(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/198993 A1

(51) 国際特許分類:
C11D 17/08 (2006.01) *C11D 3/33* (2006.01)
C11D 3/32 (2006.01) *C11D 3/386* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067761

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 19 日(19.06.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-131376 2014 年 6 月 26 日(26.06.2014) JP

(71) 出願人: ライオン株式会社(LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福井　将人(FUKUI Masato); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号　ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 黒川　貴行(KUROKAWA Takayuki); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号　ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木七実(SASAKI Nanami); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号　ライオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀　正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

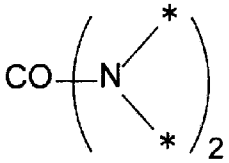
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

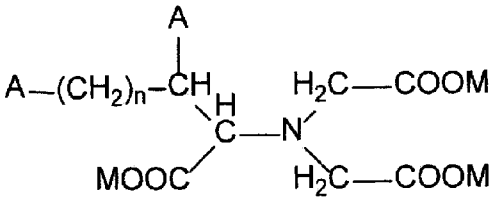
[続葉有]

(54) **Title**: LIQUID DETERGENT

(54) 発明の名称 : 液体洗浄剤



・・・（ｃ１）



・・・（ｄ１）

(57) **Abstract**: A liquid detergent containing a surfactant as a component (A), an enzyme as a component (B), a compound having a structure represented by general formula (c1) or a salt thereof (* representing bonds in the formula) as a component (C), and at least one compound selected from a compound represented by general formula (d1) (A being each independently H, OH, or COOM, M being each independently H, Na, K, NH_4, or an alkanolamine, and n being an integer of 0-5 in the formula) and a phosphonic-acid-based chelating agent as a component (D), the mass ratio of component (C)/component (D) being 0.2-200.

(57) 要約: （Ａ）成分：界面活性剤と、（Ｂ）成分：酵素と、（Ｃ）成分：下記一般式（ｃ１）で表される構造を有する化合物又はその塩（式中の＊は結合手を示す。）と、（Ｄ）成分：下記一般式（ｄ１）で表される化合物（式中、Ａは、それぞれ独立して、Ｈ、ＯＨまたはＣＯＯＭであり；Ｍは、それぞれ独立して、Ｈ、Ｎａ、Ｋ、$ＮＨ_4$またはアルカノールアミンであり；ｎは０～５の整数である。）およびホスホン酸系キレート剤から選ばれる少なくとも１つの化合物と、を含有し、（Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．２～２００である液体洗浄剤。

WO 2015/198993 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 液体洗浄剤

技術分野

[0001] 本発明は、液体洗浄剤に関する。

本願は、２０１４年６月２６日に、日本に出願された特願２０１４－１３１３７６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、液体洗浄剤の有する利便性（溶け残りがない、衣料に直接塗布できる等）から、液体洗浄剤の需要が高まっている。

液体洗浄剤の洗浄力、特にタンパク汚れに対する洗浄力を高めるためには、プロテアーゼ等の酵素を配合することが有効である。しかし、液体洗浄剤では、酵素活性が経時的に低下しやすいため、その安定化が重要な課題となっている。

このような課題に対し、例えば特許文献１には、ノニオン界面活性剤と、アミノカルボン酸またはその塩、およびホスホン酸またはその塩から選ばれる少なくとも１種の成分と、α－ヒドロキシ－モノカルボン酸またはその塩と、酵素とを含有し、酵素安定性に優れる液体洗浄剤が開示されている。特許文献２には、グアニジン塩酸塩等の有機化合物と、酵素と、界面活性剤とを含有し、酵素活性の持続性に優れる液体洗剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１２／１４４６０１号

特許文献2：特開２０１１－９４１２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記技術では、液体洗浄剤に配合された酵素の安定化は図れるものの、酵素が寄与する洗浄性能（例えばプロテアーゼの場合、タンパ

ク汚れに対する洗浄性能）を充分に発揮させ、これによりさらに洗浄力を向上させるという点からは、いまだ改良の余地がある。

また、液体洗浄剤の提供に際しては、酵素等の配合物の析出や沈殿が生じない外観安定性が求められる。

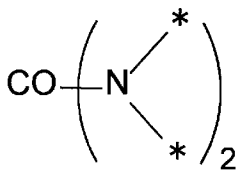
[0005] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、酵素の安定化を図りつつ、洗浄力をさらに向上させ、且つ、外観安定性にも優れる液体洗浄剤の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の液体洗浄剤が、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、（Ａ）成分：界面活性剤と、（Ｂ）成分：酵素と、（Ｃ）成分：下記一般式（ｃ１）で表される部分構造を有する化合物またはその塩と、（Ｄ）成分：下記一般式（ｄ１）で表される化合物およびホスホン酸系キレート剤から選ばれる少なくとも１つの化合物と、を含有し、（Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．２～２００である液体洗浄剤である。

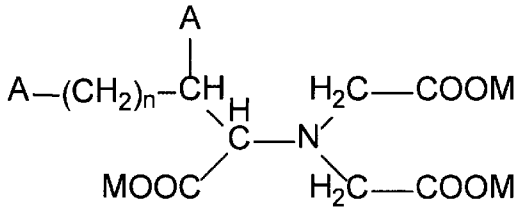
[0007] [化1]



・・・（ｃ１）

［式中の＊は結合手を示す。］

[0008] [化2]



・・・（ｄ１）

［式中、Ａは、それぞれ独立して、Ｈ、ＯＨまたはＣＯＯＭであり；Ｍは、

それぞれ独立して、Ｈ、Ｎａ、Ｋ、NH_4またはアルカノールアミンであり；ｎは０～５の整数である。］

発明の効果

[0009] 本発明によれば、酵素の安定化が図られ、洗浄力がさらに向上し、且つ、外観安定性にも優れる液体洗浄剤を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の液体洗浄剤は、以下の（Ａ）～（Ｄ）成分を含有する。

[0011] ＜（Ａ）成分＞

（Ａ）成分は、界面活性剤であり、液体洗浄剤に洗浄力を付与するために用いられる。

（Ａ）成分としては、衣料用等の液体洗浄剤に通常用いられている界面活性剤を用いることができ、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

[0012] （ノニオン界面活性剤）

ノニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば高級アルコール、アルキルフェノール、高級脂肪酸または高級アミン等にアルキレンオキシドを付加したポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、脂肪酸アルカノールアミン、脂肪酸アルカノールアミド、多価アルコール脂肪酸エステルまたはそのアルキレンオキシド付加体、多価アルコール脂肪酸エーテル、アルキル（またはアルケニル）アミンオキシド、硬化ヒマシ油のアルキレンオキシド付加体、糖脂肪酸エステル、Ｎ－アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミド、アルキルグリコシド等が挙げられる。これらは、いずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0013] 上記のなかでも、粘度および外観安定性の点で、ポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤が好ましい。

ポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤としては、例えば、下記一般式（Ｉ）で表される化合物（以下、化合物（Ｉ）ということがある。）が挙

げられる。

$$R^1-X-(EO)_s(PO)_t-R^2 \quad \cdots (I)$$

［式中、R^1は炭素数８～２２の炭化水素基であり；－Ｘ－は２価の連結基であり；R^2は水素原子、炭素数１～６のアルキル基または炭素数２～６のアルケニル基であり；ＥＯはオキシエチレン基であり；ｓはＥＯの平均繰り返し数（即ち、エチレンオキシドの平均付加モル数）を表し、３～２０の数であり；ＰＯはオキシプロピレン基であり；ｔはＰＯの平均繰り返し数（即ち、プロピレンオキシドの平均付加モル数）を表し、０～６の数であり；－$(EO)_s(PO)_t$－は、ｔが１以上である場合、ブロック状であってもランダム状であってもよい。］

[0014] 式（Ｉ）中、R^1の炭素数は、８～２２であり、１０～１８が好ましい。R^1は、直鎖でも分岐鎖でもよく、また、不飽和結合を有していても有していなくてもよい。

－Ｘ－の２価の連結基としては、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－等が挙げられる。

R^2におけるアルキル基の炭素数は、１～６であり、１～３が好ましい。R^2におけるアルケニル基の炭素数は、２～６であり、２または３が好ましい。

[0015] －Ｘ－が－Ｏ－、－ＣＯＯ－または－ＣＯＮＨ－である化合物（Ｉ）は、R^2が水素原子である場合、１級または２級の高級アルコール（R^1-OH）、高級脂肪酸（R^1-COOH）または高級脂肪酸アミド（R^1-CONH_2）［以下、これらをまとめて「高級アルコール等」と記載することがある］に、エチレンオキシド、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとを付加して得ることができる。

また、R^2がアルキル基またはアルケニル基である場合は、R^1-OR^2、R^1-COOR^2、または$R^1-CONHR^2$に、エチレンオキシド、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとを付加して得ることができる。

