

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4663825号
(P4663825)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl. F I
C 1 1 D 3/386 (2006.01) C 1 1 D 3/386
C 1 1 D 7/42 (2006.01) C 1 1 D 7/42

請求項の数 31 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願平11-501941	(73) 特許権者	590005058
(86) (22) 出願日	平成10年6月2日(1998.6.2)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ ンパニー
(65) 公表番号	特表2002-502461(P2002-502461A)		アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナティ ー、ワン プロクター アンド ギャンブ ル プラザ (番地なし)
(43) 公表日	平成14年1月22日(2002.1.22)	(73) 特許権者	507206985
(86) 国際出願番号	PCT/IB1998/000847		ジェネンカー・インターナショナル・イン コーポレイテッド
(87) 国際公開番号	W01998/055577		アメリカ合衆国カリフォルニア州、パロ、 アルト、ページ、ミル、ロード 925
(87) 国際公開日	平成10年12月10日(1998.12.10)	(74) 代理人	100110423
審査請求日	平成14年10月23日(2002.10.23)		弁理士 曾我 道治
審査番号	不服2007-17197(P2007-17197/J1)	(74) 代理人	100084010
審査請求日	平成19年6月20日(2007.6.20)		弁理士 古川 秀利
(31) 優先権主張番号	60/048, 581		
(32) 優先日	平成9年6月4日(1997.6.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性カルボキシレートバリア層を有する洗浄酵素複合粒子およびそれを含む自動食器洗い用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

洗剤組成物への混和に適した洗浄酵素複合粒子であって、

(a) 酵素含有コア物質；

(b) 前記酵素含有コア物質にコーティングされたバリア層であって、金属または窒素主体のカチオンの水溶性塩を少なくとも50%含み、前記水溶性塩がクエン酸塩、マレイン酸塩、コハク酸塩およびこれらの混合物から成る群から選択されるバリア層

を含む洗浄酵素複合粒子。

【請求項2】

前記酵素含有コア物質がプロテアーゼ酵素を含んでなる、請求項1に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項3】

前記プロテアーゼ酵素が、前駆カルボニルヒドロラーゼの+76位と、+99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265および/または+274位の1つまたは複数との組み合わせに対応する複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導される、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種を含み、ここで番号位置は、Bacillus amyloliquifaciensからの天然由来サブチリシンに対応している、請求項2に記載の洗浄酵素複合粒

10

20

子。

【請求項 4】

前記プロテアーゼ酵素が、前駆カルボニルヒドロラーゼの 76 / 103 / 104 位に対応する複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導される、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種であり、ここで番号位置は、*Bacillus amyloliquefaciens* からの天然由来サブチリシンに対応している、請求項 3 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 5】

前記酵素含有コア物質が、少なくとも 2 つの異なるプロテアーゼ酵素の混合物を含んでなる、請求項 2 に記載の洗浄酵素複合粒子。

10

【請求項 6】

少なくとも 2 つのプロテアーゼ酵素の前記混合物が、少なくとも 1 つのキモトリプシン様プロテアーゼおよび少なくとも 1 つのトリプシン様プロテアーゼを含んでなる、請求項 5 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 7】

前記キモトリプシン様プロテアーゼ酵素が、前駆カルボニルヒドロラーゼの + 76 位と、+ 99 , + 101 , + 103 , + 104 , + 107 , + 123 , + 27 , + 105 , + 109 , + 126 , + 128 , + 135 , + 156 , + 166 , + 195 , + 197 , + 204 , + 206 , + 210 , + 216 , + 217 , + 218 , + 222 , + 260 , + 265 および / または + 274 位の 1 つまたは複数との組み合わせに対応する複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導される、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種であり、ここで番号位置が、*Bacillus amyloliquefaciens* からの天然由来サブチリシンに対応しており、前記トリプシン様プロテアーゼ酵素が微生物アルカリプロテイナーゼである、請求項 6 に記載の洗浄酵素複合粒子。

20

【請求項 8】

前記複合粒子が、前記バリア層にコーティングされた外側の被膜層をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 9】

前記バリア層にコーティングされた前記被膜層が水溶性ポリマーである、請求項 8 に記載の洗浄酵素複合粒子。

30

【請求項 10】

前記酵素含有コア物質がさらに漂白触媒物質を含む、請求項 1 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 11】

前記複合粒子が、前記酵素含有コア物質、前記バリア層および前記被膜層のいずれかまたは全てに混合された安定化添加剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 12】

前記安定化添加剤が、アルカリ性塩、酸化防止剤、ラジカルクエンチ剤、還元剤、キレート剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の洗浄酵素複合粒子。

40

【請求項 13】

前記安定化添加剤が、アルカリ金属亜硫酸塩、重亜硫酸塩またはチオ硫酸塩である、請求項 12 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 14】

前記水溶性塩がクエン酸ナトリウム 2 水和物である、請求項 1 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 15】

