イオン界面活性剤は、アミンオキシド類、ホスフィンオキシド類、スルホキシド類、およびそれらのアルコキシ化された誘導体を含む。

8. アミンオキシド類は、以下の一般化学式に対応する第三級アミンオキシド類である。



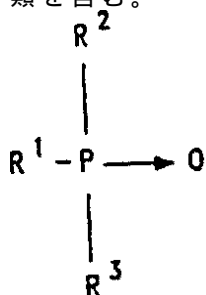
ここで、矢印は、半極性結合の従来の表示であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ は、脂肪族、芳香族、複素環式、脂環式、またはそれらの組み合わせでもよい。一般に、洗剤のアミンオキシド類に関して、 $R^1$ は、約8～約24の炭素原子からなるアルキルラジカルであり、 $R^2$ および $R^3$ は、1～3の炭素原子からなるアルキルまたはヒドロキシアルキルおよびそれらの混合物からなるグループから選択され、 $R^4$ は、2～3の炭素原子を含むアルカリ性またはヒドロキシアルキレン基であり、 $n$ は、0～約20の範囲である。

有用な水溶性アミンオキシド界面活性剤は、ヤシまたは獣脂のアルキルジ(低アルキル)アミンオキシド類から選択され、これらの特定の例は、ドデシルジメチルアミンオキシド、トリデシルジメチルアミンオキシド、テトラデシルジメチルアミンオキシド、ペンタデ

シルジメチルアミンオキシド、ヘキサデシルジメチルアミンオキシド、ヘプタデシルジメチルアミンオキシド、オクタデシルジメチルアミンオキシド、ドデシルジブピルアミンオキシド、テトラデシルジブピルアミンオキシド、ヘキサデシルジブピルアミンオキシド、テトラデシルジブチルアミンオキシド、オクタデシルジブチルアミンオキシド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ドデシルアミンオキシド、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-ドデコキシ-1-ヒドロキシブピルアミンオキシド(bis(2-hydroxyethyl)-3-dodecoxy-1-hydroxypropylamine oxide)、ジメチル-(2-ヒドロキシドデシル)アミンオキシド、3,6,9-トリオクタデシルジメチルアミンオキシド、および3-ドデコキシ-2-ヒドロキシブピルジ-(2-ヒドロキシエチル)アミンオキシド(3-dodecoxy-2-hydroxypropyl-di-(2-hydroxyethyl)amine oxide)である。

10

有用な半極性非イオン界面活性剤はまた、以下の構造を有する水溶性ホスフィンオキシド類を含む。



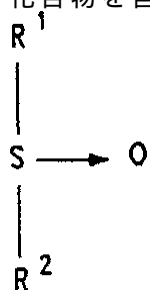
20

ここで、矢印は、半極性結合の従来の表示であり、 $R^1$ は鎖長が10～約24の炭素原子の範囲であるアルキル、アルケニル、またはヒドロキシアルキル成分であり、 $R^2$ および $R^3$ は各々、1～3の炭素原子を含むアルキル基またはヒドロキシアルキル基から別個に選択されるアルキル成分である。

有用なホスフィンオキシド類の例は、ジメチルデシルホスフィンオキシド、ジメチルテトラデシルホスフィンオキシド、メチルエチルテトラデシルホスホンオキシド(methylethyltetradecylphosphone oxide)、ジメチルヘキサデシルホスフィンオキシド、ジエチル-2-ヒドロキシオクチルデシルホスフィンオキシド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ドデシルホスフィンオキシド、およびビス(ヒドロキシメチル)テトラデシルホスフィンオキシドである。

30

ここで有用な半極性非イオン界面活性剤はまた、以下の構造を有する水溶性スルホキシド化合物を含む。



40

ここで、矢印は、半極性結合の従来の表示であり、 $R^1$ は、約8～約28の炭素原子、0～約5のエーテル結合、および0～約2のヒドロキシル置換基からなるアルキルまたはヒドロキシアルキル成分であり、 $R^2$ は、1～3の炭素原子を有するアルキル基およびヒドロキシアルキル基からなるアルキル成分である。

これらのスルホキシド類の有用な例は、ドデシルメチルスルホキシド、3-ヒドロキシトリデシルメチルスルホキシド、3-メトキシトリデシルメチルスルホキシド、および3-ヒドロキシ-4-ドデコキシブチルメチルスルホキシド(3-hydroxy-4-dodecoxybutyl methyl sulfoxide)を含む。

アニオン界面活性剤

本発明においてまた有用なのは、疎水性物質上の電荷が負であるためアニオンとして分類

50

される界面活性物質、または、pHが中性もしくはそれ以上に上昇しない限り分子の疎水性部分が電荷を保持しない界面活性剤（たとえば、カルボン酸類）である。カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、およびリン酸塩は、アニオン界面活性剤に見出される極性（親水性）可溶化基である。これらの極性基と関連するカチオン（対イオン）のうち、ナトリウム、リチウム、およびカリウムは、水溶性を与え、アンモニウムおよび置換されたアンモニウムイオンは、水溶性および油溶性の両方を与え、カルシウム、バリウム、およびマグネシウムは、油溶性を促進する。

当業者が理解するように、アニオンは、優れた洗浄性界面活性剤であり、したがって、ヘビーデューティー洗剤組成物への好ましい付加物である。しかし、一般に、アニオンは、多い泡のプロファイルを有し、これらは、それらの使用を、厳密な泡制御を必要とするCIP回路などの洗浄系において高濃度レベルでの、または単独での使用に制限する。しかし、アニオンは、低パーセントで、または、CIPにおける適用のための低起泡性非イオンまたは消泡剤および同様の泡制御された洗浄規制（cleaning regimens）と組み合わせられて、かつ、起泡性洗浄溶液を生じるための洗剤組成物中でより高い濃度において、本発明の好ましい組成物に非常に有用な添加剤である。確かに、アニオン界面活性剤は、本発明の様々な実施態様における好ましい成分であり、分配および有用性のための泡、たとえば一般的な施設洗浄のために用いられる粘着性の泡を組み入れる。

さらに、アニオン界面活性化合物は、組成物中で洗浄性以外の特殊な化学的または物理的特性を与えるのに有用である。アニオンは、ゲル化剤として、またはゲル化もしくは増粘系の一部として用いることができる。アニオンは、優れた可溶化剤であり、向水性（hydrotropic）影響および曇点制御のために用いることができる。アニオンはまた、本発明の固体生成物形態のための凝固剤などとして役立つことができる。

大量の市販のアニオン界面活性剤の大部分は、五つの主な化学的分類および付加的なサブグループに細分できる。

A. アシルアミノ酸類（および塩類）

1. アシルグルアメート類（Acylglutamates）
2. アシルペプチド類
3. サルコシネート類（Sarcosinates）
4. タウレート類（Taurates）

B. カルボン酸類（および塩類）

1. アルカン酸類（およびアルカン酸塩類）
2. エステルカルボン酸類（Ester carboxylic acids）
3. エーテルカルボン酸類（Ether carboxylic acids）

C. リン酸エステル類（および塩類）

D. スルホン酸類（および塩類）

1. アシルイセチオネート類（Acyl isethionates）
2. アルキルアリールスルホン酸塩類
3. アルキルスルホン酸塩類
4. スルホコハク酸エステル類（Sulfosuccinates）

E. 硫酸エステル類（および塩類）

1. アルキルエーテル硫酸塩類
2. アルキル硫酸塩類

これらのアニオン界面活性剤のいくつかは、本発明に組み入れられる酵素と適合性がないかもしれないことに留意されたい。例として、アシル - アミノ酸類および塩類は、それらのペプチド構造のために、タンパク質分解酵素と適合性がないかもしれない。

適切な合成水溶性アニオン洗剤化合物の例は、直鎖または分岐鎖中のアルキル基中に約5～約18の炭素原子を含むアルキルベンゼンスルホン酸塩類などのアルキル単核芳香族スルホン酸塩類のアンモニウムおよび置換されたアンモニウム（モノ、ジ、およびトリエタノールアミンなど）ならびにアルカリ金属（ナトリウム、リチウム、およびカリウムなど）塩類であり、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸塩類もしくはアルキルトルエン、キシ

10

20

30

40

50

レン、クメン、およびフェノールスルホン酸塩類の塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアミルタナフタレンスルホン酸塩、およびジノニルナフタレンスルホン酸塩、ならびにアルコキシ化された誘導体である。他のアニオン洗剤は、長鎖アルケンスルホン酸塩類、長鎖ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、またはアルケンスルホン酸塩類およびヒドロキシアルカンスルホン酸塩類の混合物を含むオレフィンスルホン酸塩類である。また、アルキル硫酸塩類、アルキルポリ(エチレンオキシ)エーテル硫酸塩類および芳香族ポリ(エチレンオキシ)硫酸塩類、たとえばエチレンオキシドおよびノニルフェノールの硫酸塩類または縮合生成物(通常1分子あたり1~6のオキシエチレン基を有する)が含まれる。特定の塩類は、特定の配合およびその中における必要によって適切に選択されるであろう。

10

本発明の最も好ましい実施態様のための最も好ましいアニオン界面活性剤は、ダウケミカル(Dow Chemical)から、たとえばダウファックス(R)(DOWFAX(R))2A-1およびダウファックス(R)C6Lとして市販されている直線または分岐アルカリ金属モノおよび/またはジ(C<sub>6-14</sub>)アルキルジフェニルオキシドモノおよび/またはジスルホン酸塩類である。

#### カチオン界面活性剤

界面活性物質は、分子のヒドロトロープ部分上の電荷が正である場合、カチオンとして分類される。pHが中性以下近くに低下しない限りヒドロトロープが電荷を保持しない界面活性剤も、このグループに含まれる(たとえばアルキルアミン類)。理論的には、カチオン界面活性剤は、「オニウム」構造R<sub>n</sub>X<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>を含む要素の組み合わせから合成してもよく、かつ、リン(ホスホニウム)および硫黄(スルホニウム)などの窒素(アンモニウム)以外の化合物を含むことができる。実際には、カチオン界面活性剤分野は、おそらくは窒素を含むカチオンへの合成ルートが簡単であり、生成物の高収率を与える、たとえば安価であるため、窒素含有化合物によって支配される。

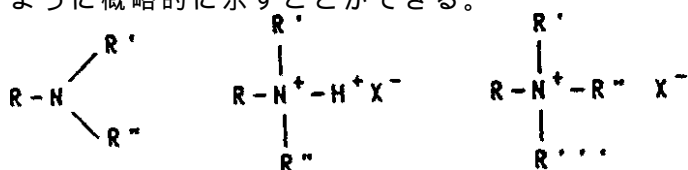
20

カチオン界面活性剤は、少なくとも一つの長炭素鎖疎水基と少なくとも一つの正電荷窒素とを含む化合物を指す。長炭素鎖基は、簡単な置換によって窒素原子に直接付着することができるか、またはより好ましくは、いわゆる遮られたアルキルアミン類およびアミドアミン類中で単数または複数の官能基を架橋することによって間接的に付着することができる。分子を、より親水性にし、したがって、より水分散性にし、共界面活性剤混合物によってより容易に水に溶解するか、または水溶性にする。水溶性を増加させるためには、付加的な第一級、第二級、または第三級アミノ基を入れるか、またはアミノ窒素を低分子量アルキル基で第四級にする(quaternized)ことができる。さらに、窒素は、様々な程度の不飽和の分岐もしくは直鎖成分、または飽和もしくは不飽和複素環式環の構成要素であることができる。さらに、カチオン界面活性剤は、1を超えるカチオン窒素原子を有する錯体結合を含むことができる。

30

アミノオキシド類、両性、および双性イオンとして分類される界面活性剤化合物は、それ自体が中性近くから酸性のpH溶液中でカチオンであり、界面活性剤分類と重なる。ポリオキシエチル化された(polyoxyethylated)カチオン界面活性剤は、アルカリ性溶液中で非イオン界面活性剤のように作用し、酸性溶液中でカチオン界面活性剤のように作用する。最も単純なカチオンアミン類、アミン塩類、および第四級アンモニウム化合物は、以下の

40



Rは、長いアルキル鎖を表わし、R'、R''、およびR'''は、長いアルキル鎖もしくはより短いアルキルまたはアリール基または水素でもよく、Xは、アニオンを表わす。アミン塩類および第四級アンモニウム化合物だけが、水溶性であるため、本発明に実際に用いられる。

50



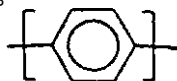
11. 大量の市販のカチオン界面活性剤の大部分は、四つの主な種類および付加的なサブグループに細分できる。(コズメティックス・アンド・トイレトリーズ, vol.104 (2) 86 - 96 (1989) の『界面活性剤専門事典』、これを引用により本件に援用する。)

- A. アルキルアミン類 (および塩類)
- B. アルキルイミダゾリン類
- C. エトキシ化された (Ethoxylated) アミン類
- D. 第四級化合物類
  - 1. アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩類
  - 2. アルキルベンゼン塩類
  - 3. 複素環アンモニウム塩類
  - 4. テトラアルキルアンモニウム塩類

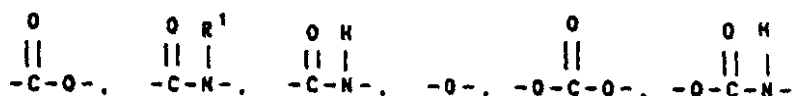
10

本発明に用いられるように、カチオンは特定の効果、たとえば中性以下のpHの組成物の洗浄性、抗菌効能、他の剤と協同しての増粘化またはゲル化などのために組み入れられる特殊な界面活性剤である。