[0016] ｓはＥＯの平均繰り返し数を示し、洗浄性や液体洗浄剤の安定性等の点から、３～２０であり、５～１８が好ましい。なお、ｓは整数であってもよく

、小数を含んでもよい。

ｔはＰＯの平均繰り返し数を示し、０～６であり、０～３が好ましい。なお、ｔは整数であってもよく、小数を含んでもよい。

なお、本明細書における「平均繰り返し数」とは、使用するアルコール１モルに対して付加されるエチレンオキシド又はプロピレンオキシドのモル数から算出することができる。

ｔが１以上の場合、つまり化合物（Ｉ）が、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの両方が付加された付加体である場合、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの付加方法は、特に限定されず、例えばランダム付加でも、ブロック付加でもよい。ブロック付加方法としては、例えば、エチレンオキシドを付加した後、プロピレンオキシドを付加する方法；プロピレンオキシドを付加した後、エチレンオキシドを付加する方法；エチレンオキシドを付加した後、プロピレンオキシドを付加し、さらにエチレンオキシドを付加する方法等が挙げられる。すなわち、－（ＥＯ）$_s$（ＰＯ）$_t$－は、ｔが１以上である場合、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

[0017] エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの付加モル数分布は特に限定されず、アルカリ触媒を用いて、高級アルコール等にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加させた、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの付加モル数分布が比較的広い分布となるものや、特公平６－１５０３８号公報に記載の金属イオンを添加した酸化マグネシウム等のアルコキシル化触媒を用いて、高級アルコール等にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加させた、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの付加モル数分布が比較的狭い分布となるものを使用できる。

[0018] 化合物（Ｉ）としては、特に、－Ｘ－が－Ｏ－である化合物（以下、アルコール型ノニオン界面活性剤と記載することがある）、または－Ｘ－が－ＣＯＯ－でありＲ^{2}が炭素数１～６のアルキル基または炭素数２～６のアルケニル基である化合物（以下、脂肪酸エステル型ノニオン界面活性剤と記載することがある）が好ましい。

式（Ｉ）中の－Ｘ－が－Ｏ－である場合、Ｒ[1]の炭素数は１０～２２が好ましく、１０～２０がより好ましく、１０～１８が特に好ましい。Ｒ[2]は、水素原子であることが好ましい。

式（Ｉ）中の－Ｘ－が－ＣＯＯ－である場合、Ｒ[1]の炭素数は９～２１が好ましく、１１～２１がより好ましい。Ｒ[2]は炭素数１～６のアルキル基または炭素数２～６のアルケニル基が好ましく、炭素数１～３のアルキル基がより好ましい。

[0019] －Ｘ－が－Ｏ－または－ＣＯＯ－である化合物の具体例としては、三菱化学社製の商品名Ｄｉａｄｏｌ（Ｃ１３、Ｃは炭素数を示し以下同様である）、Ｓｈｅｌｌ社製の商品名Ｎｅｏｄｏｌ（Ｃ１２／Ｃ１３）、Ｓａｓｏｌ社製の商品名Ｓａｆｏｌ２３（Ｃ１２／Ｃ１３）等のアルコールに対して、１２モル相当または１５モル相当のエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤；Ｐ＆Ｇ社製の商品名ＣＯ－１２１４やＣＯ－１２７０等の天然アルコールに対して、１２モル相当または１５モル相当のエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤；ブテンを３量化して得られるＣ１２アルケンをオキソ法に供して得られるＣ１３アルコールに対して、７モル相当のエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤（ＢＡＳＦ社製、商品名Ｌｕｔｅｎｓｏｌ　ＴＯ７）；ペンタノールをガーベット反応に供して得られるＣ１０アルコールに対して、７モル相当のエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤（ＢＡＳＦ社製、商品名Ｌｕｔｅｎｓｏｌ　ＸＬ７０）；ペンタノールをガーベット反応に供して得られるＣ１０アルコールに対して、６モル相当のエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤（ＢＡＳＦ社製、商品名Ｌｕｔｅｎｓｏｌ　ＸＡ６０）；炭素数１２～１４の第２級アルコールに対して、９モル相当または１５モル相当のエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤（日本触媒社製、商品名ソフタノール９０やソフタノール１５０）；ヤシ脂肪酸メチル（ラウリン酸／ミリスチン酸＝８／２）に対して、アルコキシル化触媒を用いて、１５モル相当のエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンヤシ脂肪酸メチルエステル

ＥＯ１５モル）等が挙げられる。

[0020] 化合物（Ｉ）としては、上記の中でも、－Ｘ－が－ＣＯＯ－であり、R^2が炭素数１～６のアルキル基であり、ｔが０である化合物、すなわちポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステルが好ましく、R^2がメチル基であるポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステル（以下、「ＭＥＥ」と記載することがある）が特に好ましい。

[0021] これらのノニオン界面活性剤は、いずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

ノニオン界面活性剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１質量％以上が好ましく、０．１～７０質量％がより好ましく、５～６５質量％がさらに好ましく、１０～６０質量％がよりさらに好ましく、１５～５５質量％が特に好ましく、３０～５０質量％が最も好ましい。ノニオン界面活性剤の含有量が、上記下限値以上であれば、洗浄力が向上し、本発明の効果が得られやすくなる。また、ノニオン界面活性剤の含有量が、上記上限値以下であれば、低温（例えば、－５℃以下）での液体洗浄剤の粘度の増大が抑制される。

[0022] （アニオン界面活性剤）

アニオン界面活性剤としては、公知のアニオン界面活性剤を用いることができ、市場において容易に入手できる。

アニオン界面活性剤としては、例えば直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩；α－オレフィンスルホン酸塩；直鎖または分岐鎖のアルキル硫酸エステル塩；アルキルエーテル硫酸エステル塩またはアルケニルエーテル硫酸エステル塩；アルキル基を有するアルカンスルホン酸塩；α－スルホ脂肪酸エステル塩等が挙げられる。

これらの塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩等が挙げられる。

[0023] 上記のうち、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩としては、直

鎖アルキル基の炭素数が８～１６の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩が好ましく、炭素数１０～１４の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩が特に好ましい。

α－オレフィンスルホン酸塩としては、炭素数１０～２０のα－オレフィンスルホン酸塩が好ましい。

アルキル硫酸エステル塩としては、炭素数１０～２０のアルキル硫酸エステル塩が好ましい。

アルキルエーテル硫酸エステル塩またはアルケニルエーテル硫酸エステル塩としては、炭素数１０～２０の直鎖または分岐鎖の、アルキル基もしくはアルケニル基を有し、平均１～１０モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩またはポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸エステル塩が好ましい。

アルカンスルホン酸塩としては、炭素数１０～２０、好ましくは１４～１７のアルキル基を有する２級アルカンスルホン酸塩が特に好ましい。

α－スルホ脂肪酸エステル塩としては、炭素数１０～２０のα－スルホ脂肪酸エステル塩が好ましい。

これらの中でも、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルカンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、およびα－オレフィンスルホン酸塩からなる群から選択される少なくとも１つが特に好ましく、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩が最も好ましい。

[0024] その他のアニオン界面活性剤として、例えば炭素数８～２２の脂肪酸塩、炭素数８～２２のアルキルエーテルカルボン酸塩、炭素数８～２２のポリオキシアルキレンエーテルカルボン酸塩、炭素数８～２２のアルキル（またはアルケニル）アミドエーテルカルボン酸塩、炭素数８～２２のアシルアミノカルボン酸塩等のカルボン酸型アニオン界面活性剤；炭素数８～２２のアルキルリン酸エステル塩、炭素数８～２２のポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩、炭素数８～２２のポリオキシアルキレンアルキルフェニル

リン酸エステル塩、炭素数８～２２のグリセリン脂肪酸エステルモノリン酸エステル塩等のリン酸エステル型アニオン界面活性剤等が挙げられる。

これらの塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩等が挙げられる。

[0025] アニオン界面活性剤は、いずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

アニオン界面活性剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１質量％以上が好ましく、０．１～３５質量％がより好ましく、１～２５質量％がさらに好ましく、２～２０質量％が特に好ましく、５～１０質量％が最も好ましい。また、アニオン界面活性剤の含有量の別の側面としては、液体洗浄剤の総質量に対して、４～３５質量％であってもよく、４～２０質量％であってもよい。アニオン界面活性剤の含有量が、上記下限値以上であれば、洗浄力をより向上することができる。また、アニオン界面活性剤の含有量が、上記上限値以下であれば、アニオン界面活性剤による酵素タンパクの変性を抑制でき、本発明の効果が得られやすくなる。

[0026] （カチオン界面活性剤）

カチオン界面活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩等が挙げられる。

[0027] （両性界面活性剤）

両性界面活性剤としては、例えばアルキルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、イミダゾリン型、アルキルアミノスルホン酸型、アルキルアミノカルボン酸型、アルキルアミドカルボン酸型、アミドアミノ酸型、リン酸型の両性界面活性剤等が挙げられる。

[0028] 本発明の液体洗浄剤において、（Ａ）成分の界面活性剤は、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

（Ａ）成分の界面活性剤の含有量としては、液体洗浄剤の総質量に対して、

３０～６０質量％が好ましい。

[0029] （Ａ）成分としては、ノニオン界面活性剤を用いることが好ましく、ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤とを併用することがより好ましい。

ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤とを併用する際の両者の質量比は特に限定されないが、ノニオン界面活性剤に対するアニオン界面活性剤の質量比（アニオン界面活性剤の含有質量／ノニオン界面活性剤の含有質量）が、０．００１５～４が好ましく、０．０１～１．５がより好ましく、０．０５～１．０がさらに好ましく、０．１～０．５が特に好ましい。ノニオン界面活性剤に対するアニオン界面活性剤の質量比が上記範囲内であると、本願発明の効果（即ち、酵素安定性、洗浄性、外観安定性）が得られやすく、また、酵素の安定性を良好に保つことができるため、配合直後および長期保存後の洗浄力の乖離を小さくしやすい。また、ノニオン界面活性剤に対するアニオン界面活性剤の質量比が上記上限値を超えると、アニオン界面活性剤によるタンパク変性力が強くなり、酵素の失活を誘引する可能性がある。一方、ノニオン界面活性剤に対するアニオン界面活性剤の質量比が上記下限値未満であると、充分な洗浄力が得られなくなるおそれがある。即ち、ノニオン界面活性剤に対するアニオン界面活性剤の質量比が上記上限値以下であると、アニオン界面活性剤によるタンパク変性力が強くなりすぎず、酵素の失活の誘引を防ぐことができる。一方、ノニオン界面活性剤に対するアニオン界面活性剤の質量比が上記下限値以上であると、充分な洗浄力が得られやすくなる。

[0030] ＜（Ｂ）成分＞

（Ｂ）成分としては、従来、衣料用洗剤用途等に用いられている酵素が利用でき、例えばプロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ等が挙げられる。

[0031] 酵素は、通常、酵素を含有する製剤（酵素製剤）として市販されている。

プロテアーゼを含有する製剤としては、ノボザイムズ社から入手できる商品名Ｓａｖｉｎａｓｅ １６Ｌ、Ｓａｖｉｎａｓｅ Ｕｌｔｒａ １６Ｌ、

Ｓａｖｉｎａｓｅ Ｕｌｔｒａ １６ＸＬ、Ｅｖｅｒｌａｓｅ １６Ｌ、Ｅｖｅｒｌａｓｅ １６Ｌ ＴｙｐｅＥＸ、Ｅｖｅｒｌａｓｅ Ｕｌｔｒａ １６Ｌ、Ｅｓｐｅｒａｓｅ ８Ｌ、Ａｌｃａｌａｓｅ ２．５Ｌ、Ａｌｃａｌａｓｅ Ｕｌｔｒａ ２．５Ｌ、Ｌｉｑｕａｎａｓｅ ２．５Ｌ、Ｌｉｑｕａｎａｓｅ Ｕｌｔｒａ ２．５Ｌ、Ｌｉｑｕａｎａｓｅ Ｕｌｔｒａ ２．５ＸＬ、Ｃｏｒｏｎａｓｅ ４８Ｌ；ジェネンコア社から入手できる商品名Ｐｕｒａｆｅｃｔ Ｌ、Ｐｕｒａｆｅｃｔ ＯＸ、Ｐｒｏｐｅｒａｓｅ Ｌ等が挙げられる。

アミラーゼを含有する製剤としては、ノボザイムズ社から入手できる商品名Ｔｅｒｍａｍｙｌ ３００Ｌ、Ｔｅｒｍａｍｙｌ Ｕｌｔｒａ ３００Ｌ、Ｄｕｒａｍｙｌ ３００Ｌ、Ｓｔａｉｎｚｙｍｅ １２Ｌ、Ｓｔａｉｎｚｙｍｅ Ｐｌｕｓ １２Ｌ；ジェネンコア社から入手できる商品名Ｍａｘａｍｙｌ；天野製薬社から入手できる商品名プルラナーゼアマノ；生化学工業社から入手できる商品名ＤＢ－２５０等が挙げられる。

リパーゼを含有する製剤としては、ノボザイムズ社から入手できる商品名Ｌｉｐｅｘ １００Ｌ、Ｌｉｐｏｌａｓｅ １００Ｌ等が挙げられる。

セルラーゼを含有する製剤としては、ノボザイムズ社から入手できる商品名Ｅｎｄｏｌａｓｅ ５０００Ｌ、Ｃｅｌｌｕｚｙｍｅ ０．４Ｌ、Ｃａｒｚｙｍｅ ４５００Ｌ等が挙げられる。

マンナナーゼを含有する製剤としては、ノボザイムズ社から入手できる商品名Ｍａｎｎａｗａｙ ４Ｌ等が挙げられる。

[0032] 本発明においては、（Ｂ）成分が、少なくともプロテアーゼを含むことが好ましい。

プロテアーゼを含有する製剤としては、上記の中でも、商品名Ｓａｖｉｎａｓｅ １６Ｌ、Ｓａｖｉｎａｓｅ Ｕｌｔｒａ １６Ｌ、Ｓａｖｉｎａｓｅ Ｕｌｔｒａ １６ＸＬ、Ｅｖｅｒｌａｓｅ １６Ｌ、Ｅｖｅｒｌａｓｅ Ｕｌｔｒａ １６Ｌ、Ａｌｃａｌａｓｅ ２．５Ｌ、Ａｌｃａｌａｓｅ Ｕｌｔｒａ ２．５Ｌ、Ｌｉｑｕａｎａｓｅ ２．５Ｌ、Ｌｉｑｕａｎａｓ

ｅ Ｕｌｔｒａ ２．５Ｌ、Ｌｉｑｕａｎａｓｅ Ｕｌｔｒａ ２．５ＸＬ、およびＣｏｒｏｎａｓｅ ４８Ｌからなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、Ｅｖｅｒｌａｓｅ １６Ｌ、Ｓａｖｉｎａｓｅ １６Ｌ、Ａｌｃａｌａｓｅ ２．５Ｌ、およびＣｏｒｏｎａｓｅ ４８Ｌからなる群から選択される少なくとも１種が特に好ましい。

[0033] （Ｂ）成分は、いずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

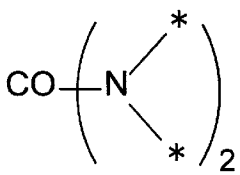
洗浄性能向上の点から、（Ｂ）成分の含有量は、酵素製剤として、液体洗浄剤の総質量に対して０．０１質量％以上が好ましく、０．０３質量％以上がより好ましい。また、酵素析出および性能飽和という点から、液体洗浄剤の総質量に対して２質量％以下が好ましく、１質量％以下がより好ましく、０．８質量％以下がさらに好ましい。即ち、（Ｂ）成分の含有量は、酵素製剤として、液体洗浄剤の総質量に対して、０．０１質量％以上、５質量％以下が好ましく、０．０３質量％以上、４質量％以下がより好ましく、０．０３質量％以上、３質量％以下がさらに好ましく、０．０５質量％以上、１質量％以下が特に好ましい。

また、（Ｂ）成分の含有量の別の側面としては、酵素製剤として、液体洗浄剤の総質量に対して、０．０５質量％以上、２．０質量％以下であってもよい

[0034] ＜（Ｃ）成分＞

（Ｃ）成分としては、下記一般式（ｃ１）で表される部分構造を有する化合物またはその塩を用いることができる。一般式（ｃ１）中の＊は結合手を表す。

[0035] [化3]



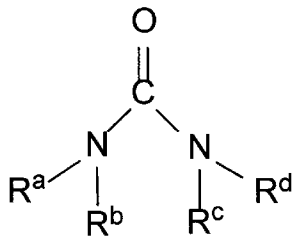
・・・（ｃ１）

[0036] （Ｃ）成分として、具体的には、尿素［ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$］、尿素複塩、これ以外の尿素の誘導体等が挙げられる。

尿素複塩としては、ＨＮＯ$_3$・ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$、Ｈ$_3$ＰＯ$_4$・ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$、Ｈ$_2$Ｃ$_2$Ｏ$_4$・２ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$、Ｃａ（ＮＯ$_3$）$_2$・４ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$、ＣａＳＯ$_4$・４ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$、Ｍｇ（ＮＯ$_3$）$_2$・ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$・２Ｈ$_2$Ｏ、ＣａＳＯ$_4$・（５～６）４ＣＯ（ＮＨ$_2$）$_2$・２Ｈ$_2$Ｏ等を用いることができる。

[0037] 尿素誘導体としては、好ましくは一般式（ｃ１－１）で表される化合物が挙げられる。

[0038] [化4]



・・・（ｃ１－１）

[0039] 前記式（ｃ１－１）中、Ｒ^{a}は、メチル基、エチル基、または炭素数１～２のヒドロキシアルキル基である。Ｒ^b、Ｒ^{c}およびＲ^{d}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはエチル基である。

前記式（ｃ１－１）で表される化合物としては、１，３－ジメチル尿素、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）尿素等が挙げられる。

[0040] （Ｃ）成分は、いずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

液体洗浄剤中の（Ｃ）成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～２０質量％が好ましく、０．５～１５質量％がより好ましく、１～１０質量％がさらに好ましい。また、液体洗浄剤中の（Ｃ）成分の含有量の別の側面としては、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～１０質量％であってもよい。（Ｃ）成分の含有量が、液体洗浄剤の総質量に対して０．１質量％以上であると、洗浄力をより向上することができる。一方、（Ｃ）成分の

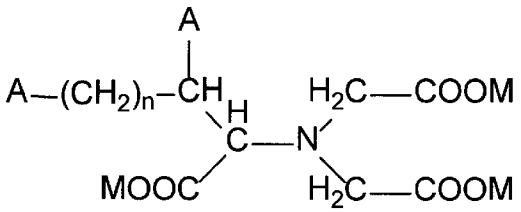
含有量が２０質量％を超えると、製剤化した時に沈殿を生じるおそれがあり、液体洗浄剤の外観安定性が損なわれる可能性がある。また、液体洗浄剤の保存後に分解物としてアンモニアが発生しやすくなり、液体洗浄剤製品としてにおいが問題となることがある。即ち、（Ｃ）成分の含有量が２０質量％以下であると、製剤化した時に沈殿を生じにくく、液体洗浄剤の外観安定性が損なわれにくい。また、液体洗浄剤の保存後に分解物としてアンモニアが発生しにくくなり、液体洗浄剤製品としてにおいが問題となりにくい。