前記酵素含有コア物質が、前駆カルボニルヒドロラーゼの + 76 位と、+ 99 , + 101

50

, + 1 0 3 , + 1 0 4 , + 1 0 7 , + 1 2 3 , + 2 7 , + 1 0 5 , + 1 0 9 , + 1 2 6 , + 1 2 8 , + 1 3 5 , + 1 5 6 , + 1 6 6 , + 1 9 5 , + 1 9 7 , + 2 0 4 , + 2 0 6 , + 2 1 0 , + 2 1 6 , + 2 1 7 , + 2 1 8 , + 2 2 2 , + 2 6 0 , + 2 6 5 および / または + 2 7 4 位の 1 つまたは複数との組み合わせに対応する複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導される、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種（ここで番号位置が、Bacillus amyloliquefaciensからの天然由来サブチリシンに対応している）を含み；

前記複合粒子が、前記バリア層にコーティングされた外側の被膜層をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 1 6】

前記酵素含有コア物質中の前記酵素が、前駆カルボニルヒドロラーゼの 7 6 / 1 0 3 / 1 0 4 に対応する複数のアミノ酸残基を異なるアミノ酸で置換することにより誘導される、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種であり、ここで番号位置は、Bacillus amyloliquefaciensからの天然由来サブチリシンに対応している、請求項 1 5 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 1 7】

前記酵素含有コア物質に混合された追加のプロテアーゼ酵素をさらに含み、この追加プロテアーゼ酵素が微生物アルカリプロテイナーゼである、請求項 1 5 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 1 8】

前記被膜層が水溶性ポリマーである、請求項 1 5 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 1 9】

前記複合粒子が、前記酵素含有コア物質、前記バリア層および前記被膜層のいずれかまたは全てに混合された、アルカリ性塩、酸化防止剤、ラジカルクエンチ剤、還元剤、キレート剤およびそれらの混合物からなる群から選択される安定化添加剤をさらに含んでなる、請求項 1 5 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 2 0】

前記安定化添加剤が、アルカリ金属亜硫酸塩、重亜硫酸およびチオ硫酸塩である、請求項 1 9 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 2 1】

前記水溶性塩がクエン酸ナトリウム 2 水和物である、請求項 1 5 に記載の洗浄酵素複合粒子。

【請求項 2 2】

自動食器洗い用組成物であって、

(a) 組成物の重量で約 0 . 1 % から約 1 0 % の、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の洗浄酵素複合粒子ならびに、

(b) 組成物の重量で約 0 . 1 % から約 9 9 . 9 % の自動食器洗い洗剤添加成分を含んでなる、自動食器洗い用組成物。

【請求項 2 3】

前記洗剤添加成分が、過酸素漂白剤源、漂白触媒、漂白活性剤、低起泡性非イオン性界面活性剤、ビルダー、pH 調整化合物およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 2 2 に記載の自動食器洗い用組成物。

【請求項 2 4】

前記酵素含有コア物質中の酵素が、前駆カルボニルヒドロラーゼの + 7 6 位と、+ 9 9 , + 1 0 1 , + 1 0 3 , + 1 0 4 , + 1 0 7 , + 1 2 3 , + 2 7 , + 1 0 5 , + 1 0 9 , + 1 2 6 , + 1 2 8 , + 1 3 5 , + 1 5 6 , + 1 6 6 , + 1 9 5 , + 1 9 7 , + 2 0 4 , + 2 0 6 , + 2 1 0 , + 2 1 6 , + 2 1 7 , + 2 1 8 , + 2 2 2 , + 2 6 0 , + 2 6 5 および / または + 2 7 4 位の 1 つまたは複数との組み合わせに対応する複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導される、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種であるプロテアーゼ酵素であり、ここで

10

20

30

40

50

番号位置が、Bacillus amyloliquefaciensからの天然由来サブチリシンに対応している、請求項 2 2 に記載の自動食器洗い用組成物。

【請求項 2 5】

前記プロテアーゼ酵素が、前駆カルボニルヒドロラーゼの 7 6 / 1 0 3 / 1 0 4 に対応する複数のアミノ酸残基を異なるアミノ酸で置換することにより誘導される、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種であり、ここで番号位置は、Bacillus amyloliquefaciensからの天然由来サブチリシンに対応している、請求項 2 2 に記載の自動食器洗い用組成物。

【請求項 2 6】

前記酵素含有コア物質に混合された追加のプロテアーゼ酵素をさらに含み、ここで追加プロテアーゼが微生物アルカリプロテイナーゼである、請求項 2 5 に記載の自動食器洗い用組成物。

10

【請求項 2 7】

前記複合粒子が、前記バリア層にコーティングされた外側の被膜層をさらに含んでなる、請求項 2 2 に記載の自動食器洗い用組成物。

【請求項 2 8】

前記酵素含有コア物質がさらに漂白触媒物質を含んでなる、請求項 2 2 に記載の自動食器洗い用組成物。

【請求項 2 9】

前記複合粒子が、前記酵素含有コア物質、前記バリア層および前記被膜層のいずれかまたは全てに混合された安定化添加剤をさらに含んでなる、請求項 2 2 に記載の自動食器洗い用組成物。