本発明の組成物に有用なカチオン界面活性剤は、化学式  $R_m^1 R_x^2 Y_L Z$  を有し、ここで、各  $R^1$  は、任意に三つまでのフェニル基またはヒドロキシ基で置換され、かつ任意に以下のグループ、異性体、およびそれらの混合物から選択される四つまでの構造によって遮られる直鎖または分岐アルキル基もしくはアルケニル基を含む有機基であり、これは、約 8 ~ 22 の炭素原子を含む。

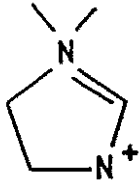
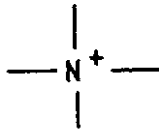


20

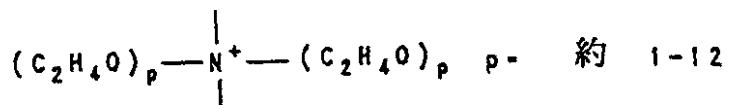
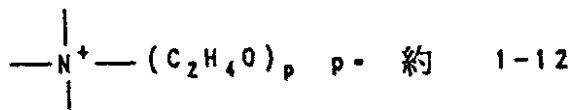


$R^1$  グループは、さらに12までのエトキシ基を含むことができる。mは、1 ~ 3の数である。分子中の一つを越えない  $R^1$  グループは、mが2以上の場合、16以上の炭素原子を有することができる、mが3である場合、12を越える炭素原子を有することができる。各  $R^2$  は、1 ~ 4の炭素原子を含むアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基であるか、または分子中の一つを越えない  $R^2$  がベンジルを含むベンジル基であり、xは、0 ~ 11、好ましくは0 ~ 6の数である。Yグループ上の残りの炭素原子位置は、水素によって満たされる。Yは、以下のものからなるグループから選択されるが、これらに限定されない。

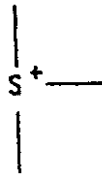
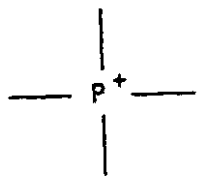
30



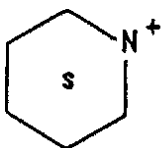
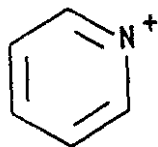
10



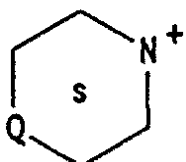
20



30



40



およびこれらの混合物

50

L は、1 または 2 であり、Y グループは、L が 2 の場合、1 ~ 約 22 の炭素原子と二つの遊離炭素単結合とを有する R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> と類似のもの（好ましくはアルキレンまたはアルケニレン（alkenylene））から選択される成分によって分けられる。Z は、水溶性アニオン、たとえば、ハロゲン化物、硫酸塩、硫酸メチル、水酸化物、または硝酸塩アニオンであり、特に好ましいものは、カチオン成分に電気的中性を与える数の塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、または硫酸メチルアニオンである。

#### 両性界面活性剤

両性界面活性剤は、塩基性および酸性親水基ならびに有機疎水基を含む。これらのイオン構成要素は、先行部分に記載のアニオン基またはカチオン基のいずれでもよい。塩基性窒素および酸性カルボン酸塩基は、主要な官能基であるが、少ない構造中で、スルホン酸塩、硫酸塩、ホスホン酸塩、またはリン酸塩が負電荷を提供する。界面活性剤は、疎水性物質上の電荷が溶液 pH の関数として以下に示すように変化する場合、両性として分類される。

$$[\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}]^+ \text{X}^{-1}) = [\text{RN}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2^-]^{2}) \\ = [\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2^-] \text{M}^{+3})$$

注 1 ) 弱 pH 溶液：カチオン疎水性物質

注 2 ) 中間 pH 溶液：等電疎水性物質

注 3 ) 強 pH 溶液：アニオン疎水性物質

X<sup>-</sup> は、アニオンを表わし、M<sup>+</sup> は、カチオンを表わす。

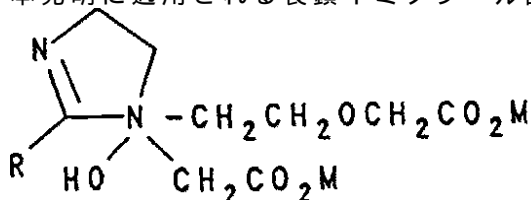
両性界面活性剤は、脂肪族第二級および第三級アミン類の誘導体として幅広く説明することができ、脂肪族ラジカルは、直鎖または分岐でもよく、脂肪族置換基のうちの一つは、約 8 ~ 18 の炭素原子を含み、一つは、アニオン水溶化基、たとえば、カルボキシ、スルホ、スルファト、ホスファト、ホスホノなどを含む。両性界面活性剤は、二つの主な種類に細分される。（コズメティックス・アンド・トイレットリーズ, vol. 104 (2) 69 - 71 (1989) の『界面活性剤専門事典』）

A. アシルノジアルキルエチレンジアミン誘導体（2 - アルキルヒドロキシエチルイミダゾリン誘導体）（および塩類）

B. N - アルキルアミノ酸類（および塩類）

2 - アルキルヒドロキシエチルイミダゾリンは、長鎖カルボン酸（または誘導体）とジアルキルエチレンジアミンとの閉環および縮合によって合成される。市販の両性界面活性剤は、その後の加水分解と、たとえばクロロ酢酸または酢酸エチルでのアルキル化によるイミダゾリン環の開環によって生成される（derivatized）。アルキル化の間、一つまたは二つのカルボキシ - アルキル基が反応して、第三級アミンおよびエーテル結合を形成し、異なるアルキル化剤は、異なる。第三級アミン類をもたらす。

本発明に適用される長鎖イミダゾール誘導体は、通常、下記の一般化学式を有する。



ここで、R は、約 8 ~ 18 の炭素原子を含む非環式疎水基であり、M は、アニオンの電荷を中和するカチオン、一般にはナトリウムである。

市販の優れたイミダゾリンから生成された両性化合物は、たとえば以下のものを含む。

ココアンホプロピオネート（Cocoamphopropionate）、ココアンホカルボキシ - プロピオネート（Cocoamphocarboxy - propionate）、ココアンホグリシネート（Cocoamphoglycinate）、ココアンホカルボキシ - グリシネート（Cocoamphocarboxy - glycinate）、ココアンホプロピル - スルホン酸塩（Cocoamphopropyl - sulfonate）、およびココアンホカルボキシ - プロピオン酸（Cocoamphocarboxy - propionic acid）。

上に記載されたカルボキシメチル化された（carboxymethylated）化合物（グリシネート

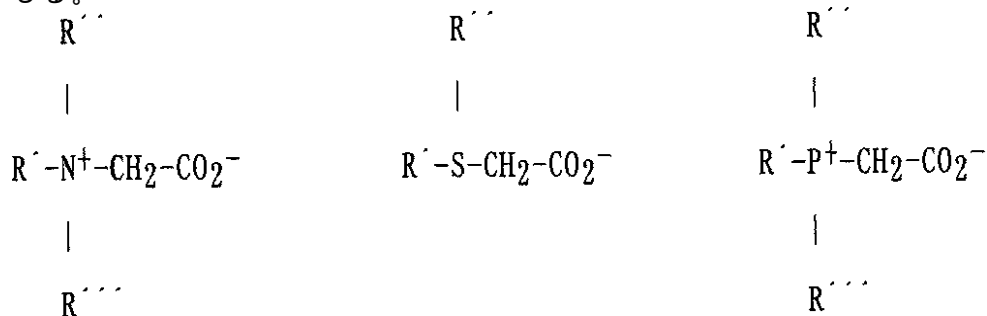
類 (glycinates) ) は、よくベタイン類と呼ばれる。ベタイン類は、双性イオン界面活性剤と称する部分で説明される両性の特殊な種類である。

長鎖 N - アルキルアミノ酸類は、 $RNH_2$  (  $R = C_8 \sim C_{18}$  ) 脂肪アミン類とハロゲン化されたカルボン酸類との反応によって容易に調製される。アミノ酸類の第一級アミノ基のアルキル化は、第二級および第三級アミン類をもたらす。アルキル置換基は、一つを越える反応性窒素中心を提供する付加的なアミノ基を有することができる。最も市販されている N - アルキルアミノ酸類は、 - アラニンまたは - N ( 2 カルボキシエチル ) アラニンのアルキル誘導体である。

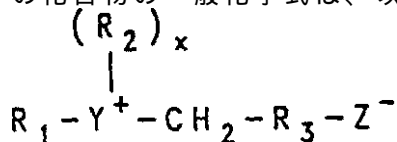
本発明に適用される市販の N - アルキルアミノ酸両性電解質の例は、アルキル - アミノジプロピオネート類 ( alkyl beta - amino dipropionates ) 、 $RN(C_2H_4COOM)_2$  、および  $RNHC_2H_4COOM$  を含む。R は、約 8 ~ 約 18 の炭素原子を含む非環式疎水基であり、M は、アニオンの電荷を中和するカチオンである。

双性イオン界面活性剤

一般に以下のベタイン構造の脂肪族誘導体の化合物中に、正に帯電された第四級アンモニウム、またはいくつかの場合にはスルホニウムもしくはホスホニウムイオン、および、負に帯電されたカルボキシル基が存在すると、双性イオンと呼ばれる特殊な性質の両性が生じる。



これらの両性は、カチオンおよびアニオン基を含み、これらは、分子の等電領域においてほぼ等しい程度までイオン化し、正 - 負電荷中心間で強い「内部塩」引力が生じる。その結果、界面活性剤ベタイン類は、pH 極値で強いカチオンまたはアニオン性質を示さず、また、それらの等電範囲内で低下した水溶性を示さない。「外部」第四級アンモニウム塩類と異なり、ベタイン類は、アニオンと適合性がある。本発明に有用な双性イオン合成界面活性剤は、脂肪族第四級アンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウム化合物の誘導体として幅広く説明することができ、脂肪族ラジカルは、直鎖または分岐であることができ、脂肪族置換基の一つは、8 ~ 18 の炭素原子を含み、一つは、アニオン水溶化基、たとえばカルボキシ、スルホン酸塩、硫酸塩、リン酸塩、またはホスホン酸塩を含む。これらの化合物の一般化学式は、以下の通りである。



ここで、 $R_1$  は、0 ~ 10 のエチレンオキシド成分および 0 ~ 1 のグリセリル成分を有する 8 ~ 18 の炭素原子からなるアルキル、アルケニル、またはヒドロキシアリルラジカルを含み、Y は、窒素、リン、および硫黄原子からなるグループから選択され、 $R_2$  は、1 ~ 3 の炭素原子を含むアルキルまたはモノヒドロキシアリル基であり、x は、Y が硫黄原子の場合は 1 であり、Y が窒素またはリン原子である場合は 2 であり、 $R_3$  は、1 ~ 4 の炭素原子からなるアルキレンまたはヒドロキシアリレンまたはヒドロキシアリレンであり、Z は、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ホスホン酸塩、およびリン酸塩基からなるグループから選択されるラジカルである。

例としては、

4 - [ N,N - ジ ( 2 - ヒドロキシエチル ) - N - オクタデシルアンモニオ ] - ブタン - 1 - カルボン酸塩 ( 4 - [ N,N - di ( 2 - hydroxyethyl ) - N - octadecylammonio ] - butan

e - 1 - carboxylate)、  
 5 - [ S - 3 - ヒドロキシプロピル - S - ヘキサデシルスルホニオ ] - 3 - ヒドロキシペンタン - 1 - 硫酸塩 ( 5 - [ S - 3 - hydroxypropyl - S - hexadecylsulfonio ] - 3 - hydroxypentane - 1 - sulfate )、  
 3 - [ P,P - ジエチル - P - 3,6,9 - トリオキサテトラコサンホスホニオ ] - 2 - ヒドロキシプロパン - 1 - リン酸塩 ( 3 - [ P,P - diethyl - P - 3,6,9 - trioxatetracosanephosphonio ] - 2 - hydroxypropane - 1 - phosphate )、  
 3 - [ N,N - ジプロピル - N - 3 - ドデコキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - アンモニオ ] - プロパン - 1 - ホスホン酸塩 ( 3 - [ N,N - dipropyl - N - 3 - dodecoxy - 2 - hydroxypropyl - ammonio ] - propane - 1 - phosphonate )、  
 3 - ( N,N - ジメチル - N - ヘキサデシルアンモニオ ) - プロパン - 1 - スルホン酸塩 ( 3 - ( N,N - dimethyl - N - hexadecylammonio ) - propane - 1 - sulfonate )、  
 3 - ( N,N - ジメチル - N - ヘキサデシルアンモニオ ) - 2 - ヒドロキシ - プロパン - 1 - スルホン酸塩 ( 3 - ( N,N - dimethyl - N - hexadecylammonio ) - 2 - hydroxy - propane - 1 - sulfonate )、  
 4 - [ N,N - ジ ( 2 ( 2 - ヒドロキシエチル ) - N ( 2 - ヒドロキシドデシル ) アンモニオ ) - ブタン - 1 - カルボン酸塩 ( 4 - [ N,N - di ( 2 ( 2 - hydroxyethyl ) - N ( 2 - hydroxydodecyl ) ammonio ] - butane - 1 - carboxylate )、  
 3 - [ S - エチル - S - ( 3 - ドデコキシ - 2 - ヒドロキシプロピル ) スルホニオ ] - プロパン - 1 - リン酸塩 ( 3 - [ S - ethyl - S - ( 3 - dodecoxy - 2 - hydroxypropyl ) sulfonio ] - propane - 1 - phosphate )、  
 3 - [ P,P - ジメチル - P - ドデシルホスホニオ ] - プロパン - 1 - ホスホン酸塩 ( 3 - [ P,P - dimethyl - P - dodecylphosphonio ] - propane - 1 - phosphonate )、および  
 S [ N,N - ジ ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - N - ヘキサデシルアンモニオ ] - 2 - ヒドロキシ - ペンタン - 1 - 硫酸塩 ( S [ N,N - di ( 3 - hydroxypropyl ) - N - hexadecylammonio ] - 2 - hydroxy - pentane - 1 - sulfate ) を含む。