[0041] ＜（Ｄ）成分＞

（Ｄ）成分は、一般式（ｄ１）で表される化合物およびホスホン酸系キレート剤から選択される少なくとも１つの化合物である。（Ｄ）成分を含有することで、（Ｂ）成分の安定性を損なうことなく、（Ｂ）成分の性能を向上させることができ、（Ｂ）成分が寄与する洗浄性能（例えばプロテアーゼの場合、タンパク汚れに対する洗浄性能）が向上する。

特に、（Ｄ）成分を、上記の（Ｃ）成分と併用することにより、（Ｂ）成分の性能をより向上することができる。

[0042] [化5]



・・・（ｄ１）

［式中、Ａは、それぞれ独立してＨ、ＯＨまたはＣＯＯＭであり；Ｍは、それぞれ独立してＨ、Ｎａ、Ｋ、NH_4またはアルカノールアミンであり；ｎは０～５の整数である。］

[0043] 上記一般式（ｄ１）中、Ｍがアルカノールアミンの場合、一般式（ｄ１）で表される化合物は、アルカノールアミン塩となり、この場合のＭは、アルカノールアンモニウムである。前記アルカノールアミン塩としては、モノエタノールアミン塩（この場合のＭは、モノエタノールアンモニウム）、ジエタノールアミン塩（この場合のＭは、ジエタノールアンモニウム）、トリエ

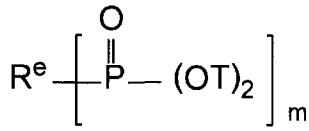
タノールアミン塩（この場合のＭは、トリエタノールアンモニウム）等が挙げられる。

[0044] 一般式（ｄ１）で表される化合物としては、カルボキシ基を複数含むポリカルボン酸が好ましい。一分子中のカルボキシ基の数は、２～５が好ましく、２または３がより好ましい。

一般式（ｄ１）で表される化合物としては、メチルグリシン二酢酸三ナトリウム（以下、「ＭＧＤＡ」と記載することがある。）等のメチルグリシン二酢酸またはその塩；、エチルグリシン二酢酸三ナトリウム等のエチルグリシン二酢酸またはその塩；アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸またはその塩；グルタミン酸二酢酸またはその塩等が挙げられる。これらの中でも、メチルグリシン二酢酸もしくはその塩、またはエチルグリシン二酢酸もしくはその塩が好ましく、ＭＧＤＡが特に好ましい。

[0045] ホスホン酸系キレート剤は、分子中にホスホン酸基を有するキレート剤であり、例えば下記一般式（ｄ２）で表される化合物を用いることができる。

[0046] [化6]



・・・（ｄ２）

［式中、Ｒ^{e}は、置換基を有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、さらに炭化水素基の炭素原子の一部が、Ｎで置換されていてもよく；Ｔは、Ｈ、Ｎａ、Ｋ、NH_4またはアルカノールアミンであり；ｍは、１～１０の整数である。］

[0047] 上記一般式（ｄ２）中のＲ^{e}における置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ホスホン酸基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられる。また、Ｒ^{e}の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が挙げられる。前記脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基が挙げられ、これらの基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、不飽和結合を有していても有していなくてもよい。さらに、前記脂肪族炭化水素基の炭素原子の一部が、Ｎで置換されていても

よい。具体的には、エチル基、直鎖または分岐鎖状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、これらのアルキル基の炭素原子の一部がＮで置換された基等が挙げられる。

[0048] 上記一般式（ｄ２）中のＴにおけるアルカノールアミンは、上記一般式（ｄ１）中のＭにおけるアルカノールアミンと同じものが挙げられる。

[0049] 上記一般式（ｄ２）で表される化合物として、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸《$CH_3C(OH)[PO(OH)_2]_2$》（以下、「ＨＥＤＰ」と記載することがある。）等のヒドロキシホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）《$N[CH_2PO(OH)_2]_3$》、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）《$N_2(CH_2)_2[CH_2PO(OH)_2]_4$》、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）《$N_3(CH_2)_4[CH_2PO(OH)_2]_5$》、２－ホスホノ－１，２，４－ブタントリカルボン酸《$PO(OH)_2CH_2CCH_2CH_2(COOH)_3$》、またはこれらの塩等が挙げられる。塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；アンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩等が挙げられる。

上記の中でも、ヒドロキシホスホン酸またはその塩が好ましく、ＨＥＤＰが特に好ましい。

[0050] （Ｄ）成分として、一般式（ｄ１）で表される化合物を用いることが好ましく、中でも、ＭＧＤＡを用いることがより好ましい。

また、（Ｄ）成分は、いずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

（Ｄ）成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～５質量％が好ましく、０．１５～２質量％がより好ましく、０．２～１．５質量％がさらに好ましい。また、別の側面として、（Ｄ）成分の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～２．５質量％であってもよい。

（Ｄ）成分の含有量が、上記範囲内であると、酵素の活性を充分に上げるこ

とができ、また、液体洗浄剤の外観安定性を高めることができる。

また、（Ｄ）成分の含有量が０．１質量％未満であると、酵素の性能向上効果が不充分となる場合がある。一方、５質量％を超えると、製剤化した時に沈殿を生じるおそれがある。即ち、（Ｄ）成分の含有量が０．１質量％以上であると、充分な酵素の性能向上効果が得られやすくなり、５質量％以下であると、製剤化した時に沈殿を生じにくい。

（Ｄ）成分により、酵素の活性が向上する理由は、詳細は明らかでないが、洗浄中に酵素の活性中心に（Ｄ）成分が作用し、酵素の触媒作用を向上させるためと考えられる。

[0051] （Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比［（Ｄ）成分の含有量に対する、（Ｃ）成分の含有量の質量割合、以下「Ｃ／Ｄ比」と記載することがある］は、０．２～２００であり、１～１００が好ましく、２～５０がより好ましく、５～４０がさらに好ましい。Ｃ／Ｄ比が上記下限値以上であれば、洗浄力をより向上することができる。また、Ｃ／Ｄ比が上記上限値以下であれば、洗浄力をより向上することができ、良好な外観安定性が得られやすくなる。一方、Ｃ／Ｄ比が０．２未満または２００を超えると、製剤化した時に沈殿を生じ、液体洗浄剤の外観安定性が損なわれるおそれがある。

[0052] （Ｂ）成分／（Ｃ）成分で表される質量比［（Ｃ）成分の含有量に対する、（Ｂ）成分の含有量の質量割合、以下「Ｂ／Ｃ比」と記載することがある］は、０．０１～１０が好ましく、０．０２～４がさらに好ましく、０．０３～０．３が特に好ましい。Ｂ／Ｃ比が０．０１未満または１０を超えると、製剤化したときの外観安定性が損なわれるおそれがあり、また、充分な洗浄力が得られなくなるおそれがある。即ち、Ｂ／Ｃ比が０．０１以上または１０以下であると、製剤化したときの外観安定性が得られやすく、また、充分な洗浄力が得られやすくなる。

また（Ｂ）成分／（Ｃ）成分で表される質量比の別の側面としては、０．００５～１１であってもよい。

[0053] （Ｂ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比［（Ｄ）成分の含有量に対する

、（Ｂ）成分の含有量の質量割合、以下「Ｂ／Ｄ比」と記載することがある］は、０．０１～１０が好ましく、０．０３～５がさらに好ましく、０．０５～１が特に好ましい。また、（Ｂ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比の別の側面としては、０．１６～１１であってもよい。Ｂ／Ｄ比が、０．０１以上、または１０以下であると、製剤化したときの外観安定性が得られやすくなり、充分な洗浄力が得られやすくなる。

なお、上記Ｂ／Ｃ比およびＢ／Ｄ比における（Ｂ）成分の含有質量は、酵素製剤としての含有質量に基づくものである。

[0054] ＜溶媒＞

本発明の液体洗浄剤は、調製のしやすさ、使用する際の水への溶解性等の観点から、溶媒として水を含有することが好ましい。水としては、例えば精製水、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等を用いることができる。

液体洗浄剤中の水の含有量は、（Ａ）～（Ｄ）成分およびその他の任意成分の配合量に応じて適宜に設定できるが、通常、液体洗浄剤の総質量に対して、１０～９０質量％であり、２０～８０質量％が好ましい。

[0055] ＜その他の成分＞

本発明の液体洗浄剤は、所望により、本発明の効果を損なわない範囲で、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分および（Ｄ）成分以外の他の成分（任意成分と記載することもある）を含有してもよい。前記他の成分としては、液体洗浄剤に通常用いられる成分を配合することができ、例えば以下に示す成分が挙げられる。

[0056] 水混和性有機溶媒として、エタノール等の炭素数２～４のアルコール類；プロピレングリコール等のグリコール類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、平均分子量約２００～１０００のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のポリグリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のアルキルエーテル類等を含有してもよい。