20

【請求項 3 0】

前記安定化添加剤が、アルカリ性塩、酸化防止剤、ラジカルクエンチ剤、還元剤、キレート剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 2 9 に記載の自動食器洗い用組成物。

【請求項 3 1】

前記安定化添加剤が、アルカリ金属亜硫酸塩、重亜硫酸塩およびチオ硫酸塩である、請求項 3 0 に記載の自動食器洗い用組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

(技術分野)

本発明は、バリア層を有する洗浄酵素粒子 (deterasive enzyme particle) およびそれを用いた組成物に関する。より具体的には、本発明は自動食器洗い用組成物に使用するためのプロテアーゼ酵素粒子に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

(発明の背景)

自動食器洗い用洗剤 (ADD) への洗剤酵素の混合は比較的新しい概念である。しかし、洗浄プロテアーゼ、アミラーゼなどの酵素の食器洗い用組成物での使用は、さまざまな汚れに対して改良されたクリーニング性能を提供することが確認されている。

40

【0 0 0 3】

ADD 組成物での認識された必要性は、消費者物品からの頑固な食品および汚れ (例、茶、コーヒー、ココアなど) の除去を改善する 1 つまたは複数の成分を有することである。水酸化ナトリウムなどの強アルカリ、次亜塩素酸塩などの漂白剤、ホスフェートなどのビルダーなどはさまざまな度合で役立つ。さらに、改善された ADD は、周知のとおり、任意に T A E D などの漂白活性剤とともに過酸化水素源を使用している。それに加え、市販のタンパク質分解性およびデンプン分解性酵素などの酵素を用いることができる。 - アミラーゼ成分は、ADD のデンプン質汚れ除去性能に関して少なくともいくつかの利益を

50

与える。アミラーゼを含有するADDは、典型的には、使用中でのいくらか穏やかな洗浄pHをもたらすことができ、製品1gあたりで大量の水酸化ナトリウムの等量物を用いることを避けながらデンプン質の汚れを除去できる。

【0004】

プロテアーゼ酵素が、ADDのクリーニング性能促進に用いるのに特に効果的であることも発見された。しかし、酵素粒子の粒状ADD組成物への直接的な混合は問題を起こすことがある。既に記したように、粒状ADD配合物の多くは、酸素漂白系を生ずるための過酸化水素源および活性剤を使用している。残念なことに、酵素成分の多くは酸素漂白系の成分と接触すると酸化する。したがって、粒状洗剤成分の長期間保存の間に、酵素成分は劣化し、酵素活性および洗剤の全体的な性能を低下させる。

10

【0005】

以上のことから、近年の自動食器洗い用洗剤の配合はますます複雑になりつつあることが当業者には理解されよう。広範囲の成分を別々に製造、保存、出荷および配合する必要性は、そのような製品のコストを増加させる。したがって、洗剤成分の直接的な接触を最低限にすることにより配合の柔軟性を持ち、それによりさまざまな成分の製造および取扱いに関連したコストのいくらかを低減することが望ましい。

したがって、主題酵素を酸化劣化から保護する粒状酵素粒子の必要性が残っている。

【0006】

(背景技術)

米国特許第4,381,247号；第4,707,287号；第4,965,012号；第4,973,417号；第5,093,021号および第5,254,287号は、全て粒状洗剤組成物用の酵素粒子を開示している。米国特許第4,526,698号；第5,078,895号；第5,332,518号；第5,340,496号；第5,366,655号；第5,462,804号およびW0/95/02670は、全てコーティングされた漂白剤粒子を開示している。

20

【0007】

【課題を解決するための手段】

(発明の概要)

洗剤組成物用の安定化された洗浄酵素粒子が提供される本発明により、この必要性は満たされる。本発明の酵素粒子は、主題酵素の酸化劣化からの保護を提供する。本発明の粒子は、酵素含有コア層の上にバリア層を使用している。前記バリア層は、主題酵素の保護シールドとして作用する。要すれば、追加の安定剤を本発明の酵素粒子に加えてもよい。

30

【0008】

したがって、本発明の第1の実施態様において、洗浄酵素用の酵素粒子が提供される。前記粒子は、酵素含有コア物質および酵素含有コア物質にコーティングされたバリア層を含む洗剤組成物への混合に適した複合粒子を含んでなる。

【0009】

好ましい酵素は、天然にはみられないアミノ酸配列を有する天然由来(naturally-occurring)でないカルボニルヒドロラーゼ変種から誘導されたプロテアーゼ酵素であり、これは、前駆カルボニルヒドロラーゼの+76位と以下の残基：+99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265および/または+274位の1つまたは複数との組み合わせに対応する複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導され、ここで番号位置は、*Bacillus amyloliquefaciens*からの天然由来サブチリシンに対応しており、76/103/104位に対応する複数のアミノ酸残基を置換することにより誘導された、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来カルボニルヒドロラーゼ変種が最も好ましい。