前記洗剤界面活性剤に含まれるアルキル基は、直または分岐、かつ飽和または不飽和であることができる。

上に列挙された非イオンおよびアニオン界面活性剤は、本発明の実施および有用性において、単独でまたは組み合わせられて用いることができる。半極性非イオン、カチオン、両性、および双性イオン界面活性剤は、一般に、非イオンまたはアニオンと組み合わせられて用いられる。上の例は、単に、本発明の範囲内で適用することができる多数の界面活性剤の特定の例にすぎない。前述の有機界面活性剤化合物は、開示された有用性を有する本発明のいくつかの市販の望ましい組成物形態のいずれにも配合することができる。前記組成物は、濃縮された形態の食品で汚れた表面のための洗浄処理剤であり、これらは、水中に分配または溶解され、プロポーショネーティング装置 ( proportionating device ) によって適切に希釈され、溶液として対象表面に与えられると、ゲルまたは泡が洗浄する。前記洗浄処理剤は、一つの生成物からなるか、または各部分が用いられる二生成物系を伴う。前記生成物は、液体またはエマルジョン、固体、錠剤、またはカプセル、粉末または粒子、ゲルまたはペースト、およびスラリーまたは混合体の濃縮物である。

#### ビルダー

ビルダーは、洗剤または界面活性剤の洗浄効果を増大させ、かつ洗浄溶液にアルカリ性を与える物質である。ビルダーは、表面からの汚れの分離を促進し、かつ、離された汚れを洗浄溶液中に懸濁したままにして、再堆積を遅らせるという洗浄特性を有する。ビルダーは、それら自体が、水硬度制御のための沈殿剤、金属イオン封鎖剤、または分散剤であることができるが、ビルダー効果は、その水調整特性とは無関係である。機能的な重なりがあるが、本発明に有用なビルダーおよび水調整剤は、別々に扱われる。

ビルダーおよびビルダー塩類は、本質的に無機または有機であることができ、技術上既知の様々な洗浄性、水溶性、アルカリ性化合物から選択することができる。

A. 本発明において単独で用いることができるか、または他のビルダーと混合して用いる

ことができる水溶性無機アルカリ性ビルダー塩類は、炭酸塩類、ケイ酸塩類、リン酸塩類およびポリリン酸塩類、ならびにホウ酸塩類のアルカリ金属またはアンモニアもしくは置換されたアンモニウム塩類を含むが、これらに限定されない。

本発明に有用な炭酸塩類は、無水または水和された形態およびそれらの混合の、カーボネイト、ピカーボネイト、およびセスキカーボネイトのアルカリ金属、アンモニウム、および置換されたアンモニウム塩類（すべて方解石種を有するか、または有していない）ならびにそれらの混合物の物理的形態をすべて含む。

本発明に有用なケイ酸塩は、無水または水和された形態のオルト、セスキ、およびメタケイ酸塩等の結晶ケイ酸塩類、ならびに約1.6～約3.75の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を有する液体または粉末状態のより高い $\text{SiO}_2$ 含有量の無定形ケイ酸塩類のアルカリ金属塩類、ならびにそれらの混合物の物理的形態をすべて含む。

10

本発明に有用なリン酸塩類およびポリリン酸塩類は、二塩基および三塩基オルトリン酸塩、ピロリン酸塩類、トリポリリン酸塩などの縮合されたポリリン酸塩類、トリメタリン酸塩、および開環誘導体、ならびに無水または水和された形態の約6～約21の重合 $n$ の程度を有する一般構造 $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ のガラス状重合メタリン酸塩類のアルカリ金属、アンモニウム、および置換されたアンモニウム塩類、ならびにそれらの混合物の物理的形態をすべて含む。

本発明に有用なホウ酸塩類は、無水または水和された形態のメタホウ酸塩およびピロホウ酸塩（テトラホウ酸塩、ホウ砂）のアルカリ金属塩類ならびにそれらの混合物の物理的形態をすべて含む。

20

B. 本発明に有用な水溶性有機アルカリ性ビルダーは、アルコールアミン類および環式アミン類を含む。

水溶性アルコールアミン類は、アンモニアおよびエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドから調製された成分、すなわち、モノ、ジ、およびトリエタノールアミン、モノ、ジ、およびトリイソプロパノールアミン、置換されたアルコールアミン類、ならびにそれらの混合物を含む。

本発明の組成物のための好ましいビルダー化合物は、カーボネイト類、ケイ酸塩類、およびリン酸塩類/ポリリン酸塩類の水溶性無機アルカリ性ビルダー塩類である。

本発明の最も好ましい組成物のための最も好ましいビルダー塩類は、カーボネイト、ピカーボネイト、およびセスキカーボネイトの塩類、ならびにそれらの混合物である。

30

一般に、本発明の使用希釈使用溶液に有用なビルダーまたはビルダー混合物の濃度は、約0重量%（0ppm）～約0.1重量%（1000ppm）、好ましくは約0.0025重量%（25ppm）～約0.05重量%（500ppm）、最も好ましくは約0.005重量%（50ppm）～約0.025重量%（250ppm）の範囲である。

本発明の最も好ましい濃縮物実施態様に有用なビルダーまたはビルダー混合物の濃度は、ビルダー含有組成物の全配合重量パーセントの約10重量%～約50重量%の範囲である。

#### 水分調整剤

水分調整剤は、水硬度を不活性化し、かつカルシウムおよびマグネシウムイオンが、汚れ、界面活性剤、カーボネイト、および水酸化物と相互作用するのを防ぐように機能する。

したがって、水分調整剤は、洗浄性を向上させ、かつ、不溶性の汚れの再堆積、鉱物缶石、およびそれらの混合などの長期の影響を防ぐ。水調整は、金属イオン封鎖、沈殿、イオン交換、および分散（しきい効果）を含む異なった機構によって達成することができる。

40

カルシウムおよびマグネシウムなどの金属イオンは、水溶液中に単純な正に帯電されたイオンとして存在しない。それらは、正の電荷を有するので、それら自体が水分子で囲まれ、溶媒和されがちである。他の分子またはアニオン基も、金属カチオンによって引き寄せることができる。これらの成分が水分子にとって代わると、結果として生じる金属錯体は、配位化合物と呼ばれる。中心金属イオンと組み合わされる原子、イオン、または分子は、配位子または錯化剤と呼ばれる。中心金属イオンが配位結合によって同じ分子の二つ以上の非金属原子に付着される配位化合物のタイプは、キレートと呼ばれる。その構造およびイオン電荷のために、配位錯体を形成することができる分子は、キレート化剤と呼ばれ

50

る。キレート化剤は、二つ以上のキレート化している位置で同じ金属イオンに付着されるので、金属イオンを含む複素環式環が形成される。金属イオンと液体との間の結合は、反応物で変化することができるが、結合がイオン、共有、または水素結合であろうと、配位子の機能は、金属に電子を与えることである。

配位子は、水溶性および水不溶性キレートの両方を形成する。配位子は、安定した水溶性キレートを形成する場合、金属イオン封鎖剤と呼ばれ、金属が封鎖される。したがって、金属イオン封鎖は、可溶性錯体中の金属イオンを分類する (typing up) 現象であり、これにより、望まれない沈殿物の形成を防ぐ。ビルダーは、カルシウムおよびマグネシウムと組み合わせられて、沈殿しているアニオンが存在すると溶液中に残る可溶性であるが解離していない錯体を形成するはずである。この機構を用いた水調整剤の例は、縮合されたリン酸塩類、グラス状のポリリン酸塩類、ホスホン酸塩類、アミノポリアセテート類 (amino polyacetates)、およびヒドロキシカルボン酸塩類、ならびに誘導体である。

沈殿によって金属イオンを不活性化する配位子のように、低可溶性を有するカルシウムおよびマグネシウム塩類の簡単な過飽和によって、同様の効果が達成される。典型的には、カーボネイト類および水酸化物類は、それぞれ塩類としてのカルシウムおよびマグネシウムの沈殿によって水調整を達成する。オルトリン酸塩は、水硬度イオンを沈殿させる水調整剤の別の例である。金属イオンは、一旦、沈殿すると、不活性になる。

水分調整は、また、洗浄性水溶液からの硬度イオンを洗剤中に成分として組み入れられる固体 (イオン交換体) にその場で交換することによって、影響され得る。洗剤技術において、このイオン交換体は、無定形または結晶構造の、かつ、ゼオライトとして市販される合成または天然発生のアルミノケイ酸塩である。適切に機能するために、ゼオライトは、最大表面露出および運動イオン交換のために直径約0.1~約10ミクロンの小さい粒径でなければならない。

沈殿、金属イオン封鎖、およびイオン交換の水分調整機構は、カルシウムおよびマグネシウムイオン濃度に水調整剤の特定の大量作用部分を必要とする化学量論的相互作用である。いくつかの金属イオン封鎖剤は、さらに副化学量論的濃度で硬度イオンを制御することができる。この特性は、「しきい効果」と呼ばれ、過飽和硬水溶液中に最初に生じる顕微鏡でも見えないほど小さい結晶核、すなわちカルシウムおよびマグネシウム塩類の活性成長位置上への金属イオン封鎖剤の吸収によって説明される。これは、結晶成長を完全に防ぐか、または、少なくとも長期間のこれらの結晶核の成長を遅らせる。さらに、しきい剤は、すでに形成されたクリスタリットのアグロメレーションを減少させる。水硬度鉱物で金属イオン封鎖およびしきい現象の両方を示す化合物は、本発明に用いられるかなり好ましい調整剤である。例としては、トリポリリン酸塩およびガラス状のポリリン酸塩類、ホスホン酸塩類、ならびにいくつかのカルボン酸類のホモポリマーおよびコポリマー塩類を含む。これらの化合物は、性能を向上させるために、他のタイプの水調整剤と関連して用いられることが多い。硬度との相互作用の異なった機構を有する水調整剤の組み合わせは、洗浄活性を向上させる二または三以上の複合調整系をもたらす。

本発明の洗剤組成物に用いることができる水調整剤は、本質的には無機または有機であってもよく、かつ、使用希釈濃度で水溶性または水不溶性でもよい。

#### A - 1. 無機水溶性水調整剤

有用な例は、カーボネイト、ピカーボネイト、およびセスキカーボネイト、ピロフロフェート類 (pyrophosphates)、およびトリポリリン酸塩などの縮合されたポリリン酸塩類、トリメタリン酸塩、および開環誘導体、ならびに、無水または水和された形態の約6~約21の重合nの程度を有する一般構造  $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$  のガラス状重合メタリン酸塩類のアルカリ金属、アンモニウム、および置換されたアンモニウム塩類、ならびにそれらの混合物の物理的形態をすべて含む。

#### A - 2. 無機水不溶性調整剤

アルミノケイ酸塩ビルダーは、本発明に有用である。有用なアルミノケイ酸塩イオン交換材料は、市販されている。これらのアルミノケイ酸塩類は、構造が無定形または結晶であることができ、かつ、天然発生アルミノケイ酸塩類または合成的に生成することができる

10

20

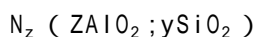
30

40

50

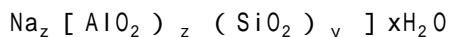
。

無定形アルミノケイ酸塩ビルダーは、以下の実験式を有するものを含む。



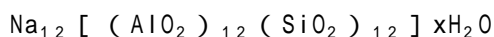
ここで、Mは、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム、または置換されたアンモニウムなどの一価カチオンであり、zは、約0.5～約2であり、yは、1であり、この材料は、無水アルミノケイ酸塩のグラムあたりCaCO<sub>3</sub>硬度に等しい少なくとも約50ミリグラムのマグネシウムイオン交換容量を有する。

好ましい結晶アルミノケイ酸塩類は、以下の化学式を有するゼオライトビルダーである。



ここで、zおよびyは、少なくとも6の整数であり、zのyに対する比は、1.0～約0.5の範囲であり、xは、約15～約264の整数である。前記アルミノケイ酸塩イオン交換材料は、グラムあたりCaCO<sub>3</sub>硬度に等しい少なくとも約200ミリグラムの無水塩基上のカルシウムイオン交換容量を有する。

ここで有用な好ましい合成結晶アルミノケイ酸塩イオン交換材料は、ゼオライト結晶構造グループAおよびXという名称で入手可能である。特に好ましい実施態様において、結晶アルミノケイ酸塩イオン交換材料は、以下の化学式を有する。



ここで、xは、約20～約30、特に約27である。この材料は、ゼオライトAとして知られている。好ましくは、アルミノケイ酸塩は、約3～約10オングストロームのゼオライト結晶のユニット構造によって決定される孔径を有し、かつ直径約0.1～約10ミクロンの細かく分けられた平均粒径を有する。

ゼオライト類のこれらの好ましい結晶タイプは、技術上周知であり、特に、ゼオライト・モルキュラー・シーブス (Zeolite Molecular Sieves)、ディー・ダブリュー・ブレック (Breck, D.W.)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク、1974年に記載されている。

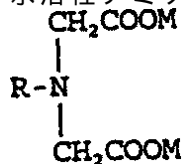
#### B. 有機水溶性水調整剤

本発明の組成物に有用な有機水溶性水調整剤は、アミノポリアセテート類 (aminopolyacetates)、ポリホスホン酸塩類、アミノポリホスホン酸塩類、短鎖カルボン酸塩類、および様々なポリカルボン酸塩化合物を含む。