水混和性有機溶剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～１

５質量％が好ましい。

なお、ここで、上記「水混和性有機溶媒」とは、２５℃のイオン交換水１Ｌに５０ｇ以上溶解する有機溶媒をいう。

[0057] 減粘剤および可溶化剤として、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸またはその塩、置換もしくは非置換ナフタレンスルホン酸またはその塩等を含有してもよい。

減粘剤および可溶化剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．０１～１５質量％が好ましい。

[0058] アルカリ剤として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を含有してもよい。アルカリ剤は、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

アルカリ剤の配合量としては、液体洗浄剤の総質量に対して、０．５～５質量％が好ましい。

[0059] （Ｄ）成分以外の金属イオン捕捉剤（キレート剤）として、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、ジグリコール酸、酒石酸、クエン酸等を含有してもよい。

（Ｄ）成分以外の金属イオン捕捉剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．０１～２０質量％が好ましい。

[0060] 酸化防止剤として、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール等のモノフェノール系酸化防止剤；２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）等のビスフェノール系酸化防止剤；ｄｌ－α－トコフェロール等の高分子型フェノール系酸化防止剤を含有してもよい。

酸化防止剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．０１～２質量％が好ましい。

[0061] 防腐剤として、例えばローム・アンド・ハース社製の商品名ケーソンＣＧ等を、液体洗浄剤の総質量に対して、０．００１～１質量％で含有してもよい。

また、保存安定性向上を目的として安息香酸やその塩（防腐剤としての効果もある）を含有してもよい。安息香酸またはその塩の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～５質量％が好ましい。

[0062] 酵素安定化を目的としてホウ酸、ホウ砂、ギ酸、乳酸もしくはその塩、または乳酸カルシウム、塩化カルシウム、もしくは硫酸カルシウム等のカルシウム塩類を、それぞれ液体洗浄剤の総質量に対して、好ましくは５質量％以下含有してもよい。これらのなかでも乳酸ナトリウムが好ましく、その含有量は液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～５質量％が好ましく、０．１５～２質量％がより好ましい。

[0063] 風合い向上を目的として、ジメチルシリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等のシリコーンを、液体洗浄剤の総質量に対して、好ましくは５質量％以下含有してもよい。

白色衣類の白度向上を目的としてジスチリルビフェニル型等の蛍光増白剤を、液体洗浄剤の総質量に対して、好ましくは１質量％以下含有してもよい。

移染防止剤、または、再汚染防止を目的としてポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等の再汚染防止剤を、それぞれ液体洗浄剤の総質量に対して、好ましくは２質量％以下含有してもよい。

また、パール剤、ソイルリリース剤等を含有してもよい。
パール剤、ソイルリリース剤等の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、好ましくは２質量％以下含有してもよい。

[0064] 商品の付加価値向上等を目的として、着香剤、着色剤、乳濁剤、天然物等のエキス等を含有してもよい。

着香剤は、代表的な例として、特開２００２－１４６３９９号公報の表１１～１８に記載の香料組成物Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ等を使用できる。着香剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．１～１質量％が好ましい。

着色剤としては、アシッドレッド１３８、Ｐｏｌａｒ　Ｒｅｄ　ＲＬＳ、アシッドイエロー２０３、アシッドブルー９、青色１号、青色２０５号、緑

色３号、ターコイズＰ－ＧＲ（いずれも商品名）等の汎用の色素や顔料が挙げられる。着色剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．０００５～０．００５質量％が好ましい。

乳濁剤としては、ポリスチレンエマルション、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。乳濁剤の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０．０１～０．５質量％が好ましい。

[0065] 天然物等のエキスとしては、各種の植物エキスを用いることが好ましい。

天然物等のエキスの含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して、０～０．５質量％が好ましい。

[0066] 本発明の液体洗浄剤は、２５℃におけるｐＨが４～９であることが好ましく、ｐＨが６～９であることがより好ましい。ｐＨがこのような範囲にあると、液体洗浄剤の保存安定性を良好に維持できる。なお、本明細書において、ｐＨは、特に断りのない限り、２５℃における値で定義する。すなわち、本明細書に規定した範囲外のｐＨ値であっても、２５℃におけるｐＨ値に補正したとき本明細書に規定した範囲のｐＨ値であれば、それらは本発明の範囲に含まれる。

液体洗浄剤のｐＨは、必要に応じて、ｐＨ調整剤を添加することにより調整できる。ｐＨ調整剤としては、本発明の効果を損なわない限りにおいて随意であるが、硫酸、パラトルエンスルホン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカノールアミン等が、（Ｂ）成分の安定性の面から好ましい。

[0067] 本発明の液体洗浄剤は、上記（Ａ）～（Ｄ）成分と、所望によりその他の成分（任意成分）を同時に又は順次に混合することにより調製される。

混合条件は特に限定されないが、（Ｂ）成分を添加する際のｐＨ（２５℃）は７付近が好ましい。また、（Ｂ）成分を配合する際の温度は、４０℃以下が好ましい。

本発明の液体洗浄剤の製造方法の１つの側面は、

（Ａ）成分と、（Ｃ）成分と、（Ｄ）成分と、任意成分（ｐＨ調整剤を除く）と、を混合して溶解すること；前記混合した溶液に、さらに（Ｂ）成分を

加えて混合液を得ること；前記混合液の温度を２０℃±５℃に調整すること；および、前記混合液の２５℃におけるｐＨを７．０に調整すること、を含む。

[0068] 以上、説明したとおり、本発明の液体洗浄剤は、（Ａ）～（Ｄ）成分を含有し、かつ、Ｃ／Ｄ比が特定の範囲であるため、酵素の安定化が図られつつ、酵素の活性が高められ、洗浄力がさらに向上し、且つ、外観安定性にも優れたものとなる。

[0069] 本発明の液体洗浄剤の使用方法としては、通常の液体洗浄剤の使用方法と同様であってよい。例えば、本発明の液体洗浄剤を、洗濯時に洗濯物と一緒に水に投入する方法、洗濯物の汚れに本発明の液体洗浄剤を直接塗布する方法、本発明の液体洗浄剤を予め水に溶かして衣類を浸漬する方法等が挙げられる。

本発明の液体洗浄剤の使用方法の１つの側面は、水に本発明の液体洗浄剤を加えた溶液に被洗物を入れて洗浄する洗浄工程と；

前記洗浄後の被洗物を脱水した後、さらに水及び所望により柔軟剤を投入して、１回又は複数回すすぐ、すすぎ工程と：

前記すすいだ被洗物を脱水、乾燥させる乾燥工程と、を含む。

[0070] 本発明の液体洗浄剤のその他の態様としては、

（Ａ）成分：下記式（Ｉ）で表されるポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤と、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルカンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、およびα－オレフィンスルホン酸塩からなる群から選択される少なくとも１つのアニオン界面活性剤と、を含む界面活性剤、好ましくはノニオン界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステルとアニオン界面活性剤として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩とを含む界面活性剤と；

（Ｂ）成分：少なくともプロテアーゼを含む酵素と；

（Ｃ）成分：尿素、尿素複塩、下記式（ｃ１－１）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１つの化合物、好ましくは、尿素と；

（Ｄ）成分：メチルグリシン二酢酸またはその塩、エチルグリシン二酢酸またはその塩、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸またはその塩、グルタミン酸二酢酸またはその塩、および下記式（ｄ２）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１つの化合物、好ましくはメチルグリシン二酢酸またはその塩と；

水と；

所望により任意成分と、を含有し、

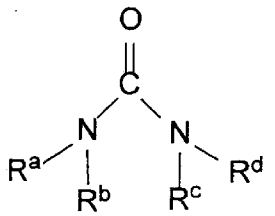
（Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．２～２００である、

液体洗浄剤、が挙げられる。

$R^1-X-(EO)_s(PO)_t-R^2$ ・・・（Ｉ）

［式中、R^1は炭素数８～２２の炭化水素基であり；－Ｘ－は２価の連結基であり；R^2は水素原子、炭素数１～６のアルキル基または炭素数２～６のアルケニル基であり；ＥＯはオキシエチレン基であり；ｓはＥＯの平均繰り返し数（即ち、エチレンオキシドの平均付加モル数）を表し、３～２０の数であり；ＰＯはオキシプロピレン基であり；ｔはＰＯの平均繰り返し数（即ち、プロピレンオキシドの平均付加モル数）を表し、０～６の数である。］

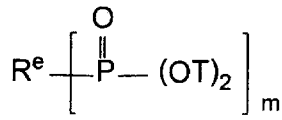
[0071] [化7]



・・・（ｃ１－１）

［式中、R^aは、メチル基、エチル基、または炭素数１～２のヒドロキシアルキル基である。R^b、R^cおよびR^dは、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはエチル基である。］

[0072] [化8]



・・・（ｄ２）

［式中、R^eは、置換基を有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、さらに炭化水素基の炭素原子の一部が、Ｎで置換されていてもよく；Ｔは、Ｈ、Ｎａ、Ｋ、NH_4またはアルカノールアミンであり；ｍは、１～１０の整数である。］

[0073] 本発明の液体洗浄剤のその他の態様としては、

（Ａ）成分：前記式（Ｉ）で表されるポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤と、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルカンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、およびα－オレフィンスルホン酸塩からなる群から選択される少なくとも１つのアニオン界面活性剤と、を含む界面活性剤、好ましくはノニオン界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステルとアニオン界面活性剤として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩とを含む界面活性剤と；