40

【0010】

酵素コア物質は、少なくとも1種の酵素がキモトリプシン様プロテアーゼ酵素であり、少なくとも1つのプロテアーゼがトリプシン様プロテアーゼ酵素である場合のように、少なくとも2種の異なるプロテアーゼ酵素の混合物を含んでもよい。上記の混合物を用いる場

50

合、前記キモトリプシン様プロテアーゼ酵素は、好ましくは、天然にみられないアミノ酸配列を有する天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種であり、これは前駆カルボニルヒドロラーゼの+76位と以下の残基：+99，+101，+103，+104，+107，+123，+27，+105，+109，+126，+128，+135，+195，+197，+204，+206，+216，+217，+218，+222，+260，+265および/または+274位の1つまたは複数との組み合わせに対応する複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導され、ここで番号位置は、*Bacillus amyloliquefaciens*からの天然由来サブチリシンに対応しており、前記トリプシン様プロテアーゼ酵素は、微生物アルカリプロテイナーゼである。

【0011】

好ましい場合、複合粒子は、好ましくは水溶性ポリマーである、バリア層にコーティングされた外側の被膜層をさらに含んでなる。さらに、コア物質を含む酵素は、層のいずれかまたは全て、すなわち酵素含有コア物質、バリア層および被膜層に混合された漂白触媒物質または安定化添加剤をさらに含んでもよい。好ましい安定化添加剤は、アルカリ性塩、酸化防止剤、キレート剤、ラジカルクエンチ剤、還元剤およびそれらの混合物から成る群より選択され、還元剤、アルカリ金属亜硫酸塩、重亜硫酸塩またはチオ硫酸塩が最も好ましい。

【0012】

本発明の他の実施態様によれば、自動食器洗い用組成物は、主成分として、組成物の重量の約0.1%から約20%の実質的に上記のような酵素粒子および組成物重量の約0.1%から約99.9%の自動食器洗い用洗剤添加成分を含んでなる。添加洗剤成分は、好ましくは、ペルオキシゲン漂白剤源、漂白触媒、漂白活性剤、低起泡非イオン性界面活性剤、ビルダー、pH調整成分およびそれらの混合物から成る群から選択される。

【0013】

したがって、本発明の目的は、洗剤組成物において酸化劣化からの優れた保護を主題酵素に提供する酵素粒子を提供することである。本発明の他の目的は、バリア層を有する酵素粒子を提供することである。本発明のさらに他の目的は、バリア層を有する酵素粒子を使用する自動食器洗い用組成物を提供することである。本発明のこれらおよび他の目的、特徴および長所は、以下の記載、図面および付随する請求項から当業者には明らかであろう。

【0014】

全てのパーセンテージ、比率および割合は、特に断りがない限り、重量に基づいている。酸素漂白剤は、言及される場合、「A v O」として報告される。本明細書に引用された全文書は、関連する部分で参照により本明細書に組み込まれる。

【0015】

【発明の実施の形態】

(好ましい実施態様の詳細な説明)

本発明は、洗剤組成物、特に自動食器洗い用組成物に混合するための複合酵素粒子に関する。図1をめぐると、本発明の複合粒子10が見られる。粒子10は、バリア層30がその上にコーティングされた酵素含有コア物質20を含んでなる。酵素コア物質自体は、担体層24の上にコーティングされた酵素層22を含んでなる。図2をめぐると、被膜層40がバリア層30の上にコーティングされた本発明の好ましい実施態様が見られる。しかし、当業界に公知のように他の層を含んでもよい。本発明によるもう一つの粒子が図3に示されている。図3をめぐると、本明細書で開示するように酵素が担体材料と混合されている酵素含有コア層20、バリア層30および外側の被膜層40を有する酵素粒子10が見られる。

【0016】

本発明の複合粒子は、バリア層の使用により、基本的な洗剤粒状マトリックスの他の成分からの酸化劣化ならびに退色および臭いの発生からの優れた保護を酵素に提供する。したがって、本発明の酵素粒子は、当業界に公知の酵素粒子よりも著しい進歩を提供する。

10

20

30

40

50

【0017】

(酵素含有コア物質)

酵素含有コア物質は、その名が示すように、本発明の複合粒子がもたらすべき単数または複数の酵素を含んでいる。本発明によりもたらされる酵素は洗浄酵素である。本明細書で用いる「洗浄酵素」とは、自動食器洗い用組成物中でクリーニング、染み除去または他の有益な効果を有する如何なる酵素をも意味する。好ましい洗浄酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼおよびリパーゼなどのヒドロラーゼである。アミラーゼおよび/またはプロテアーゼが自動食器洗いに特に好ましく、それらには現在市販されている種類および相次いで改良されるがますますブリーチ適合性であるが、ブリーチ失活感受性を残している改良された種類の両方が含まれる。