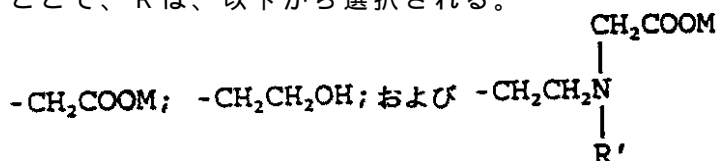
有機水調整剤は、一般に、酸性形態の組成物に加えて、その場で中和することができるが、予め中和された塩の形態で加えることもできる。塩形態で用いる場合、ナトリウム、カリウム、およびリチウムなどのアルカリ金属、またはモノ、ジ、もしくはトリエタノールアンモニウムカチオンからなどの置換されたアンモニウム塩類が一般に好ましい。

##### B-1. アミノポリアセテート類

水溶性アミノポリアセテート化合物は、以下の構造式を有する成分を有する。



ここで、Rは、以下から選択される。



ここで、Rは、以下のものである。

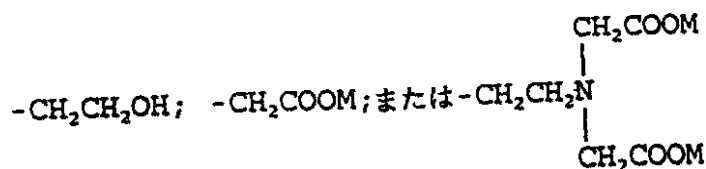
10

20

30

40





各 M は、水素および塩形成カチオンから選択される。

ここで用いるのに適切なアミノポリアセテート水調整塩類は、以下の酸類のナトリウム、カリウムリチウム、アンモニウム、および置換されたアンモニウム塩類を含む。

エチレンジアミンテトラ酢酸、N - (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミントリ酢酸、N - (2 - ヒドロキシエチル) - ニトリロジ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、1,2 - ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸 (1,2 - diaminocyclohexanetetracetic acid)、およびニトリロトリ酢酸、ならびにそれらの混合物。

10

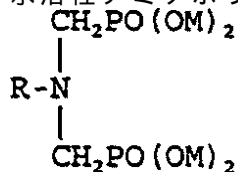
#### B - 2. ポリホスホン酸塩類

ここで有用なポリホスホン酸塩類は、特に、エチレンジホスホン酸のナトリウム、リチウム、およびカリウム塩類、エタン - 1 - ヒドロキシ - 1,1 - ジホスホン酸のナトリウム、リチウム、およびカリウム塩類、エタン - 2 - カルボキシ - 1,1 - ジホスホン酸、ヒドロキシメタンジホスホン酸、カルボニルジホスホン酸、エタン - 1 - ヒドロキシ - 1,1,2 - トリホスホン酸、エタン - 2 - ヒドロキシ - 1,1,2 - トリホスホン酸、プロパン - 1,1,3,3 - テトラホスホン酸プロパン - 1,1,2,3 - ットラホスホン酸、およびプロパン1,2,2,3 - テトラホスホン酸のナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、および置換されたアンモニウム塩類、ならびにそれらの混合物を含む。これらのポリホスホン化合物の例は、英国特許第1,026,366号に記載されている。さらに他の例については、1965年10月19日にディール (Diehl) に付与された米国特許第3,213,030号と、1952年6月10日にパースウォース (Bersworth) に付与された米国特許第2,599,807号を参照のこと。

20

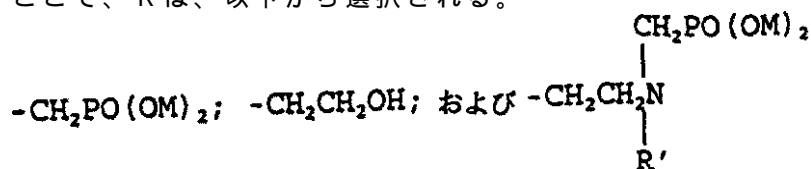
#### B - 3. アミノポリホスホン酸塩類

水溶性アミノポリホスホン酸塩化合物は、以下の構造式を有する。

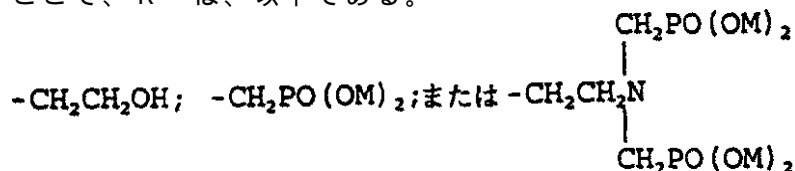


30

ここで、R は、以下から選択される。



ここで、R は、以下である。



40

各 M は、水素および塩形成カチオンから選択される。

アミノポリホスホン酸塩化合物は、優れた水調整剤であり、本発明に都合よく用いることができる。適切な例は、ジエチレンジアミンペンタメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、およびニトリロトリメチレンホスホン酸の可溶性塩類、たとえば、ナトリウム、リチウム、またはカリウム塩類、ならびにそれらの混合物を含む。

#### B - 4. 短鎖カルボキシル酸塩類

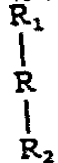
50

水溶性短鎖カルボン酸塩類は、ここで用いるための別の種類の水調整剤を構成する。例としては、クエン酸、グルコン酸、およびフィチン酸を含む。好ましい塩類は、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属イオン、ならびにアンモニウムおよび置換されたアンモニウムから調製される。

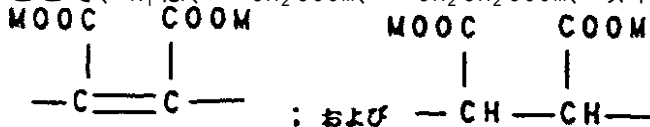
#### B - 5. ポリカルボン酸塩類

本発明に適切な水溶性ポリカルボン酸塩水調整剤は、様々なエーテルポリカルボン酸塩類、ポリアセタール、ポリカルボン酸塩類、エポキシポリカルボン酸塩類、ならびに脂肪族、シクロアルカン、および芳香族ポリカルボン酸塩類を含む。

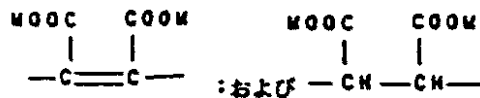
本発明に有用な水溶性エーテルポリカルボン酸類またはそれらの塩類は、以下の化学式を有する。



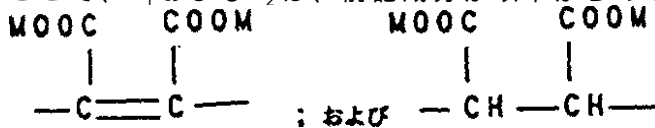
ここで、 $R_1$  は、 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ 、以下から選択される。



$R_2$  は、 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ 、以下から選択される。

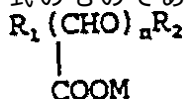


ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は、前記成分が以下からのものである場合、閉環構造を形成する。



各 M は、水素および塩形成カチオンから選択される。塩形成カチオン M は、たとえば、カリウム、リチウム、およびナトリウムなどのアルカリ金属カチオンで表わすことができ、また、アンモニウムおよびアンモニウム誘導体で表わすことができる。

この種類のカルボン酸塩ビルダーの特定の例は、オキシジ酢酸、ならびに、たとえば、オキシジコハク酸、カルボキシルメチルオキシコハク酸、フランテトラカルボン酸、およびテトラヒドロフランテトラカルボン酸の水溶性塩類を含む。より詳細は、1972年1月18日にランバーティ (Lamberti) らに付与された米国特許第3,635,830号に開示されており、これを引用に本件に援用する。水調整剤としてここで有用な水溶性ポリアセタールカルボン酸類またはそれらの塩類は、一般に、1979年3月13日にクラッチフィールド (Crutchfield) らに付与された米国特許第4,144,226号と、1982年2月9日にクラッチフィールドらに付与された米国特許第4,315,092号に記載されている。典型的な生成物は、以下の化学式のものであろう。



ここで、M は、アルカリ金属、アンモニウム、1 ~ 4 の炭素原子からなるアルキル基、ならびにアルキル中の 1 ~ 4 の炭素原子からなるテトラアルキルアンモニウム基およびアル

10

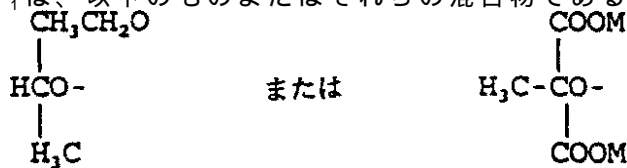
20

30

40

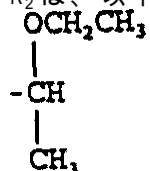
50

カノールアミン基からなるグループから選択され、 $n$ は、平均すると少なくとも4であり、 $R_1$ および $R_2$ は、アルカリ性溶液中で急速な解重合に対してポリマーを安定化させる化学的に安定したグループである。好ましくは、ポリアセタールカルボン酸塩がその一つであり、ここで、 $M$ は、アルカリ金属、たとえばナトリウムであり、 $n$ は、50~200であり、 $R_1$ は、以下のものまたはそれらの混合物である。



10

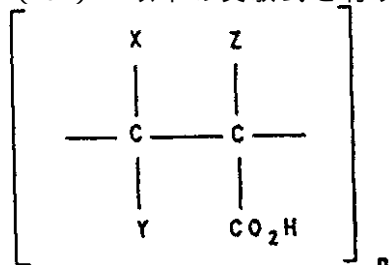
$R_2$ は、以下である。



$n$ は、平均すると20~100、より好ましくは30~80である。ポリマーの計算された重量平均分子量は、通常、2,000~20,000、好ましくは3,500~10,000、より好ましくは5,000~9,000、たとえば約8,000であろう。

本発明の組成物に適用するのに好ましい水溶性重合脂肪族カルボン酸類および塩類は、以下のものからなるグループから選択される。 20

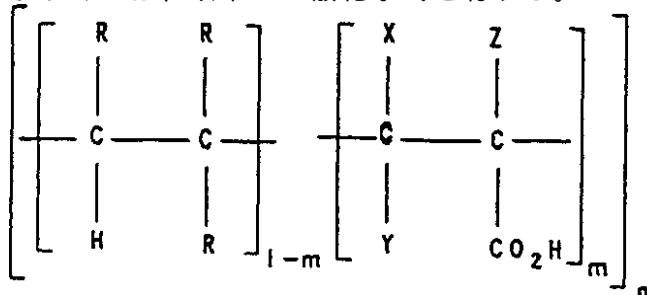
(a) 以下の実験式を有する脂肪族ポリカルボン酸類のホモポリマーの水溶性塩類。



ここで、 $X$ 、 $Y$ 、および $Z$ は各々、水素メチル、カルボキシル、およびカルボキシメチルからなるグループから選択され、 $X$ 、 $Y$ 、および $Z$ のうちの少なくとも一つは、 $Z$ がカルボキシルおよびカルボキシメチルから選択される場合のみ $X$ および $Y$ がカルボキシメチルであることができるという条件で、カルボキシルおよびカルボキシメチルからなるグループから選択され、ここで、 $X$ 、 $Y$ 、および $Z$ のうちの一つだけがメチルであることができ、 $n$ は、ある範囲内の値を有する全整数であり、その下限は3であり、その上限は水性系中の可溶性特徴によって決定される。 30

(b) (a)に記載された実験式を有する少なくとも二つのモノマーの種のコポリマーの水溶性塩類。

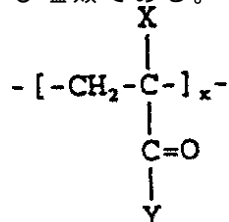
(c) (a)に記載された脂肪族ポリカルボキシル化合物とアルキレン類およびモノカルボン酸類からなるグループから選択される構成要素のコポリマーの水溶性塩類。前記コポリマーは、以下の一般化学式を有する。 40



ここで、 $R$ は、水素、メチル、カルボキシル、カルボキシメチル、およびカルボキシエチ 50

ルからなるグループから選択され、一つのRだけがメチルであることができ、mは、コポリマーの少なくとも45モルパーセントであり、X、Y、およびZは各々、水素、メチル、カルボキシル、およびカルボキシメチルからなるグループから選択され、X、Y、およびZのうちの少なくとも一つは、Zがカルボキシルおよびカルボキシメチルからなるグループから選択される場合のみXおよびYがカルボキシメチルであることができるという条件で、カルボキシルおよびカルボキシメチルからなるグループから選択され、ここで、X、Y、およびZのうちの一つだけがメチルであることができ、nは、ある範囲内の全整数であり、その下限は3であり、その上限は主として水性系中の可溶性特徴によって決定される。前記高分子電解質ビルダー材料は、酸形態として計算される350の最小分子量と、酸形態として計算される約50～約80の等価重量とを有する（たとえば、イタコン酸、アクリル酸マレイン酸、アコニット酸、メサコン酸、フマル酸、メチレンマロン酸、およびシトラコン酸、ならびにそれら自体のコポリマー、ならびにエチレン、スチレン、およびビニルメチルエーテルなどのカルボン酸塩ラジカルを含まない他の適合性モノマー）。これらのポリカルボン酸塩ビルダー塩類は、特に、1967年3月7日にディールに付与された米国特許第3,308,067号に記載されており、これを引用により本件に援用する。

本発明の最も好ましい実施態様に用いられる最も好ましい水調整剤は、アクリル酸の水溶性ポリマー、アクリル酸コポリマー、ならびに以下の実験式を有するそれらの誘導体および塩類である。



ここで、X = H、CH<sub>3</sub> Y = NH<sub>2</sub>、OH、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、O - Na<sup>+</sup> など、または適合性モノマーのコポリマーである。