（Ｂ）成分：少なくともプロテアーゼを含む酵素と；

（Ｃ）成分：尿素、尿素複塩、前記式（ｃ１－１）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１つの化合物、好ましくは尿素と；

（Ｄ）成分：メチルグリシン二酢酸またはその塩、エチルグリシン二酢酸またはその塩、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸またはその塩、グルタミン酸二酢酸またはその塩、および前記式（ｄ２）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１つの化合物、好ましくはメチルグリシン二酢酸またはその塩と；

水と；

所望により任意成分と、を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して

（Ａ）成分におけるノニオン界面活性剤の含有量が、０．１～７０質量％であり、

（Ａ）成分におけるアニオン界面活性剤の含有量が、０．１～３５質量％であり、

（Ｂ）成分の含有量が、酵素製剤として、０．０１～２質量％であり、

（Ｃ）成分の含有量が、０．１～２０質量％であり、

（Ｄ）成分の含有量が、０．１～５質量％であり、

水の含有量が、１０～９０質量％であり、かつ

前記全成分の含有量の合計が１００質量％を超えず、

（Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．２～２００である、

液体洗浄剤、が挙げられる。

[0074] 本発明の液体洗浄剤のその他の態様としては、

（Ａ）成分：前記式（Ｉ）で表されるポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤と、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルカンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、およびα－オレフィンスルホン酸塩からなる群から選択される少なくとも１つのアニオン界面活性剤と、を含む界面活性剤、好ましくはノニオン界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸メチルエステルとアニオン界面活性剤として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩とを含む界面活性剤と；

（Ｂ）成分：少なくともプロテアーゼを含む酵素と；

（Ｃ）成分：尿素、尿素複塩、前記式（ｃ１－１）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１つの化合物、好ましくは尿素と；

（Ｄ）成分：メチルグリシン二酢酸またはその塩、エチルグリシン二酢酸またはその塩、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸またはその塩、グルタミン酸二酢酸またはその塩、および前記式（ｄ２）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１つの化合物、好ましくはメチルグリシン二酢酸またはその塩と；

水と；

所望により任意成分と、を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して

（Ａ）成分におけるノニオン界面活性剤の含有量が、０．１～７０質量％であり、

（Ａ）成分におけるアニオン界面活性剤の含有量が、０．１～３５質量％で

あり、

（Ｂ）成分の含有量が、酵素製剤として、０．０１～２質量％であり、

（Ｃ）成分の含有量が、０．１～２０質量％であり、

（Ｄ）成分の含有量が、０．１～５質量％であり、

水の含有量が、１０～９０質量％であり、かつ

前記全成分の含有量の合計が１００質量％を超えず、

（Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．２～２００であり、

（Ｂ）成分／（Ｃ）成分で表される質量比が０．０１～１０であり、

（Ｂ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．０１～１０であり、

（Ａ）成分における前記ノニオン界面活性剤に対する前記アニオン界面活性剤の質量比が０．００１５～４である、

液体洗浄剤、が挙げられる。

[0075] 本発明の液体洗浄剤のその他の態様としては、

（Ａ）成分：前記式（Ｉ）で表されるポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤と、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩であるアニオン界面活性剤と、を含む界面活性剤と；

（Ｂ）成分：少なくともプロテアーゼを含む酵素と；

（Ｃ）成分：尿素と；

（Ｄ）成分：メチルグリシン二酢酸またはその塩、およびヒドロキシホスホン酸またはその塩からなる群から選択される少なくとも１つの化合物と；

水と；

所望により任意成分と、を含有し、

液体洗浄剤の総質量に対して

（Ａ）成分におけるノニオン界面活性剤の含有量が、１５～５５質量％、好ましくは３０～５０質量％であり、

（Ａ）成分におけるアニオン界面活性剤の含有量が、４～３５質量％、好ましくは４～２０質量％であり、

（Ｂ）成分の含有量が、酵素製剤として、０．０５質量％～２．０質量％で

あり、

（Ｃ）成分の含有量が、０．１～２０質量％、好ましくは０．１～１０質量％であり、

（Ｄ）成分の含有量が、０．１～２．５質量％であり、

水の含有量が、１０～９０質量％であり、かつ

前記全成分の含有量の合計が１００質量％を超えず、

（Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．２～２００、好ましくは０．２～５０であり、

（Ｂ）成分／（Ｃ）成分で表される質量比が０．００５～１１、好ましくは０．０１６～４であり、

（Ｂ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．１６～１１、好ましくは０．２～４であり、

（Ａ）成分における前記ノニオン界面活性剤に対する前記アニオン界面活性剤の質量比が０．０９～１．８、好ましくは０．０９～０．２である、

液体洗浄剤、が挙げられる。

実施例

[0076] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本実施例において「％」は特に断りがない限り「質量％」を示す。

各例の液体洗浄剤の組成を表１～３に示した。

本実施例において使用した原料は下記の通りである。

[0077] ＜（Ａ）成分＞

Ａ－１：Ｃ１２１４ＭＥＥ－ＥＯ１５、$C_{11}H_{23}CO(OCH_2CH_2)_{15}OCH_3$ ８質量部と、$C_{13}H_{27}CO(OCH_2CH_2)_{15}OCH_3$ ２質量部との混合物。ラウリン酸メチル８質量部とミリスチン酸メチル２質量部との混合物にエチレンオキシドを平均１５モル付加したノニオン界面活性剤。

Ａ－２：天然アルコール（Ｃ１２／Ｃ１４＝７／３）に、８モルのエチレンオキシド、２モルのプロピレンオキシド、８モルのエチレンオキシドの順

にブロック付加させて得られたノニオン界面活性剤。

Ａ－３：Ｃ１２１４ＡＥ－ＥＯ１５、天然アルコールＣＯ－１２７０（プロクター・アンド・ギャンブル社製）に、平均１５モルのエチレンオキシドを付加したノニオン界面活性剤。

Ａ－４：ＬＡＳ－Ｈ、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸、ライポンＬＨ－２００（商品名）、ライオン株式会社製。

[0078] ＜（Ｂ）成分＞

Ｂ－１：プロテアーゼ、コロナーゼ４８Ｌ（商品名）、ノボザイムス社製。

Ｂ－２：プロテアーゼ、アルカラーゼ２．５Ｌ（商品名）、ノボザイムス社製。

＜（Ｃ）成分＞

Ｃ－１：尿素、試薬、純正化学株式会社製。

＜（Ｃ’）成分＞

Ｃ－２：グアニジン塩酸塩、試薬、関東化学株式会社製、（Ｃ）成分の比較成分。

＜（Ｄ）成分＞

Ｄ－１：メチルグリシン二酢酸三ナトリウム（ＭＧＤＡと記載することもある）、ＢＡＳＦ社製、商品名「トリロンＭ」。

Ｄ－２：１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰと記載することもある）、ライオン株式会社製、商品名「フェリオックス１１５Ａ」。

[0079] ＜その他の成分（任意成分）＞

乳酸ナトリウム：試薬、関東化学株式会社製。

塩化カルシウム：関東化学株式会社製、商品名「塩化カルシウム（特級）」。

モノエタノールアミン：株式会社日本触媒製。

ジブチルヒドロキシトルエン：住友化学株式会社製、商品名「ＳＵＭＩＬ

ＺＥＲ　ＢＨＴ－Ｒ」。

エタノール：日本アルコール販売株式会社製、商品名「特定アルコール９５度合成」。

パラトルエンスルホン酸：協和発酵工業株式会社製。

香料：特開２００２－１４６３９９号公報の表１１～１８に記載の香料組成物Ａ。

色素：癸巳化成株式会社製、商品名「緑色３号」。

水：精製水。

[0080] ＜液体洗浄剤の調製＞

（実施例１～２３、比較例１～７）

表１～３に示す組成（配合成分、含有量（質量％））に従い、各例の液体洗浄剤を下記の製造方法により調整した。

表中、空欄の配合成分がある場合、その配合成分は配合されていない。

表中、配合成分の含有量は純分換算量を示す。ただし、（Ｂ）成分の含有量だけは、酵素製剤としてのものである。

表中、ｐＨ調整剤の含有量を示す「適量」は、液体洗浄剤をｐＨ７．０にするのに要した量である。ｐＨ調整剤としては、モノエタノールアミンまたはパラトルエンスルホン酸を用いた。

表中、水の含有量を示す「バランス」は、液体洗浄剤に含まれる全配合成分の合計の配合量（質量％）が１００質量％となるように加えられる残部を意味する。

表中、「Ｃ／Ｄ比」は、液体洗浄剤中の（Ｄ）成分の含有量に対する、（Ｃ）成分の含有量の質量割合を意味する。比較例５については、液体洗浄剤中の（Ｄ）成分の含有量に対する、（Ｃ’）成分の含有量の質量割合を意味する。

表中、「Ｂ／Ｃ比」は、液体洗浄剤中の（Ｃ）成分の含有量に対する、（Ｂ）成分の含有量の質量割合を意味する。

表中、「Ｂ／Ｄ比」は、液体洗浄剤中の（Ｄ）成分の含有量に対する、（

Ｂ）成分の含有量の質量割合を意味する。

表中、「アニオン／ノニオン比」は、液体洗浄剤中のノニオン界面活性剤の合計含有量に対する、アニオン界面活性剤の合計含有量の質量割合を意味する。

[0081] 表中、共通成分の組成は以下のとおりである。各配合成分の含有量（質量％）は液体洗浄剤中の割合を示す。共通成分の合計の含有量は、液体洗浄剤の総質量に対して１０．５５０５質量％とした。