10

【0018】

酵素は、通常、「クリーニング有効量」を提供するに十分な量で、洗剤または洗剤添加剤組成物に混合される。「クリーニング有効量」という用語は、食器などの基材に、クリーニング、染み除去、汚れ除去、白色化、脱臭または新鮮さ向上効果を生じることのできる如何なる量も意味する。現行の商業的な製造の実際的な点では、典型的な量は、洗剤組成物1gあたり、重量で5mgまで、より典型的には0.01mgから3mgの活性酵素である。他の言い方をすると、本明細書の組成物は、典型的には重量で約0.001%から約15%、好ましくは約0.01%から約10%の市販酵素製剤を含んでなる。プロテアーゼ酵素は、通常、組成物の1gあたり0.005から0.1アンソン単位(AU)の活性を与えるに十分な濃度でそのような市販製剤に存在している。自動食器洗い用などある種の洗剤では、触媒活性のない物質の全量を最低限にし、スポッティング(spotting)/フィルミング(被膜形成(filming))または他の最終結果を改善するため、市販製剤の活性酵素含量を増加させるのが望ましいであろう。より高い活性レベルも、非常に濃縮された洗剤配合物において望ましいであろう。したがって、本発明の酵素粒子は洗浄環境に望ましい量の酵素をもたらすよう配合される。

20

【0019】

本発明の範囲のプロテアーゼの好適な例は、*B. subtilis*および*B. licheniformis*の特定の菌株から得られるサブチリシンである。好適なプロテアーゼの1つは、*Bacillus*の株から得られ、8~12のpH範囲で最大活性を有する、以下「Novo」と称すデンマークのNovo Industries A/Sで開発されESPERASE(登録商標)として販売されているものである。この酵素およびアナログ酵素の調製は、Novoに付与された英国特許第1,243,784号に記載されている。他の好適なプロテアーゼには、Novoから市販のALCALASE(登録商標)およびオランダのInternational Bio-Synthetics, Inc., から市販のMAXATASE(登録商標); 1985年1月9日のEP 130,756Aに開示されたプロテアーゼA; 1987年4月28日のEP 303,761Aおよび1985年1月9日のEP 130,756Aに開示されたプロテアーゼBがある。Novoに付与されたWO 9318140 Aに記載された*Bacillus* sp. NCIMB 40338から得られる高pHプロテアーゼも参照のこと。プロテアーゼ、1つまたは複数の他の酵素および可逆的なプロテアーゼ阻害剤を含んでなる酵素洗剤は、Novoに付与されたWO 92035 29 Aに記載されている。他の好ましいプロテアーゼには、Procter & Gambleに付与されたWO 9510591Aのものがある。望まれる場合、吸着作用が低下し加水分解性が向上したプロテアーゼが、Procter & Gambleに付与されたWO 9507791に記載のとおり利用できる。本明細書に適した洗剤用の組換え型トリプシン様のプロテアーゼは、Novoに付与されたWO 9425583に記載されている。

30

40

【0020】

さらに詳細には、「プロテアーゼD」と称される特に好ましいプロテアーゼは、天然にみられないアミノ酸配列を有するカルボニルヒドロラーゼ変種であって、これは、*Bacillus amyloliquefaciens*サブチリシンの番号付けに従い、+76位に等価な前記カルボニルヒドロラーゼ中の位置、好ましくは、さらに+99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +195, +197, +20

50

4, +206, +216, +260, +265 および / または +274 位から成る群から選択されたものに等価な1つまたは複数のアミノ酸残基位置と組合わせて、複数のアミノ酸を異なるアミノ酸で置換することにより誘導されたカルボニルヒドロラーゼ変種であり、*B. amyloliquefaciens* サブチリシンの以下の残基組合せ：76/99；76/104；76/99/104；76/103/104；76/104/107；76/101/103/104；76/99/101/103/104；および76/101/104でのアミノ酸残基の置換、欠損または挿入が好ましく、76/103/104が最も好ましい。そのような酵素は、米国特許出願番号08/322,676号および第08/322,677号および Genencor International による1995年4月20日に公開のWO 95/10615に完全に記載されており、その開示を参照により本明細書の一部とする。有用なプロテアーゼは、The Procter & Gamble Company による1995年11月9日公開のPCT公開WO 95/30010；The Procter & Gamble Company による1995年11月9日公開のPCT公開WO 95/30011；およびThe Procter & Gamble Company による1995年11月9日公開のPCT公開WO 95/29979に記載されている。