そのようなポリマーは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸 - メタクリル酸コポリマー、加水分解されたポリアクリルアミド、加水分解されたポリメタクリルアミド、加水分解されたアクリルアミドメタクリルアミドコポリマー、加水分解されたポリアクリロニトリル、加水分解されたポリメタクリロニトリル、加水分解されたアクリロニトリルメタクリロニトリルコポリマー、またはそれらの混合物を含む。これらのポリマーの水溶性塩類または部分塩類、たとえばそれぞれアルカリ金属（たとえばナトリウム、リチウムカリウム）またはアンモニウムおよびアンモニウム誘導体塩類なども、用いることができる。ポリマーの重量平均分子量は、約500～約15,000であり、好ましくは750～10,000の範囲内である。好ましいポリマーは、1,000～5,000または6,000の範囲内の重量平均分子量を有するポリアクリル酸、ポリアクリル酸の部分ナトリウム塩、またはナトリウムポリアクリレート（sodium polyacrylate）を含む。これらのポリマーは、市販されており、それらの調製方法は、技術上周知である。

たとえば、本洗浄組成物に有用な市販のポリアクリル酸塩溶液は、ナトリウムポリアクリレート溶液、コロイド（R）（Colloid（R））207（コロイズ社（Colloids, Inc.）、ニューワーク（Newark）、ニュージャージー州）、ポリアクリル酸溶液、アクアトリート（R）（Aquatreat（R））AR-602-A（アルコ・ケミカル社（Alco Chemical Corp.）、シャッタヌーガ（Chattanooga）、テネシー州）、BFグッドリッチ社（B.F. Goodrich Co.）からグッドライト（R）（Goodrite（R））K-700シリーズとして入手できるポリアクリル酸溶液（50～65%固体）ならびにナトリウムポリアクリレート粉末（M.W. 2,100および6,000）および溶液（45%固体）、ならびにローム・アンド・ハース（Rohm and Haas）からアクゾール（R）（Acusol（R））シリーズとして入手できるポリアクリル酸のナトリウムまたは部分ナトリウム塩類溶液（M.W. 1000～4500）を含む。

もちろん、上に列挙した水調整剤のいずれかの組み合わせおよび混合物を、本発明の実施態様内に都合よく用いることができる。

一般に、本発明の使用希釈溶液に有用な水または調整剤混合物の濃度は、約0.0005活性重量% (5ppm) ~ 約0.04活性重量% (400ppm)、好ましくは約0.001活性重量% (10ppm) ~ 約0.03活性重量% (300ppm)、最も好ましくは約0.002重量% (20ppm) ~ 約0.02活性重量% (200ppm) の範囲である。

本発明の最も好ましい濃縮された実施態様に有用な水または調整剤混合物の濃度は、ビルダー含有組成物の全配合重量パーセントの約1.0活性重量% ~ 約35活性重量% の範囲である。

#### 選択的アジュバント

加えて、形態、機能的或るいは審美的な性質といった、所定の特性をさらに付与する目的で、様々な他の添加剤やアジュバントが本発明の組成物中に存在しても良い。例を以下に示す。

a) ヒドロトロープと呼ばれる、溶解度を高める中間生成物を、以下に示す本発明の組成物中に存在させることができる。例えば、キシレンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、クメンスルホン酸塩、または、n - オクタンスルホン酸塩、またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩や有機アンモニウム塩基の塩類である。また、炭素、水素、及び酸素原子のみ含有するポリオールも一般に用いられる。それらは、約2 ~ 6の炭素原子及び約2 ~ 6の水酸基を持つのが好ましい。例えば、1,2 - プロパンジオール、1,2 - ブタンジオール、ヘキシレングリコール、グリセロール、ソルビトール、マニトール、及びグルコースである。

b) 非水性液体キャリアまたは溶剤を、本発明の様々な組成物として用いることができる。この中には、高級グリコール類、ポリグリコール類、ポリオキシド類及びグリコールエーテル類が含まれる。適切な物質を挙げると、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル (PM)、ジプロピレングリコールメチルエーテル (DPM)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PMA)、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (CPMA)、エチレングリコール n - ブチルエーテル及びエチレングリコール n - プロピルエーテルである。

他の有用な溶剤は、オキシド/プロピレンオキシド、ダウケミカル (Dow Chemical) のシナロックス (R) 溶剤シリーズ (例えばシナロックス (synalox (R)) 50 - 50B) のような、液体ランダムコポリマーである。他の適切な溶剤は、PnB、DpnB、TpnB等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノ n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールモノ n - ブチルエーテル類である。これらは、ダウアノール (Dowanol) (R) という商品名でダウケミカルより販売されている。また、ダウケミカルのトリプロピレングリコールモノメチルエーテル「TPMダウアノール (TPM Dowanol (R))」も適切である。

c) 粘性調整剤 (viscosity modifiers) を添加してもよい。そのような粘性調整剤には、キサンタンガム (xanthan gum) やカラギーナン (carrageenan) 等の天然の多糖類、カルボキシメチルセルロースやヒドロメチルセルロース、ヒドロエチルセルロース、及びヒドロプロピルセルロース等のセルロース型増粘剤、または高分子量ポリアクリル酸エステル類やカルボキシビニルポリマーやコポリマー類といったポリカルボキシレート増粘剤類、または天然及び合成の粘土、及び微細分離精製焼成または沈殿させたシリカ等が挙げられる。

d) 本発明の固形組成物を製造するためには凝固剤が必要である。これには、中性で不活性な性質を持つもの、または意図された実施態様を機能的にし、安定化させ、洗浄に有用であれば、有機または無機いずれの固形成分であってもよい。例を挙げれば、分子量約1,400 ~ 30,000のポリエチレングリコール類がポリプロピレングリコール類、及び尿素である。

他にも洗剤組成物の中で有用な種々の成分をここに挙げた組成物に含めることができる。

10

20

30

40

50

例えば、他の活性成分、キャリア、排水促進剤、製造工程助剤、腐食防止剤、抗菌保存剤、緩衝剤、トレーサー不活性充填剤、染料などである。

上に挙げられた選択的成分は、全てを網羅しているのではなく、このリストに記されていなくとも、当該技術で周知の成分でこの組成物に含まれ得るものがある。いずれにせよ、これらの例はこの発明を限定するものではない。場合によっては、個々の添加物の幾つかが他のカテゴリーで重なっているかも知れない。

一般的に、アジュバント全体の割合は、重量にして生成物の40%以内になるのが普通で、望ましくは30重量%未満、さらに望ましくは30%未満である。もちろん、ここで使用されるアジュバントは組成物の洗浄作用を妨げず、生成物が不安定になることを防止するために選択される。

実施例Nos.1～10

【表1】  
製品ライン用酵素/ビルダー二成分CIP(二部)配合

第1部

酵素/界面活性剤 組成	例1	例2	例3	例4	例5	例6
原料	%	%	%	%	%	%
脱イオン水	33.500	33.500	33.875	33.875	22.500	22.500
トリエタノールアミン	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
メタ亜硫酸ナトリウム	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
プロピレングリコール	12.250	12.250	15.000	15.000	12.000	12.000
キシレンスルホン酸ナトリウム 40%	20.000	20.000	20.000	20.000	25.000	25.000
スルフォニック(R) N95+5P0*	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000
ピュラフェクト(R) 4000-L プロテアーゼ**	6.250		3.125		12.500	
エスペラーゼ 8.0L プロテアーゼ***		6.250		3.125		12.500

【表1 - 続き】

第2部

ビルダー組成	例7	例8	例9	例10
原料	%	%	%	%
脱イオン水	61.24	57.30	47.80	67.30
テトラナトリウム EDTA, 40%	0.20	0.20	0.20	0.20
アクトール(R)445N****	26.00	26.00	26.00	26.00
炭酸ナトリウム	12.56	8.25		6.50
炭酸カリウム		8.25	26.00	

\* テキサコ・ケミカル・カンパニー(Texaco Chemical Company)製 スルフォニック(Surfonic(R))N95+5P0

\*\* ジェネンカー・インターナショナル(Genencor International)、USA製 ピュラフェクト(Purafect(R))4000-L

\*\*\* ノヴォ・インダストリー(Novo Industri) AS、デンマーク製 エスペラーゼ(Espersase(R))8.0L

\*\*\*\* ローム・アンド・ハース・カンパニー(Rohm and Haas Company)製 アクトール(Actusol(R))445N

10

20

30

40

50

実施例No.1～10

【表 2】

酵素／ビルダー二成分（二部）CIP製品ライン

## 第1部

例	生成物説明	生成物使用	酵素	(%)	(PPM)	界面活性剤	
		濃度				(%)	(PPM)
生成物	酵素／界面活性剤	(PPM)					
1	低温 <sup>1</sup> ；「バランスのとれた」成分	400	ジェレンカー ビュラフェクト(R)4000L	12.50	50	25.00	100
2	低温；酵素多	400	ジェレンカー ビュラフェクト(R)4000L	12.50	50	25.00	100
3	低温；界面活性剤多	800	ジェレンカー ビュラフェクト(R)4000L	3.12	25	25.00	200
4	高温 <sup>2</sup> ；「バランスのとれた」成分	400	ノヴォ エスベラーゼ(R)8.0L	6.25	25	25.00	100
5	高温；酵素多	400	ノヴォ エスベラーゼ(R)8.0L	12.50	50	25.00	100
6	高温；界面活性剤多	800	ノヴォ エスベラーゼ(R)8.0L	3.12	25	25.00	200

【表 2 - 続き】

## 第2部

例	生成物説明	使用	炭酸塩	(%)	(PPM)	PAA	
		濃度				(%)	(PPM)
生成物	ビルダー	(PPM)	供給源		総		100% 活性
7	標準製品	500	NaCO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.25/8.25	83	26.00	59
8	軟水	250	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26.00	65	26.00	29
9	硬水	1000	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.50	65	26.00	117
10	炭酸塩多；硬水	500	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26.00	130	26.00	59

<sup>1</sup> 使用温度は30～50℃<sup>2</sup> 使用温度は50～85℃

表1及び2はCIP適用のための二成分酵素／ビルダー生成物の「系統」に関する説明を含んでいる。CIP製品ラインは製品構想（つまり、低温・酵素多）と製品適用（つまり軟水）によって示されている。基本的には、この製品「系統」は低温CIP適用（約30～65）目的の3つの生成物と、高温CIP適用（約50～85）目的の3つの生成物を含んでいる。それぞれの温度カテゴリーの範囲内で、「バランスがとれた」配合の酵素／界面活性剤を含む生成物（25ppm/100ppm）、酵素多配合の酵素／界面活性剤を含む生成物（50ppm/100ppm）、及び界面活性剤多配合の酵素／界面活性剤を含む生成物（25ppm/200ppm）が混入される。低温と高温の指定はその組成中最大の変化を反映する。すなわち、アルカリ性プロテアーゼ酵素が変化するのである。他の成分はいずれも、濃度以外は変化しない。

実施例No.11

【表 3】

## 炭酸塩ビルダーを有する酵素／界面活性剤一体誘物（一部）CIP生成物

望ましい液状製品成分PPM使用レベル

	例11
	使用濃度：0.10%
原料	(PPM)
エスベラーゼ(R)8.0L、プロテアーゼ*	25
トリトン(R)CF-21**	100
アクリノール(R)445N***	130
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ****	63

10

実施例Nos. 12~19

【表3 - 続き】

固形生成物

成分PPM使用レベルから同等の望ましい液体へ

20

		例12	例13	例14	例15
	使用濃度:0.10%	濃度ファクター			
	(PPM)	1X	2X	3X	3.5X
原料	(NEEDED)	(%)	(%)	(%)	(%)
エスベラーゼ(R)6.0L、プロテアーゼ*	19	1.9	3.8	5.7	6.7
トリトン(R)CF-21	100	10.0	20.0	30.0	35.0
グッドライト(R)K-7058D****	65	6.5	13.0	19.5	22.8
炭酸ナトリウム	63	6.3	12.6	18.9	22.1
ポリエチレングリコール8000		75.3	50.6	25.9	13.4
	使用濃度	0.100%	0.050%	0.033%	0.029%
	PPM	1000	500	333	290

30

【表3 - 続き】



## 望ましい固体生成物配合濃度 3 X

	例 1 6	例 1 7	例 1 8	例 1 9
原料	%	%	%	%
エスベラーゼ(R)6.0T、プロテアーゼ	5.60	5.60		
トリトン(R)CF-21	30.00	30.00	30.00	30.00
グッドライト(R)K-7058D	19.60	19.60	19.00	18.70
炭酸ナトリウム	29.80	18.80	18.80	18.80
ポリエチレングリコール 8000	15.00	26.00	26.00	26.00
プロテクト76-10*****			6.20	
プロテクト76-15*****				6.50

\* ノヴォ・インダストリー AS製 エスベラーゼ(R)8.0L及びエスベラーゼ(R)6.0T

\*\* ユニオン・カーバイド・ケミカル&プラスチックス・カンパニー(Union Carbide Chemical & Plastics Company) 製  
トリトン(R)CF-21

\*\*\* ローム・アンド・ハース カンパニー製 アクゾール(R)445N

\*\*\*\* BF グッドリッチ・ケミカル・ディヴィジョン(BF Goodrich Chemical Division)製 グッドライト(R)K-7058D

\*\*\*\*\* プロテクト(Protect)76-10及びプロテクト76-15は、10重量%及び15重量%のエスベラーゼ(R) 6.0Tの-カプセルであり、  
4500分子量のポリアクリル酸エステルナトリウムから成る被覆材のカプセルである。

表 3 に本発明の別の生成物の形態、すなわち鋳物 (solid cast) を表す。表 3 は、様々な濃度 (ppm) の成分を示しており、それらの成分は望ましい液体二成分系によって洗剤液に供給される。様々な濃度ファクターで同じppmレベルをもたらすであろう組成物も例示されており、実際に製造される幾つかの固形組成物が列挙されている。原料の選択段階で変化が付けられる。例えば、無水ポリアクリル酸エステル水調整剤とプリル化 (prilled) 酵素を用いて、配合を容易にする。しかしながら、この方法による最大の変化は、生成物形成目的で凝固剤、ポリエチレングリコール8000の添加を必要とすることである。また、これらの組成物には、安定性を向上させる目的で、酵素をカプセルで包むコンセプトも示されている。このことは特に、熱溶融 / 注入鋳物製造プロセスにおいて必要である。