具体的には、モノエタノールアミン　１質量％、ジブチルヒドロキシトルエン　０．０５質量％、エタノール　８質量％、パラトルエンスルホン酸　１質量％、香料　０．５質量％、色素　０．０００５質量％である。

[0082] ［液体洗浄剤の製造方法］

表１～３に示す組成に従い、５００ｍＬビーカーに、（Ａ）成分と、（Ｃ）成分または（Ｃ’）成分と、（Ｄ）成分と、任意成分（ｐＨ調整剤を除く）を投入して撹拌し、これらの成分を溶解させた。次いで表１～３に示す種類と配合量の（Ｂ）成分を投入して撹拌し、（Ｂ）成分を溶解させた。その際、必要に応じて加温した。その後、これらの成分を含む混合液の温度が２０℃±５℃になるように調整した。

ついで、ｐＨメーター（東亜ディーケーケー社製：製品名ＨＭ－３０Ｇ）を用い、溶液の２０℃におけるｐＨが７．０になるように、ｐＨ調整剤を用いて調整した。

[0083] ＜液体洗浄剤の評価＞

各例の液体洗浄剤について、酵素安定性、洗浄力、および外観安定性を以下のように評価した。

[0084] ［酵素安定性（酵素活性残存率）の評価］

各例の液体洗浄剤を製造後、３７℃および４℃でそれぞれ４週間保存した。３７℃で４週間保存した液体洗浄剤（３７℃保存品）および４℃で４週間保存した液体洗浄剤（４℃保存品）について、以下に示すプロテアーゼ活性の測定を行った。

[0085] プロテアーゼ活性の測定：

ミルクカゼイン（Ｃａｓｅｉｎ、Ｂｏｖｉｎｅ　Ｍｉｌｋ、Ｃａｒｂｏｈｙｄｒａｔｅ　ａｎｄ　Ｆａｔｔｙ　Ａｃｉｄ　Ｆｒｅｅ／Ｃａｌｂｉｏｃｈｅｍ（登録商標））を１Ｎ水酸化ナトリウム（１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム溶液、関東化学株式会社製）に溶解し、ｐＨを１０．５とし、０．０５Ｍホウ酸（ホウ酸（特級）、関東化学株式会社製）水溶液でミルクカゼインの濃度が０．６質量％になるように希釈し、プロテアーゼ基質とした。

液体洗浄剤１ｇを、塩化カルシウム（塩化カルシウム（特級）、関東化学株式会社製）３°ＤＨ硬水で２５倍希釈した溶液をサンプル溶液とした。

サンプル溶液１ｇに、上記プロテアーゼ基質５ｇを添加し、ボルテックスミキサーで１０秒間攪拌した後、３７℃、３０分間静置して酵素反応を進めた。その後、酵素反応停止剤のＴＣＡ（トリクロロ酢酸（特級）、関東化学株式会社製）の０．４４Ｍ水溶液５ｇを添加し、ボルテックスミキサーで１０秒間攪拌した。その後、２０℃、３０分間静置して、析出する未反応基質を０．４５μｍフィルターで除去し、ろ液を回収した。

回収したろ液の波長２７５ｎｍにおける吸光度（吸光度Ａ）を、株式会社島津製作所製の紫外可視分光光度計ＵＶ－１６０を用いて測定した。吸光度Ａが大きいほど、ろ液中に存在するチロシン（プロテアーゼがプロテアーゼ基質を分解することにより産生）の量が多いことを示す。

目的成分以外の吸収の影響を除くため、別途、各サンプル溶液１ｇに、酵素反応停止剤であるＴＣＡ５ｇを添加し、ボルテックスミキサーで１０秒間攪拌した。その後、プロテアーゼ基質を５ｇ添加し、ボルテックスミキサーで１０秒間攪拌し、０．４５μｍフィルターで除去してろ液を回収し、前記ろ液の波長２７５ｎｍの吸光度（吸光度Ｂ）を、ＵＶ－１６０を用いて測定した。

[0086] 上記のプロテアーゼ活性の測定結果から、下式により、プロテアーゼ活性残存率（％）を求めた。

なお、下式に代入した各試料の２７５ｎｍにおける吸光度の値は、気泡等

の散乱光を吸光度から除外するため、同時に測定した６００ｎｍの吸光度値を除して用いた。

プロテアーゼ活性残存率＝（３７℃保存品の吸光度Ａ－３７℃保存品の吸光度Ｂ）／（４℃保存品の吸光度Ａ－４℃保存品の吸光度Ｂ）×１００

かかるプロテアーゼ活性残存率（％）を指標として、下記基準に基づいて酵素安定性を評価し、Ａ、ＢおよびＣを合格とした。

Ａ：８５％以上

Ｂ：７５％以上８５％未満

Ｃ：６５％以上７５％未満

Ｄ：６５％未満

[0087] ［洗浄力の評価］

タンパク質汚れ布であるＥＭＰＡ１１６（ＥＭＰＡ　Ｔｅｓｔｍａｔｅｒｉａｌｉｅｎ社製）を、５ｃｍ×５ｃｍに裁断し、タンパク質汚れ布（汚染布）とした。液体洗浄剤としては、製造直後の各例の液体洗浄剤を用いた。洗濯液は、水３０Ｌに対して液体洗浄剤１０ｍＬの割合で、両者を３０秒間撹拌して調製した。

次いで、Ｔｅｒｇ－Ｏ－ｔｏｍｅｔｅｒ（ＵＮＩＴＥＤ　ＳＴＡＴＥＳ　ＴＥＳＴＩＮＧ社製）を洗浄試験器として用い、上記のタンパク質汚れ布１０枚と、洗浄メリヤス布と、前記洗濯液とを前記洗浄試験器に入れ、浴比２０倍に合わせて、１２０ｒｐｍ、１５℃で１０分間洗浄した。

その後、二槽式洗濯機（三菱電機株式会社製、品番：ＣＷ－Ｃ３０Ａ１－Ｈ１）に移し、１分間脱水後、水道水（１５℃、４°ＤＨ）３０Ｌ中で３分間濯ぎ、風乾した。

未洗浄の汚染布および洗浄後の汚染布について、それぞれ反射率を日本電色社製の色差計（製品名：ＳＥ２００型）で測定し、洗浄率（％）を以下の式で算出した。

洗浄率（％）＝（洗浄前の汚染布のＫ／Ｓ－洗浄後の汚染布のＫ／Ｓ）／（洗浄前の汚染布のＫ／Ｓ－未汚れ布のＫ／Ｓ）×１００

ただし、Ｋ／Ｓは式：（１－Ｒ／１００）^{2}／（２Ｒ／１００）で求められる値であり、Ｒは未汚れ布、洗浄前の汚染布または洗浄後の汚染布の反射率（％）である。

１０枚の汚染布について洗浄率（％）を算出し、その平均値を用いて以下の基準で判定し、Ａ、ＢおよびＣを合格とした。

Ａ：６５％以上

Ｂ：５５以上６５％未満

Ｃ：５０％以上５５％未満

Ｄ：５０％未満

[0088] [外観安定性の評価]

透明のガラス瓶（広口規格びん、ＰＳ－ＮＯ．１１）に、液体洗浄剤１００ｍＬを加え、蓋を閉めて密封した。この状態で３５℃の恒温槽中に置いて３０日間保存した。その後、液の外観を目視で観察し、下記基準に基づいて液体洗浄剤の外観安定性を評価した。ＡおよびＢを合格とした。

Ａ：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められない。

Ｂ：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められるが、ガラス瓶を軽く振ることで沈殿が消失（溶解）した。

Ｃ：ガラス瓶の底部に沈殿物質が認められ、ガラス瓶を軽く振っても沈殿は消失しない、または液体洗浄剤の製造直後にゲル化、白濁した。

[0089]

[表1]

			実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組成[質量%]	(A)成分	A−1	42		34	46	34	26	18	42	42	42	42
		A−2		42									
		A−3			8								
		A−4	8	8	8	4	16	24	32	8	8	8	8
	(B)成分	B−1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		B−2											
	(C)成分	C−1	5	5	5	5	5	5	5	0.1	20	5	5
	(C')成分	C−2											
	(D)成分	D−1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	2.5
		D−2											
	任意成分	乳酸ナトリウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		塩化カルシウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		共通成分	10.5505										
		pH調整剤	適量										
		水	バランス										
C／D 比			10	10	10	10	10	10	10	0.2	40	50	2
B／C 比			0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	4	0.02	0.08	0.08
B／D 比			0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	4	0.16
アニオン／ノニオン 比			0.19	0.19	0.19	0.09	0.47	0.92	1.78	0.19	0.19	0.19	0.19
評価	酵素安定性	プロテアーゼ活性残存率(%)	90	90	90	92	80	76	70	90	85	90	87
		評価	A	A	A	A	B	B	C	A	A	A	A
	洗浄力	洗浄率(%)	63	61	63	57	60	69	71	58	66	60	67
		評価	B	B	B	B	B	A	A	B	A	B	A
	外観安定性		A	A	A	A	A	B	B	A	B	A	B