【0021】

本明細書で、自動食器洗い目的に限定してはいないが特に自動食器洗い目的に好適なアミラーゼには、例えば、Novoに付与された英国特許第1,296,839号に記載された - アミラーゼ；International Bio-Synthesis Inc., のRAPIDASE（登録商標）、NovoのTERMAMYL（登録商標）がある。NovoのFUNGAMYL（登録商標）が特に有用である。安定性、例えば酸化安定性を改善するための酵素の工学処理は公知である。例えば、J. Biological Chem., Vol. 260, No. 11, June, 1985, pp. 6518-6521を参照のこと。本組成物のある好ましい実施態様は自動食器洗いタイプなどの洗剤において改善された安定性、特に1993年商業利用されていたTERMAMYL（登録商標）を基準点として測定された改善された酸化安定性を有するアミラーゼを使用することもできる。本明細書において好ましいこれらのアミラーゼは、上記の基準点アミラーゼに対して測定された、例えば、pH 9-10の緩衝液中の過酸化水素/テトラアセチルエチレンジアミンに対する酸化安定性；例えば、約60 などの通常の洗浄温度での熱安定性；または、例えば、約8から約11のpHでのアルカリ安定性のうち1つまたは複数における測定可能な改善により最低でも特徴づけられる「安定性強化」アミラーゼであるという特徴を共有している。安定性は、当業界に開示された技術試験のいずれを用いても測定できる。例えば、WO 9402597に開示されている参照文献を参照のこと。安定性強化されたアミラーゼは、NovoまたはGenencor International から入手できる。

【0022】

本明細書で非常に好ましいアミラーゼのある種類は、1つ、2つまたは複数のアミラーゼ菌株が直接の前駆体であるかどうかに関係なく、1つまたは複数のBacillusアミラーゼから、特にBacillus - アミラーゼから指定位置突然変異誘発を用いて誘導されたという共通性を有する。酸化安定性強化されたアミラーゼ対上記で確認した基準アミラーゼは、特に、本明細書の漂白洗剤組成物、より好ましくは塩素漂白とは異なり酸素漂白洗剤組成物での使用が好ましい。そのような好ましいアミラーゼには、(a)アラニンまたはスレオニン、好ましくはスレオニンを用いて、TERMAMYL（登録商標）として知られる*B. licheniformis* - アミラーゼの197位に位置するメチオニン残基の置換がなされた突然変異体、または*B. amyloliquefaciens*、*B. subtilis*または*B. stearothermophilus*などの類似の親アミラーゼの相同位置の変種によりさらに説明される、本明細書の前に組み込まれた1994年2月3日のNovoのWO 9402597によるアミラーゼ；(b)「Oxidatively Resistant alpha-Amylases」というタイトルで、第207回American Chemical Society National Meeting, 1994年3月13~17に、C. Mitchinsonにより提出された論文中で、Genencor International により記載されたような安定性強化アミラーゼがある。その論文中で、自動食器洗い用洗剤中の漂白剤は -

10

20

30

40

50

アミラーゼを不活性化させるが、酸化安定性が改善されたアミラーゼが Genencor により *B. licheniformis* NCIB8061 から作られたと記されていた。メチオニン (Met) は、修飾される可能性が最も高い残基と確認された。Met は、8, 15, 197, 256, 304, 366 および 438 の位置で、一度に 1 つ置換され、特定の突然変異体になるが、特に重要なのが M197L および M197T 変種であり、M197T 変種は最も安定な発現変種である。安定性は、CASCADE (登録商標) および SUNLIGHT (登録商標) 中で測定された; (c) 本明細書において特に好ましいアミラーゼは、WO9510603A に記載されたように、直接の親に追加の修飾を有するアミラーゼ変種であり、譲渡人である Novo から DURAMYL (登録商標) として入手可能である。他の特に好ましい酸化安定性強化アミラーゼには、Genencor International に付与された WO 9418314 および Novo に付与された WO 9402597 に記載のものがある。例えば、公知のキメラ、ハイブリッドまたは入手可能なアミラーゼの単純な親形態から指定位置突然変異誘発により誘導された他の如何なる酸化安定性強化アミラーゼも用いることができる。他の好ましい酵素修飾にもアクセス可能である。Novo に付与された WO 9509909 を参照のこと。

10

【0023】

他のアミラーゼ酵素には、WO 95/26397 および Novo Nordisk による同時係属出願 PCT/DK96/00056 に記載されているものがある。本発明の洗剤組成物に用いる具体的なアミラーゼ酵素としては、25 から 55 の温度範囲および 8 から 10 の範囲の pH 値で、Phadebas (登録商標) - アミラーゼ活性アッセイにより測定された Termamy 1 (登録商標) の特定活性より少なくとも 25% 高い特定活性を有することで特徴づけられている - アミラーゼがある (そのような Phadebas (登録商標) - アミラーゼ活性アッセイは、WO 95/26397 の 9 ~ 10 ページに記載されている)。本明細書には、参考文献中の SEQ ID リストに示されるアミノ酸配列と少なくとも 80% の相同性を持つ - アミラーゼも含まれる。これらの酵素は、好ましくは、組成物全体の重量の 0.00018% から 0.060% の純粋な酵素の濃度で、より好ましくは組成物全体の重量の 0.00024% から 0.048% の純粋な酵素の濃度で洗濯洗剤組成物に混合される。