実施例 No. 20

【表 4】

10

20

30

# ケイ酸塩ビルダーを有する酵素／界面活性剤一体鑄物（一部）CIP生成物

## 望ましい液体生成物成分PPM使用レベル

	例 2 0
	使用濃度：0.10%
原料	(PPM)
エスベラーゼ(R)8.0L、プロテアーゼ*	25
トリトン(R)CF-21**	100
アクトール(R)445***	130
E シリケート(E SILICATE)****	400

## 【表 4 - 続き】

## 望ましい固体生成物配合

## 濃度 3 X 望ましい液体

	例 2 4	例 2 6
	2.5X	3.0X
	RB-9143-9	RB-9143-9
原料	%	%
エスベラーゼ(R)6.0T、プロテアーゼ	4.80	5.70
トリトン(R)CF-21	25.00	30.00
アクトール(R)445N	16.30	16.30
SS 20(R)PWD	33.90	28.00
ポリエチレングリコール 8000	20.00	20.00

\* ノヴォ・インダストリーAS(デンマーク)製 エスベラーゼ(R)8.0L及びエスベラーゼ6.0T

\*\* ユニオン・カーバイド・ケミカル&プラスチックカンパニー製 トリトン(R)CF-21

\*\*\* ローム・アンド・ハース カンパニー製 アクトール(R)445N

\*\*\*\* PQ コーポレーション (PQ Corp.)製 アクトール(R)445N

\*\*\*\*\* SS 29(R)PwはPQ コーポレーション製 98% 3.22 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oケイ酸塩

炭酸塩ビルダーを有する酵素／界面活性剤固体鑄造CIP生成物同様、この表からは、生成物の固体の形態がケイ酸塩ビルダーを有する状態で生じ得ることが明らかである。液体（ppm記載）の配合物と比較するため同様の配合で表に示し、その後に予測可能な固体の化学配合、さらに実際に製造された固体配合物を最後に示した。

実施例Nos.26～30

## 【表 5】

## 代替酵素／ビルダー二成分配合例

酵素／界面活性剤成分	例 2 6	例 2 7	例 2 8	例 2 9
	%	%	%	%
エスパーゼ(R) 8.0L、プロテアーゼ***	20.00	19.00	33.30	31.70
トリエタノールアミン、99%		2.00		2.000
メタ重碳酸塩ナトリウム		1.00		1.000
プロピレングリコール		2.00		2.00
トリトン(R)CF-21***	80.000	76.00	66.70	63.30
使用濃度	0.0125%	0.0130%	0.0150%	0.0155%
PPM	1225	130	150	155

【表 5 - 続き】

ビルダー成分**	例 3 0
原料	%
軟水	47.00
アクゾール(R)445N*****	13.00
E シリケート(R)*****	40.00
使用濃度	0.10%
PPM	1000

\* 高濃縮物

\*\* 全例で用いられている液体ケイ酸塩ビルダー

\*\*\* ノヴォ・インダストリー AS(デンマーク)製 エスパーゼ(R)8.0L

\*\*\*\* ユニオン・カーバイド・ケミカル&amp;プラスチック・カンパニー製 トリトン(R)CF-21

\*\*\*\*\* ローム・アンド・ハース カンパニー製 アクゾール(R)445N

\*\*\*\*\* E シリケート(R)はPQ コーポレーション製液体 36% 3.22 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oケイ酸塩

表5は、二成分系の酵素／界面活性剤成分が非常に高活性の濃縮物に配合可能である(実際は水の添加は例外)ことを示すために加えられている。液体酵素には購入時から水が含まれると思われるので、配合物には酸生の安定化系が含まれていてもいなくてもよい。

加えて、表5では、ビルダーの成分には炭酸塩よりむしろケイ酸塩が含まれる。

実施例 Nos.31 ~ 34

【表 6】

10

20

30

40

酵素／界面活性剤粒状化C I P生成物\*

	例 3 1	例 3 2	例 3 3	例 3 4
原料	%	%	%	%
炭酸ナトリウム	56.00	51.50	56.00	51.50
トリポリリン酸ナトリウム	25.00	25.00	25.00	25.00
トリエタノールアミン、99%		2.00		2.00
メタ重亜硫酸ナトリウム		1.00		1.00
プロピレングリコール		2.00		2.00
スルフォニック(R) N95+5P0	10.00	10.00	10.00	10.00
ピュラフェクト(R)4000-G、プロテアーゼ***	2.50	2.50		
マクサカル(R) CST450, 000、プロテアーゼ****			2.50	2.50
グッドライト(R)K-7058D*****	6.00	6.00	6.00	6.00

\* 実験配合物w/w「安定化系」使用…希釈効果。予想される使用希釈は0.1% (1000ppm)

\*\* テキサコ・ケミカル・カンパニー製 スルフォニック(R) N95+5P0

\*\*\* ジェネンカー・インターナショナルUSA製 ピュラフェクト(R) 4000-G

\*\*\*\* ギスト・ブローカス・インターナショナル(Gist-Brocage International), NV製 マクサカル(Maxacal)(R) CST450, 000

\*\*\*\*\* BF グッドリッチ・ケミカル・ディヴィジョン製 グッドライトK-7058D

表 6 に無水粒子酵素 / ビルダー / 界面活性剤の組成の例を示す。これらはこの生成物の形成に役立つ基本的な技術を示す唯一の成分の配合である。STPPは、これらの特定の組成中における水調整剤の選択肢のひとつである。プリル化酵素は生成物の形態故に用いられる。これらの濃縮物は無水物であるため、使用 - 希釈効果のために安定化系を含めるかどうかは、保存性改善の必要性というよりむしろ配合者の選択次第である。

【表 A】

SS パネル	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	未加工牛乳 汚染	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
(2)	(A)	50℃	15分	—	7.82	18.49	136.45
(1)	(A)	50℃	15分	0.25%	10.42	19.40	86.19
(9)	(A)	65℃	15分	—	8.42	9.50	12.83
(3)	(B)	50℃	15分	—	7.80	6.67	-14.49
(11)	(B)	65℃	15分	—	8.11	6.81	-16.03
(4)	(C)	50℃	15分	—	8.12	23.78	192.86
(10)	(C)	50℃	15分	0.25%	9.00	25.62	184.67
(12)	(C)	65℃	15分	—	8.06	21.86	171.22
(21)	(C)	65℃	15分	0.25%	9.11	23.30	155.77
(5)	(D)	50℃	15分	—	8.17	18.31	124.11
(13)	(D)	50℃	15分	0.25%	9.90	22.49	127.26
(24)	(D)	65℃	15分	—	7.96	7.96	0.00
(6)	(E)	50℃	15分	—	7.55	28.43	276.56
(20)	(E)	50℃	15分	0.25%	10.67	30.49	185.67
(25)	(E)	65℃	15分	—	8.26	25.97	214.41
(22)	(E)	65℃	15分	0.25%	8.77	29.28	233.74
(26)	(F)	65℃	15分	—	8.33	18.22	118.73
(23)	(F)	65℃	15分	0.25%	8.57	10.28	19.93
(41)	(F)	75℃	15分	—	10.24	21.79	112.85
(8)	(G)	50℃	15分	—	8.08	6.56	18.81

10

20

30

SS パネル	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	未加工牛乳 汚染	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
(2)	(A)	50℃	15分	—	7.82	18.49	136.45
(30)	(G)	65℃	15分	—	7.67	6.95	-9.39
(34)	(H)	65℃	15分	—	11.52	19.90	72.78
(32)	(H)	75℃	15分	—	9.61	14.87	54.68
(14)	(I)	65℃	15分	—	12.11	25.30	108.93
(33)	(I)	75℃	15分	—	9.71	25.99	167.75
(29)	(J)	65℃	15分	—	10.24	23.89	133.25
(31)	(K)	65℃	15分	—	9.07	28.58	215.23
(40)	(K)	75℃	15分	—	10.12	21.77	115.19

#### 汚れたSSパネルの洗浄

本発明における特に望ましい濃縮液の実施態様の洗浄性評価 - - 二部、2 生成物洗剤系

1) 今回の洗浄評価で用いられたステンレス鋼304のパネルは、エコラボ (Ecolab) RB No.9419 - 3,4に従って準備 / 汚れを付けられた。

タンパク質汚れとステンレス鋼パネル洗浄の工程

目的：乳製品工場及び酪農場におけるステンレス鋼器具表面の汚れとその洗浄の模擬実験  
汚染と洗浄工程の実施に先だって、以下の試薬と実験材料を準備及び / 又は入手しなければならぬ。

1) # 4 仕上げの3"×5"304ステンレス鋼パネル (1/4"孔が上部に開けられ、番号が付けられている)。

2) 長さ約15"の3/16"ステンレス鋼ロッド。

3) 1/4"の長さにカットされている1/8"及び1/4" I.D. ゴム管材。

4) 加熱及び循環機能付き10.5リットルタンク。

5) 排水コック付22.2リットルタンク。

6) 一般向け食器洗浄器。

7) ハンターラボ・ウルトラスキャン・スペクトロフォトメーター・モデル (HunterLab Ultrascan Spectrophotometer Model) US - 8000。

8) 加熱機能付き実験用磁気攪拌プレート。

9) 1000ml ビーカー。

10) 磁気攪拌バー。

11) 実験用温度計。

12) メスシリンダーと容量測定用ピペット。

13) クレンズ・ソルブ (KLENZ SOLV、クレンゼイド (Klenzade) の液体洗浄 - 溶剤製品)

14) フォーム・ブレイカー (FOAM BREAKER、クレンゼイドの一般向け消泡剤製品)。

15) AC - 300 (クレンゼイドの従来の酸性CIP洗剤)。

16) 非塩素系プリンシパル (PRINCIPAL、次亜塩素酸塩を使用せずに製造された、クレンゼイドの従来の強アルカリ性CIP洗剤)。

17) 評価用洗浄液

18) 硬度溶液 (110.2g/LのCaCl<sub>2</sub> \* 2H<sub>2</sub>O及び84.6g/LのMgCl<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O)。

19) 未加工乳60ガロン (市販のホモ牛乳)。

## 汚染及び洗浄前のSSパネルの調整

- 1) SSパネルを、10.5リットルタンクに容量にして3%のクレンズ・ソルブと容量にして1.5%のフォーム・ブレーカーを用いて、華氏135度で45分間洗浄する。パネルを取りだし、パネルとタンクの双方を蒸留水で濯ぐ。
- 2) SSパネルを、10.5リットルタンクに容量にして54%のAC - 300を用いて不動態化する。
- 3) パネルを取りだし、蒸留水でよく濯いで、自然乾燥させる。
- 4) ハンターラボ・ウルトラスキャン・スペクトロフォトメーター、モデルUS - 8000を用いてテストパネルの白色度インデックス（汚染前のパネル）を計測する。ウルトラスキャンの操作方法は、メーカーのマニュアルに記載されている。

10

## SSパネルの汚れ

- 1) 22.2リットルタンクを6ガロンの牛乳で満たす。
- 2) SSロッド上にSSパネルを設置する。各パネルの間には1/4"のゴムチューブスペーサー、そして各端部に1/8"のゴムチューブの一片を備え、それによってパネルを定位置に固定する。15"ロッド上に約21枚のパネルが取り付けられるであろう。
- 3) SSパネルラックを牛乳のタンクに引っ掛ける。
- 4) 流速約150ml/分で牛乳をタンクからゆっくり排出する。牛乳をもう一度利用するために回収する。
- 5) タンク中の牛乳の表面が排水口より下になったら、パネルをラックを外して市販の食器洗浄器の下部に固定する。
- 6) 洗浄温度約100度（華氏）で、非塩素系プリンシパルが2500ppm、Ca60ppm及びMa20ppmを含む溶液を用い、食器洗浄器内でパネルのラックを2分間洗浄する。10リットルの機械に対し、上記のプリンシパルを25mlと硬度溶液20mlを加える。
- 7) 洗浄後、水道水を用いてパネルを1.5～2分間濯ぐ。機械乾燥はしない。
- 8) パネルのラックを外し、RTで約30分間自然乾燥させる。その後、上記の7つのステップを計20回繰り返す。
- 9) 一回おきに新しい牛乳を用いる必要があるので、合計60ガロンの牛乳が使用される。

20

## 汚染後のSSパネルの洗浄

## 浸漬テスト

30

- 1) 1000mlのビーカーを用いて、洗浄液を溶解した水道水を準備する。
- 2) あらかじめ所定の温度に加熱した1000mlの所定の洗浄液で満たしたビーカーの底に汚れたパネルを一枚入れる。加熱、磁気攪拌ブレース（place）及び磁気攪拌バーといった手段によって溶液を所定時間攪拌する。
- 3) 洗浄後、パネルを蒸留水で濯いで自然乾燥させる。
- 4) テストパネルの白色度インデックス（パネル汚染後）を計測する。
- 5) 一般式WI（パネル洗浄後） - WI（パネル汚染後） / WI（パネル汚染後）を用いてパーセント変化（洗浄）を計算する。WI = 白色度インデックス。
- 6) 一般式WI（パネル洗浄後） - WI（パネル汚染後） / WI（パネル汚染後） - WI（パネル汚染後）を用いて汚染除去パーセントを計算する。
- 7) 白色度インデックス（WI）計測はASTM E313に従う（1987年改定のASTM E - 313 - 73参照）。