[0090]

[表2]

			実施例											
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
組成[質量%]	(A)成分	A−1	42	42	42	42	34	34	42	42	42	42	42	42
		A−2												
		A−3					8	8						
		A−4	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	(B)成分	B−1	0.1	1.6	0.08	2.0	0.4	0.4	0.1	1.1	1.1	0.4	0.2	
		B−2											0.2	0.4
	(C)成分	C−1	1.25	20	5	5	5	5	20	0.1	5	5	5	5
	(C')成分	C−2												
	(D)成分	D−1	0.5	0.5	0.1	2.5	0.5	0.5	0.1	0.5	0.1		0.5	0.5
		D−2										0.5		
	任意成分	乳酸ナトリウム	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1
		塩化カルシウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		共通成分	10.5505											
		pH調整剤	適量											
		水	バランス											
C／D 比			2.5	40	50	2	10	10	200	0.2	50	10	10	10
B／C 比			0.08	0.08	0.016	0.4	0.08	0.08	0.005	11	0.22	0.08	0.08	0.08
B／D 比			0.2	3.2	0.8	0.8	0.8	0.8	1	2.2	11	0.8	0.8	0.8
アニオン／ノニオン 比			0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
評価	酵素安定性	プロテアーゼ活性残存率(%)	85	87	85	87	70	68	83	90	86	90	90	90
		評価	A	A	A	A	C	C	B	A	A	A	A	A
	洗浄力	洗浄率(%)	55	75	55	78	63	63	56	66	70	63	62	61
		評価	B	A	B	A	B	B	B	A	A	B	B	B
	外観安定性		A	B	A	B	A	A	B	B	A	A	A	A

[0091]

[表3]

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
組成[質量%]	(A)成分	A－1	42	42	42	42	42	42	42
		A－2							
		A－3							
		A－4	8	8	8	8	8	8	8
	(B)成分	B－1		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		B－2							
	(C)成分	C－1	5			5		0.1	25
	(C')成分	C－2					5		
	(D)成分	D－1	0.5		0.5		0.5	5	0.1
		D－2							
	任意成分	乳酸ナトリウム	1	1	1	1	1	1	1
		塩化カルシウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		共通成分	10.5505						
		pH調整剤	適量						
		水	バランス						
C／D 比			10	—	0	—	10	0.02	250
B／C 比			0	—	—	0.08	0.08	4	0.016
B／D 比			0	—	0.8	—	0.8	0.08	4
アニオン／ノニオン 比			0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
評価	酵素安定性	プロテアーゼ活性残存率(%)	-	90	90	90	90	81	86
		評価	-	A	A	A	A	B	A
	洗浄力	洗浄率(%)	30	40	48	49	46	88	73
		評価	D	D	D	D	D	A	A
	外観安定性		A	A	A	A	A	C	C

[0092] 表１～３に示す結果から、本発明を適用した実施例１～２３の液体洗浄剤

は、酵素の安定化が図られ、洗浄力がより向上し、且つ、外観安定性にも優れることが確認できる。

一方、比較例１の液体洗浄剤は、酵素を含んでおらず、充分な洗浄効果が得られない。

比較例２～４の液体洗浄剤は、（Ｃ）成分および（Ｄ）成分を含んでいないか、または両者が併用されておらず、酵素の安定性は維持されるが、洗浄力に劣る。比較例５の液体洗浄剤は、（Ｃ）成分に代えてグアニジン塩酸塩を用い、これと（Ｄ）成分が併用された液体洗浄剤であるが、酵素の安定性は維持できても、洗浄力に劣る。また、比較例６および７に示されるように、（Ｃ）成分／（Ｄ）成分の質量比が０．２～２００の範囲外の液体洗浄剤は液体洗浄剤の外観安定性に劣る。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明によれば、酵素の安定化が図られ、洗浄力がさらに向上し、且つ、外観安定性にも優れる液体洗浄剤を提供できるので、産業上極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）成分：界面活性剤と、

（Ｂ）成分：酵素と、

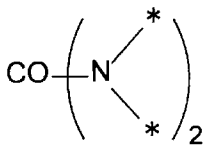
（Ｃ）成分：下記一般式（ｃ１）で表される部分構造を有する化合物またはその塩と、

（Ｄ）成分：下記一般式（ｄ１）で表される化合物およびホスホン酸系キレート剤から選ばれる少なくとも１つの化合物と、

を含有し、

（Ｃ）成分／（Ｄ）成分で表される質量比が０．２～２００である液体洗浄剤。

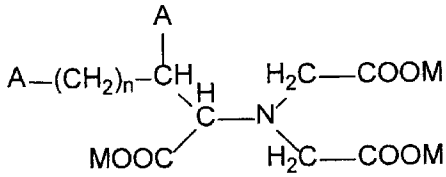
[化1]



・・・（ｃ１）

［式中の＊は結合手を示す。］

[化2]



・・・（ｄ１）

［式中、Ａは、それぞれ独立して、Ｈ、ＯＨまたはＣＯＯＭであり；Ｍは、それぞれ独立して、Ｈ、Ｎａ、Ｋ、NH_4またはアルカノールアミンであり；ｎは０～５の整数である。］

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D17/08(2006.01)i, *C11D3/32*(2006.01)i, *C11D3/33*(2006.01)i, *C11D3/386*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D17/08, C11D3/32, C11D3/33, C11D3/386

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-094122 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), entire text & WO 2011/024862 A1	1
A	JP 2011-174054 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), entire text (Family: none)	1
A	JP 2011-208138 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 July 2015 (28.07.15)	04 August 2015 (04.08.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-190441 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), entire text (Family: none)	1
A	JP 62-000913 A (Lion Corp.), 06 January 1987 (06.01.1987), entire text & US 4710313 A	1
A	JP 62-501651 A (Alcon Laboratories, Inc.), 02 July 1987 (02.07.1987), entire text & JP 3-248120 A & JP 7-66113 B & US 4609493 A & US 5318717 A & US 5672575 A & WO 1986/004083 A1 & AU 5308286 A & CA 1284960 A & CA 1315721 A & AU 586850 B	1
A	JP 2012-214653 A (Lion Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text & WO 2012/137642 A1 & CN 103459579 A & KR 10-2014-0003569 A	1
A	WO 2012/144601 A1 (Lion Corp.), 26 October 2012 (26.10.2012), entire text & KR 10-2014-0052972 A	1

The invention in claim 1 of this application involves, as component (C), all compounds having the partial structure represented by (c1) or all salts of the compounds.

However, the "bonds" in (c1) involve a large number of chemical structures, and the compounds or salts involve a large number of compounds greatly different in structure from urea, which is the only substance used in the examples.

Meanwhile, compounds are deemed to differ greatly in property depending on the structures, and all of the "compounds having the partial structure represented by (c1) or salts of the compounds", which involve a large number of compounds greatly different in structure from urea, are not considered to contribute, like urea, to the stabilization of a protease.

As such, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the liquid detergents including "urea" which are described in the description. The invention hence lacks a support in the meaning of PCT Article 6.

Therefore, a search was made for the part which is disclosed in and supported by the description, i.e., the liquid detergent in which urea is used as component (C).

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６７７６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11D17/08(2006.01)i, C11D3/32(2006.01)i, C11D3/33(2006.01)i, C11D3/386(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11D17/08, C11D3/32, C11D3/33, C11D3/386

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-094122 A（三洋化成工業株式会社）2011.05.12, 全文 & WO 2011/024862 A1	1
A	JP 2011-174054 A（三洋化成工業株式会社）2011.09.08, 全文（ファミリーなし）	1
A	JP 2011-208138 A（三洋化成工業株式会社）2011.10.20, 全文（ファミリーなし）	1

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０７．２０１５	０４．０８．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　３４０８
古妻　泰一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-190441 A (三洋化成工業株式会社) 2011.09.29, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 62-000913 A (ライオン株式会社) 1987.01.06, 全文 & US 4710313 A	1
A	JP 62-501651 A (アルコン　ラボラトリーズ　インコーポレイテツド) 1987.07.02, 全文 & JP 3-248120 A & JP 7-66113 B & US 4609493 A & US 5318717 A & US 5672575 A & WO 1986/004083 A1 & AU 5308286 A & CA 1284960 A & CA 1315721 A & AU 586850 B	1
A	JP 2012-214653 A (ライオン株式会社) 2012.11.08, 全文 & WO 2012/137642 A1 & CN 103459579 A & KR 10-2014-0003569 A	1
A	WO 2012/144601 A1 (ライオン株式会社) 2012.10.26, 全文 & KR 10-2014-0052972 A	1

本願請求項１に係る発明は、（Ｃ）成分として、あらゆる（ｃ１）で表される部分構造を有する化合物またはその塩を包含するものである。しかしながら、（ｃ１）の「結合手」には、膨大な化学構造が包含され、それらの中には、実施例で唯一用いられている尿素とは大きく構造が異なるものも多数含まれている。また、化合物の特性は、その構造によって大きく異なるものと思われるところ、尿素とは大きく構造の異なる化合物を多数含む「（ｃ１）で表される部分構造を有する化合物またはその塩」が全て尿素同様にプロテアーゼの安定化に資するものとは認められない。してみれば、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された「尿素」を備えた液体洗浄剤のみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち（Ｃ）成分として尿素を用いているものについて行った。