20

【0024】

本明細書で使用可能なセルラーゼには、細菌性および真菌性の種類が含まれ、好ましくは 5 から 9.5 の間で至適な pH を有する。1984年3月6日の Barbesgoard 他の米国特許第 4,435,307 号には、*Humicola insolens* または *Humicola* 株 DSM1800 または *Aeromonas* 属に属するセルラーゼ 212 生産菌から得られる適切な真菌性セルラーゼおよび、海洋性軟体類、*Dolabella Auricula Solander* の肝臓から抽出されるセルラーゼが開示されている。適切なセルラーゼは、GB-A-2.075.028 号; GB-A-2.095.275 号 および DE-OS-2.247.832 号にも開示されている。CAREZYNE (登録商標) および CELLULZYME (登録商標) (Novo) は特に有用である。Novo に付与された WO 9117243 も参照のこと。

30

【0025】

洗剤用途に適切なリパーゼ酵素には、英国特許第 1,372,034 号に開示されているように、*Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154 などの *Pseudomonas* 群の微生物が生産するものがある。1978年2月24日に公開された特開昭 53-20487 号のリパーゼも参照のこと。このリパーゼは、日本、名古屋の Amano Pharmaceutical Co. Ltd., からリパーゼ P「Amano」または「Amano-P」の商標で市販されている。他の好適な市販リパーゼには Amano-CES、リパーゼ ex *Chromobacter viscosum*、例えば日本、田方の Toyo Jozo Co., から市販される *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673; 米国の U.S. Biochemical Corp. およびオランダの Disoynt Co. から市販の *Chromobacter viscosum*・リパーゼ; リパーゼ ex *Pseudomonas gladioli* がある。*Humicola lanuginosa* から誘導され、Novo から市販されている LOPOLASE (登録商標) も本明細書で用いるのに好ましいリパーゼである。ペルオキシダーゼ酵素に対して

40

50

安定化されたリパーゼおよびアミラーゼは、Novoに付与されたWO 9414951Aに記載されている。WO 9205249およびRD 94359044も参照のこと。

【0026】

リパーゼ酵素に関する大量の出版物にもかかわらず、現在のところ、Humicola lanuginosaから誘導され、宿主としてのAspergillus oryzae中で生産されたリパーゼのみが、繊維（fabric）洗浄製品の添加剤として広範囲な用途を見いだしている。それは、上記のとおり、Novo NordiskからLipolase™と言う商標で入手可能である。Lipolaseの染み除去性能を最適にするために、Novo Nordiskは、いくつかの変種を作った。WO 92/05249に記載のとおり、天然Humicola lanuginosaリパーゼのD96L変種は、野生型のリパーゼに対し（リットル当たり0.075から2.5mgのタンパク質の量で比較した酵素）4.4倍ラード汚れ除去効率が改善された。Novo Nordiskにより1994年3月10日発行された研究発表第35944号は、リパーゼ変種（D96L）は、洗浄液のリットル当たり0.001から100mg（5～500,000LU/リットル）のリパーゼ変種に相当する量で加えることができると開示している。本発明は、特にD96Lが洗浄溶液のリットル当たり約50LUから約8500LUの範囲の濃度で用いられる場合、本明細書に開示された方法で、中程度の鎖の分岐した界面活性剤界面活性剤を含む洗剤組成物中に低濃度のD96L変種を用いて、改善された繊維の白度維持の利益を提供する。

10

【0027】

本明細書での使用に適したクチナーゼ酵素は、Genencorに付与されたWO 8809367 Aに記載されている。

20

【0028】

ペルオキシダーゼ酵素は、「溶液漂白」または支持体から除去された染料または顔料が洗浄中に洗浄液中の他の支持体に移るのを防ぐため、例えば過炭酸塩、過ホウ酸塩、過酸化水素などの酸素源と組合わせて使用してもよい。公知のペルオキシダーゼには、セイヨウワサビペルオキシダーゼ、リグニナーゼおよびクロロ-またはプロモ-ペルオキシダーゼなどのハロペルオキシダーゼがある。ペルオキシダーゼ含有洗剤組成物は、1989年10月19日Novoに付与されたWO 89099813 AおよびNovoに付与されたWO 8909813Aに開示されている。

【0029】

ある範囲の酵素物質およびその合成洗剤組成物への混合手段は、Genencor Internationalに付与されたWO 9307263AおよびWO9307260A、Novoに付与されたWO8908694A、McCarty他に1971年1月5日に付与された米国特許第3,553,139号に開示されている。酵素は、1978年7月18日のPlace他の米国特許第4,101,457号および1985年3月26日のHughesの米国特許第4,507,219号にさらに開示されている。液体洗剤配合物に有用な酵素物質およびそのような配合物へのその混合は、1981年4月14日のHora他の米国特許第4,261,868号に開示されている。洗剤に用いる酵素はさまざまな技術で安定化することができる。酵素安定化技術は、1971年8月17日のGedghe他の米国特許第3,600,319号および1986年10月29日のVenegasの欧州特許第199,405号および第200,586号に開示および例示されている。酵素安定化系も、例えば米国特許第3,519,570号に開示されている。プロテアーゼ、キシラーゼおよびセルラーゼを生産する有用なBacillus, sp. AC13もNovoに付与されたWO 9401532に記載されている。