40

2) 以下の洗浄液を60ppmの水道水で作成:	牛乳汚染前のpH	牛乳汚染後のpH
(A) 25ppmピュラフェクト4000-L(0.050gm/2000ml)	8.67	7.69
(B) 0.05%生成物A(1.00 gm/2000ml)又は1 oz./15.6gal.	10.00	—
(C) 25ppmピュラフェクト4000-L(0.80gm/2000ml)を有する0.04%生成物B 又は1 oz./gal.	8.50	7.69
(D) 25ppmピュラフェクト4000-L(0.50gm/2000ml) 0.05%及び生成物A(1.00 gm/2000ml)	9.95	9.54
(E) 0.05%生成物A(1.00gm/2000ml)及びピュラフェクト4000-L (0.80gm/2000ml)を有する0.04%生成物B(0.80 gm/2000ml)	9.86	9.49
(F) 生成物A0.05%及び100ppmのテキサコNPE9.5 P05(0.20gm/2000ml) 及び有機塩素80ppm (1.60gm 10.01%活性XY-12/200ml)	9.74	9.71
(G) 0.04%非酵素系生成物B(0.80gm/2000ml)又は1 oz./19.5gal.	8.50	—
(H) 25ppmエスベラーゼ8.0L(0.050gm/2000ml)	8.00	—
(I) 0.04%エスベラーゼ8.0L含有生成物B又は1 oz./19.5gal.	7.83	—
(J) 25ppmエスベラーゼ8.0L (0.50gm/2000ml) 及び0.05%生成物A (1.00gm/2000ml)	9.58	—
(K) 0.05%生成物A (1.00gm/2000ml)及びエスベラーゼ8.0L含有0.04%生成物B (0.80gm/2000ml)	9.49	—

3) 1000mlの所定の洗浄液及び、必要な時に0.25% (2.5ml/1000ml)の牛乳汚れを1000mlのピーカーに入れた。洗浄液を所定の温度になるよう加熱し、汚れたパネルを一枚、ピーカーの下部に入れた。洗浄液は温度を保ちながら、磁気攪拌バー、及び磁気、加熱、攪拌プレートといった手段によって15分間攪拌された。

4) 洗浄後、パネルを蒸留水で濯いで、自然乾燥させた。

5) 洗浄は、ハンターラボ・ウルトラスキャン・スペクトロフォトメーター・モデルUS-8000を用いて行われた。

6) 器具の設定は、RSEX\UVL ON\UVF OUT\LAVであった。

7) パーセント変化は、一般式WI(パネル洗浄後) - WI(パネル汚染後) - WI(パネル汚染後) / WI(パネル汚染後) × 100.WIを用いて算出された。

この一連の表には、我々の請求内容となる実験結果の大部分が記されている。

表A

他の洗剤との協同作用無しで作用を及ぼしたり及ぼされたりするアルカリ性プロテアーゼによって、食物で汚れた表面から吸着タンパク質(膜)が除去される。この効果は、タンパク質膜汚れ除去の章で示されており、洗浄液Aは、混和(built)、強アルカリ性塩素系の市販のCIP洗剤 - プリンシパル(規定の希釈率で、50 で使用)と比較されている。また、図1から分かるように、溶液A、つまり酵素、ピュラフェクト(R)4000L自体は、65 ではタンパク質膜にはさほど効果がない。しかし、安定化系と共に用いた場合には、65 でも洗浄能力が著しく向上し(溶液Cに付いては図1を参照)、使用希釈では予想不可能な協同効果を示す。先行技術では、組成物の濃度の範囲内での酵素安定化系の安定



化効果（すなわち保存性）には言及しているが、製品使用希釈での効果についてはまったく開示または説明がない。さらに、図 1 に示された比較、すなわち、65 での溶液 A（図 1）とプリンシパル（図 1）との比較から、65 ではプリンシパルは 50 の時に比べ、タンパク質汚れに対はかなり効果があることが明らかである。そしてこれは、これらの実験の経過で発見された塩素に対する活性化閾値の見かけの（apparent）エネルギーによるものである。事実上この発見は、現在食品加工産業で使用されている標準的な強アルカリ性・塩素系の製品では低温 CIP 洗浄は全く不可能であることを示唆しているように思われる。反対に、本発明は低温 CIP 使用に完全に適応している。エスペラーゼ（R）8.0L（より耐熱性に優れたアルカリ性プロテアーゼ）を含む図 2 の溶液 H によって、この酵素が高温洗浄液ではピュラフェクト（R）4000L よりも活発に活動するのは明らかである。図 1 及び 2 で示した観察結果がこれらの実験でも繰り返されている。図 1 及び 2 から分かるように（ピュレファクト（R）溶液、エスペラーゼ（R）溶液）、二成分酵素 / ビルダー系はプリンシパルよりはるかに優れている。すなわち、2 種類の溶液を組み合わせることによって、相乗効果が生じるのである。そして、二成分性能溶液 K は、ビルダー / 界面活性剤（非酵素系）及び 80ppm の塩素（図 2）を含む溶液 F よりも優れている。酵素を含む系が牛乳の汚れの存在に影響されないことが、表 A で裏付けされている。一方、塩素含有系はかなりの影響を受けている（タンパク質膜除去が劣っていることから明らかである）。

【表 B】

テスト セット	SS パネル	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	未加工牛乳 汚れ	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
I	(21)	NaOH 500ppm	50℃	60分	—	16.28	18.29	12.35
	(22)	NaOH 1000ppm	50℃	60分	—	16.62	18.97	14.14
	(23)	NaOH 2000ppm	50℃	60分	—	16.04	19.18	19.58
	(24)	NaOH 2000ppm	50℃	60分	—	15.38	22.50	46.29
	(25)	NaOH 20000ppm	50℃	60分	—	17.10	24.67	44.27
II	(21)	(L)	50℃	30分	—	20.05	23.42	16.81
	(22)	(L)+NaOH 500ppm	50℃	30分	—	20.17	24.68	22.36
	(23)	(L)+NaOH 1000ppm	50℃	30分	—	20.36	25.22	23.87
	(24)	(L)+NaOH 10000ppm	50℃	30分	—	12.90	19.90	54.26
II	(25)	(L)+NaOH 20000ppm	50℃	30分	—	18.43	38.52	109.00
III	(16)	(M)	50℃	60分	—	17.17	20.89	21.67

10

20

テスト セット	SS パネル	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	未加工牛乳 汚れ	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
I	(21)	NaOH 500ppm	50℃	60分	—	16.28	18.29	12.35
IV	(29)	(M)+NaOCl 80ppm	50℃	15分	—	18.31	23.84	30.20
	(27)	(M)+NaOCl 80ppm	50℃	30分	—	18.30	32.34	76.72
	(28)	(M)+NaOCl 80ppm	50℃	60分	—	16.57	39.73	139.77
V	(31)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	15分	—	16.97	41.20	142.78
	(30)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	30分	—	16.10	41.40	157.14

30

テスト セット	SS パネル	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	未加工牛乳 汚れ	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
I	(21)	NaOH 500ppm	50℃	60分	—	16.28	18.29	12.35
V	(18)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	60分	—	11.43	41.94	266.93
VI	(37)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 10ppm	50℃	30分	—	24.14	41.79	73.12
	(36)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 25ppm	50℃	30分	—	23.00	41.59	80.83
	(25)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 50ppm	50℃	30分	—	18.43	38.52	109.00
VII*	(38)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	0~30分	—	22.01	41.69	89.41
	(39)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	60~90分	—	21.64	42.51	96.44
VII*	(40)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	120~150分	—	20.71	40.70	92.29
	(41)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	180~210分	—	21.66	40.68	87.81

10

テスト セット	SS パネル	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	未加工牛乳 汚れ	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
I	(21)	NaOH 500ppm	50℃	60分	—	16.28	18.29	12.35
	(42)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	240~270分	—	19.87	41.46	108.66
	(43)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	300~330分	—	17.75	39.66	123.44
VIII	(33)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	30分	1.00%	11.59	37.20	220.97

20

30

テスト セット	SS パネル	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	未加工牛乳 汚れ	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
I	(21)	NaOH 500ppm	50℃	60分	—	16.28	18.29	12.35
VII	(34)	(M)+エスベラーゼ8.0L(R) 100ppm	50℃	30分	0.10%	15.68	39.45	151.59
	(35)	(M)+NaOCl 100ppm	50℃	30分	1.00%	16.81	18.93	12.61
	(19)	(M)+NaOCl 100ppm	50℃	30分	0.10%	21.57	30.81	42.84

40

5 \* 50℃で5.5時間攪拌を続けた(M)+エスベラーゼ(R) 8.0L 100ppm溶液。0、1、2、3、4、5時間おきに、汚れたSSパネルを30分増加

(increments)で、攪拌された溶液に加えて、その後取り出す。

汚れたSSパネルの洗浄

非塩素系強アルカリ性洗剤液と塩素もしくはタンパク質分解酵素を含む弱アルカリ性洗剤液との比較

1) この洗浄評価で用いられているステンレス鋼304パネルはエコラボRB No.9419 - 3,4  
「タンパク質汚れ及びステンレス鋼パネル洗浄の工程」(96頁9行目から99頁5行目まで

50

）に従って準備／汚染された。

2) 以下の洗浄液を、60ppmの水道水で準備した。

(L) 塩素を含まないプリンシパルの4000ppm溶液。プリンシパルは、エコラボ・インク (Ecolab Inc.) 製の市販の塩素系強アルカリ製CIP洗剤である。

(M) 弱アルカリ性、非塩素系溶液で、1000ppmのトリポリリン酸ナトリウム、500ppmの炭酸水素ナトリウム、及び500ppmの炭酸ナトリウムで構成されている。

3) 1000mlの所定の洗浄液及び、必要に応じての牛乳汚れを1000mlのビーカーに入れた。洗浄液を所定の温度になるよう加熱し、汚れたパネルを一枚、ビーカーの下部に入れた。洗浄液は温度を保ちながら、磁気攪拌バー、及び磁気、加熱、攪拌プレートといった手段で15分間攪拌された。

4) 洗浄後、パネルを蒸留水で濯いで、自然乾燥させた。

5) 洗浄は、ハンターラボ・ウルトラスキャン・スペクトロフォトメーター・モデルUS-8000を用いて行われた。

6) 器具の設定は、RSEX\UVL ON/UVF OUT/LAVとした。

7) パーセント変化は、一般式WI(パネル洗浄後) - WI(パネル汚染後) - WI(パネル汚染後) / WI(パネル汚染後) × 100を用いて算出された。WI = 白色度インデックス。

表Bは、本発明をさらに詳しく説明するための幾つかの実験「セット(sets)」を含む。セットIは、腐食剤の溶液を2%にまで増やしても、タンパク質汚れ除去の効果は(セットV~VIIIの酵素系と比較して)限られる。セットII単なる非塩素系プリンシパルである。セットIIIはプリンシパルに含まれる水調整剤とセットIで用いられている同レベルの腐食剤を組み合わせた溶液のセットである。セットIIIは弱アルカリ性で炭酸塩ビルダーを有する磷酸塩含有洗剤であり、そのビルダーは酵素を用いる初めの実験で用いられていた。セットIV~VIIIはこの弱アルカリ性洗剤(溶液M)と様々なレベルのエスペラーゼ(R) 8.0Lを使用し、洗浄時間を変化させた(温度は全て50℃)実験である。セットVIIは特に重要である。というのは、これらの実験から、時間を延長してもエスペラーゼ(R) 8.0Lが活性を保っているということが示唆されているからである。このことは、洗浄液を何時間もの間何度も繰り返し使用するCIP系の再利用において必要不可欠である。

【表C】

テスト セット	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	* pH	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
I	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	30分	8.3	22.16	42.90	93.59
II	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 10ppm	50℃	30分	10.3	21.17	41.67	96.84
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 25ppm	50℃	30分	10.3	16.50	37.41	126.73
III	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	30分	8.3	16.00	40.02	150.13
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	30分	9.3	17.96	39.35	119.10
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	30分	10.3	17.54	41.37	135.86
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	30分	11.3	18.68	40.33	126.61
IV	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	5分	10.3	16.27	36.70	125.57
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	10分	10.3	16.44	39.02	137.35
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	15分	10.3	17.03	40.69	138.93
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 10ppm	50℃	30分	10.3	19.39	41.42	113.62

\* 溶液(M)の通常のpHは約10.3。他のテスト溶液pHは、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>かNaOHで調整。

## 汚れたSSパネルの洗浄

洗剤液pHまたは汚れに接触する時間の関数としての、エスペラーゼ（R）8.0Lの性能。

1) この洗浄評価で用いられているステンレス鋼304パネルはエコラボRB No.9419 - 3,4「タンパク質汚れ及びステンレス鋼パネル洗浄の工程」（96頁9行目から99頁5行目まで）に従って準備／汚染された。

2) 以下の洗浄液を、60ppmの水道水で準備した。

（M）弱アルカリ性、非塩素系溶液で、1000ppmのトリポリリン酸ナトリウム、500ppmの炭酸水素ナトリウム、及び500ppmの炭酸ナトリウムで構成されている。

3) 1000mlの所定の洗浄液及び、必要に応じての牛乳汚れを1000mlのビーカーに入れた。洗浄液を所定の温度になるよう加熱し、汚れたパネルを一枚、ビーカーの下部に入れた。洗浄液は温度を保ちながら、磁気攪拌バー、及び磁気、加熱、攪拌プレートといった手段を用いて15分間攪拌された。

4) 洗浄後、パネルを蒸留水で濯いで、自然乾燥させた。

5) 洗浄は、ハンターラボ・ウルTRASキャン・スペクトロフォトメーター・モデルUS - 8000を用いて行われた。

6) 器具の設定は、RSEX/UVL ON/UVF OUT/LAVとした。

7) パーセント変化は、一般式 $WI(\text{パネル洗浄後}) - WI(\text{パネル汚染後}) - WI(\text{パネル汚染後}) / WI(\text{パネル汚染後}) \times 100$ を用いて算出された。WI = 白色度インデックス。

セットI～IVまでを記した表Cには、溶液pHや洗浄露出（exposure）時間を変えての様々なレベルのエスペラーゼ（R）8.0Lを含む溶液Mの洗浄性能を示す。このデータは、洗剤酵素レベル、CIPプログラム汚れ接触（水洗（wash））時間、また、洗剤液における低pHの影響（酸性食品を含むひどい汚れの洗浄の際あり得る）を選択する際役立つ。

【表D】

10

20

テスト セット	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	WI (汚染後)	WI (洗浄後)	パーセント 洗浄
I	プリンシパル	50℃	5分	7.65	10.00	30.72
	プリンシパル	50℃	10分	11.54	15.55	34.75
	プリンシパル	50℃	15分	9.63	17.40	80.69
	プリンシパル	65℃	5分	10.81	21.90	102.59
	プリンシパル	65℃	10分	10.96	37.37	240.97
	プリンシパル	65℃	15分	13.91	37.95	172.83
II	ウルトラ <sup>4</sup>	50℃	5分	10.98	17.86	62.66
	ウルトラ	50℃	10分	11.63	13.35	14.79
	ウルトラ	50℃	15分	11.70	14.64	25.13
	ウルトラ	65℃	5分	11.63	12.92	11.09
	ウルトラ	65℃	10分	11.76	33.46	184.52
	ウルトラ	65℃	15分	12.08	38.29	216.97
III	(M)+エスパーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	10分	10.86	38.37	253.31

<sup>4</sup> ウルトラ(ULTRA)は、エコラボから販売されている、産業食品加工業界向けCIP洗浄剤であって、通常の使用では1oz./gal. 希釈割合有り

(活性 $K_2O$  7.4%)次亜塩素酸塩(希釈濃度でcao 100ppm)及び水の硬度をガロン当たり最高12グレインに調整するための調整塩。

汚れたSSパネルの洗浄

塩素を含む強アルカリ性の市販のCIP洗剤液と、タンパク質分解酵素を含む弱アルカリ性洗剤液との比較

1) この洗浄評価で用いられているステンレス鋼304パネルはエコラボRB No.9419 - 3,4「タンパク質汚れ及びステンレス鋼パネル洗浄の工程」(96頁9行目から99頁5行目まで)に従って準備/汚染された。

2) 以下の洗浄液を、60ppmの水道水で準備した。

塩素100ppmを含むプリンシパル4000ppm。プリンシパルは、エコラボ・インク製の市販の塩素系強アルカリ性CIP洗剤である。

塩素を約100ppm含むウルトラ4000ppm。ウルトラはエコラボ・インク製の市販の従来の塩素系・強アルカリ性CIP洗剤で、磷酸塩とケイ酸塩を含む。

(M) 弱アルカリ性、非塩素系溶液で、1000ppmのトリポリリン酸塩ナトリウム、500ppmの炭酸水素ナトリウム、及び500ppmの炭酸ナトリウムで構成されている。

3) 1000mlの所定の洗浄液及び、必要に応じて牛乳汚れを1000mlのビーカーに入れた。洗浄液を所定の温度になるよう加熱し、汚れたパネルを一枚、ビーカーの底に入れた。洗浄液は温度を保ちながら、磁気攪拌バー、及び磁気、加熱、攪拌プレートを用いて15分間攪拌された。

4) 洗浄後、パネルを蒸留水で濯いで、自然乾燥させた。

5) 洗浄は、ハンターラボ・ウルTRASキャン・スペクトロフォトメーター・モデルUS-8000を用いて行われた。

6) 器具の設定はRSEX/UVL ON/UVF OUT/LAVとした。

7) パーセント変化(洗浄)は、一般式WI(パネル洗浄後) - WI(パネル汚染後) - WI

10

20

30

40

50

(パネル汚染後) / WI (パネル汚染後) × 100を用いて算出された。WI = 白色度インデックス。

表Dには、プリンシパル<sup>5</sup>とウルトラのタンパク質膜除去性能と、エスペラーゼ(R) 8.0Lを含む溶液Mとの比較が記されており、タンパク質膜に対する酵素の洗浄効果を示す決定的な証拠となっている。この証拠自体が、塩素を用いてタンパク質膜を効果的に除去するにはエネルギーの障害があることを明白に示している。

<sup>5</sup> 食品加工業界向けエコラボより市販の洗剤で、通常1oz./gal.希釈で使用される。製品には、カセイソーダ(活性Na<sub>2</sub>O12.2%)、次亜塩素酸塩(使用希釈でca.100ppm)、及びガロンあたり最大20グレイン硬度成分となるポリアクリル酸エステル硬度調整剤が含まれる。

【表E】

テスト セット	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	塩素に晒さなかったパネル		パーセント 洗浄	低塩素に晒したパネル		パーセント 洗浄
				WI (汚染後)	WI (洗浄後)		WI (汚染後)	WI (洗浄後)	
	NaOH 2000ppm	50℃	30分	—	—	—	12.25	10.09	-17.63
	NaOH 2000ppm	50℃	30分	—	—	—	4.80	4.25	-11.46
	NaOH 2000ppm	65℃	30分	—	—	—	7.16	7.21	0.70
	NaOH 2000ppm	50℃	60分	16.04	19.18	19.58	—	—	—
	NaOH 1000ppm	50℃	60分	16.62	18.97	14.14	—	—	—
	NaOH 2000ppm+NaOCl 100ppm	50℃	30分	—	—	—	8.86	18.50	108.80
	NaOH 2000ppm+NaOCl 100ppm	65℃	30分	—	—	—	5.41	41.89	674.31
II	(M)	50℃	30分	—	—	—	5.71	15.19	166.02
	(M)	50℃	60分	17.17	20.89	21.67	—	—	—
III	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	30分	12.83	39.85	210.60	—	—	—
	(M)+エスペラーゼ(R) 8.0L 50ppm	50℃	30分	—	—	—	4.96	18.18	266.53

【表E - 続き】

テスト セット	洗浄液	洗浄温度	洗浄時間	塩素に晒さなかったパネル		パーセント 洗浄	低塩素に晒したパネル		パーセント 洗浄
				WI (汚染後)	WI (洗浄後)		WI (汚染後)	WI (洗浄後)	
IV	(N)	50℃	30分	18.50	28.65	54.65	—	—	—
	(N)	50℃	30分	—	—	—	5.34	17.60	229.59
V	(O)	50℃	30分	15.63	40.91	161.74	—	—	—
	(O)	50℃	30分	—	—	—	4.18	21.96	425.36

\* 本発明で引用されている「タンパク質汚れ及びステンレス鋼パネル洗浄の工程」では、通常塩素を含まないプリンシパルを使用している。これらのテストパネルのみ、パネル表面の

クロロ-プロテイン(chloro-protein)膜を発達させる目的で、プリンシパルに25ppmのNaOClを添加した。

汚れたSSパネルの洗浄

強アルカリ性の洗剤液(塩素を含むものと含まないもの)と、クロロ-プロテイン膜上にタンパク質分解酵素を含む弱アルカリ性洗剤液との比較

1) この洗浄評価で用いられているステンレス鋼304パネルはエコラボRB No.9419-3,4 50

「タンパク質汚れ及びステンレス鋼パネル洗浄の工程」(96頁9行目から99頁5行目まで)に従って準備/汚染された。

2) 以下の洗浄液を、60ppmの水道水で準備した。

(M) 弱アルカリ性、非塩素系溶液で、1000ppmのトリポリリン酸ナトリウム、500ppmの炭酸水素ナトリウム、及び500ppmの炭酸ナトリウムで構成されている。

(N) 溶液(M) + 200ppmのトリトン(R) CF-21。

トリトン(R) CF-21はBASFコーポレーション(BASF Corp.)製の市販のオクチルフェノールエトキシレート(octyl phenol ethoxylate)である。

(O) 溶液(M) + 200ppmのトリトン(R) CF-21 + 100ppmのエスペラーゼ(R) 8.0L。

10

3) 1000mlの所定の洗浄液及び、必要に応じて牛乳汚れを1000mlのビーカーに入れた。洗浄液を所定の温度になるよう加熱し、汚れたパネルを一枚、ビーカーの下部に入れた。洗浄液は温度を保ちながら、磁気攪拌バー、及び磁気、加熱、攪拌プレートといった手段で15分間攪拌された。

4) 洗浄後、パネルを蒸留水で濯いで、自然乾燥させた。

5) 洗浄は、ハンターラボ・ウルTRASキャン・スペクトロフォトメーター・モデルUS-8000を用いて行われた。

6) 器具の設定はRSEX/UVL ON/UVF OUT/LAVとした。

7) パーセント変化(洗浄)は、一般式 $WI(\text{パネル洗浄後}) - WI(\text{パネル汚染後}) - WI(\text{パネル汚染後}) / WI(\text{パネル汚染後}) \times 100$ を用いて算出された。WI = 白色度インデックス。

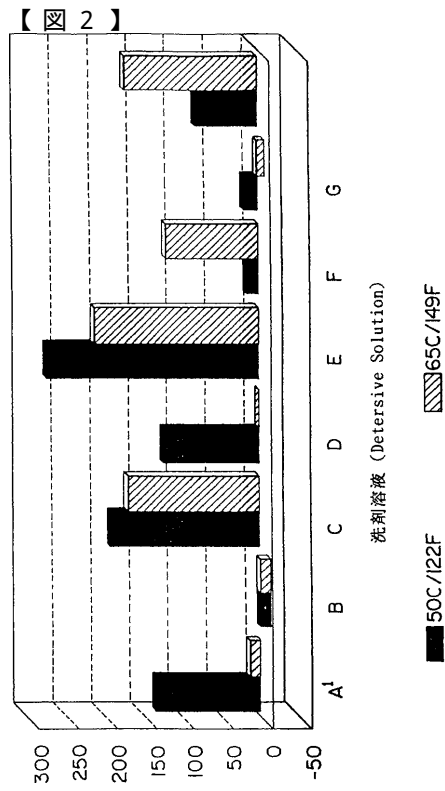
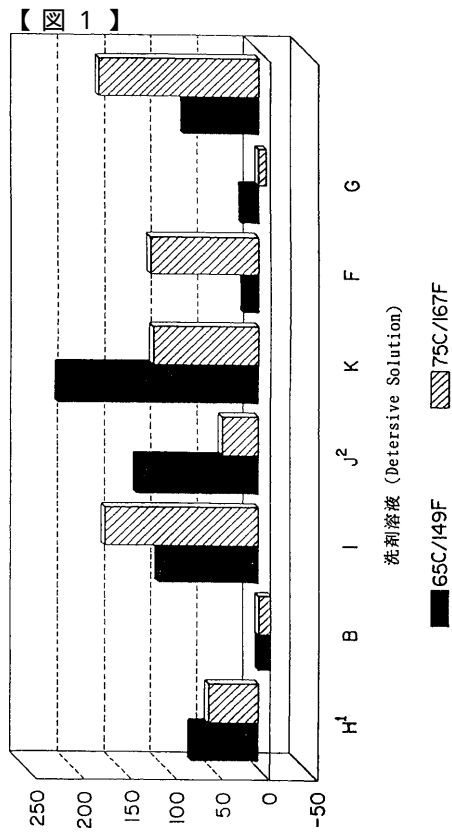
20

表Eは、「非塩素系」に晒したパネルと「低塩素系」に晒したパネルの比較を行い、酵素含有組成物と、現在食品加工産業で優勢になっている強アルカリ性塩素系洗剤との別の相違点を確立している。我々は、一般に、クロロ-プロテイン膜は一旦形成されてしまうとタンパク質膜よりも除去が困難であることを発見した。クロロ-プロテイン膜は、洗剤中に低レベルで塩素を用いることによって(または汚れがひどく、溶液中の塩素のほとんどを不活性化するような条件によって)生じる。高レベルの腐食剤を用いても、高レベルの塩素が同時に存在しなければクロロ-プロテインの除去には効果が無いことは、セットIから明らかである。酵素含有洗剤は配合物中に塩素を含んでいないが、それ故にクロロ-プロテインを形成することはなく、セットIIIとIVに示される証拠から明白なように、酵

30

素含有洗剤液は、クロロ-プロテイン膜が表面に形成された場合でもそれを除去する。この結果は、ロジスティックな観点から重要である。つまり、消費者が強アルカリ性塩素系の洗剤から本発明の酵素組成物に転換すると、クロロ-プロテイン膜は、CIP系の表面から完全に除去されるまで、表面で最初に見付かるタンパク質膜となるかもしれない。上記の明細書、実施例及びデータは本発明の組成物の製造方法及び使用方法を完全に説明している。本発明による実施態様の多くは本発明の精神から離れる事なく実施され得るので、本発明は付属の請求項に属する。





---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィック, クリスチン, ケー  
アメリカ合衆国、 5 5 1 2 2、ミネソタ州、アーガン、ロッジボール ドライブ 4 2 4 9
- (72)発明者 コーズ, ブルース, アール  
アメリカ合衆国、 5 5 1 2 3、ミネソタ州、アーガン、パーク リッジ ドライブ 4 6 3 5
- (72)発明者 ブル, サンドラ, エル  
アメリカ合衆国、 5 5 1 2 3、ミネソタ州、アーガン、ウィルダネス カーブ 1 2 5 4
- (72)発明者 リッチター, フランシス, エル  
アメリカ合衆国、 5 5 0 1 4、ミネソタ州、クライクル パインズ オーロラ レーン 2 4 1

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第 9 2 / 0 1 3 0 5 3 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C11D 3/20

C11D 1/44

C11D 1/722