30

【0030】

さらに、上述の酵素の混合物を用いることもできる。そのような場合には、プロテアーゼ酵素の混合物を用いることが望ましい。キモトリプシン様プロテアーゼ酵素およびトリプシン様プロテアーゼ酵素の混合物が特に好ましい。

40

【0031】

本発明によれば、キモトリプシン様酵素は、以下に定義する活性比が約15を越えるものである。特に、上記で「プロテアーゼD」と特定されたものがこの種類の酵素用に好まし

50

い。本発明における使用に適した他のキモトリプシン様プロテアーゼ酵素には、*Bacillus* の菌株から得られるものがあり、これはpH範囲8～12の間で最大の活性を有し、以下「Novo」と称するデンマークのNovo Industries A/Sで開発され、ESPERASE（登録商標）として市販されている。この酵素およびアナログ酵素の調製は、Novoに付与された英国特許1,243,784号に記載されている。他の適切なプロテアーゼには、NovoのALCALASE（登録商標）ならびにBPN'およびCarlsbergとして知られるプロテアーゼがある。

【0032】

本発明によれば、トリプシン様酵素は、以下で定義する活性比が約10未満、好ましくは約8未満のものである。上記の要件を満たす特に適したプロテアーゼ酵素は、NovoのSAVINASE（登録商標）およびGenencor InternationalのPURAFECT（登録商標）の登録商標名で市販されているものを含む、*Bacillus Lentus*サブチリシンから得られるプロテアーゼ酵素などの微生物アルカリプロテイナーゼである。

10

【0033】

本発明による他の特に好ましいトリプシン様プロテアーゼ酵素には、210位と以下の残基：+33，+62，+67，+76，+100，+101，+103，+104，+107，+128，+129，+130，+132，+135，+156，+158，+164，+166，+167，+170，+209，+215，+217，+218および+222位の1つまたは複数との組み合わせに対応する前駆カルボニルヒドロラーゼの複数のアミノ酸残基を、異なるアミノ酸で置換することにより誘導された天然由来でないカルボニルヒドロラーゼ変種があり、ここで番号位置は、*Bacillus amyloliquefaciens*からの天然由来サブチリシンまたは他のカルボニルヒドロラーゼまたはサブチリシン、例えば*Bacillus lentus*サブチリシンなどの中での等価なアミノ酸残基に対応している。

20

【0034】

本発明に有用な好ましい変種プロテアーゼ酵素は、下記組合せ：210/156；210/166；210/76；210/103；210/104；210/217；210/156/166；210/156/217；210/166/217；210/76/156；210/76/166；210/76/217；210/76/156/166；210/76/156/217；210/76/166/217；210/76/103/156；210/76/103/166；210/76/103/217；210/76/104/156；210/76/104/166；210/76/104/217；210/76/103/104/156；210/76/103/104/166；210/76/103/104/217；210/76/103/104/156/166；210/76/103/104/156/217；210/76/103/104/166/217および/または210/76/103/104/156/166/217；210/76/103/104/166/222；210/67/76/103/104/166/222；210/67/76/103/104/166/218/222で、アミノ酸残基の置換、欠損および挿入を含んでなる。最も好ましくは、本発明に有用な変種酵素は、*B. lentus*サブチリシンの以下の残基組合せ：210/156；210/166；210/217；210/156/166；210/156/217；210/166/217；210/76/156/166；210/76/103/156/166および210/76/103/104/156/166で、アミノ酸残基の置換、欠損および挿入を含んでなり、210/76/103/104/156/166が最も好ましい。

30

40

【0035】

本明細書において有用なプロテアーゼ酵素は、指定されたアミノ酸残基位置における19の天然由来のL-アミノ酸のいずれもの置換をも包含する。そのような置換は、どのような前駆サブチリシン（原核生物、真核生物、哺乳動物など）においても行うことができる。本出願書全体を通して、さまざまなアミノ酸を共通な1文字および3文字コードで表している。このようなコードはDale, M.W. (1989), Molecular G

50

enetics of Bacteria, John Wiley & Sons, Ltd., Appendix Bに確認される。

【0036】

特定アミノ酸残基位置の各々で行われる置換には、限定はしないものの、+210位におけるI、V、LおよびAを含む置換、+33、+62、+76、+100、+101、+103、+104、+107、+128、+129、+130、+132、+135、+156、+158、+164、+166、+167、+170、+209、+215、+217および+218位におけるDまたはEの置換、76位におけるD、H、E、G、F、K、PおよびNを含む置換；103位におけるQ、T、D、E、Y、K、G、RおよびSを含む置換；ならびに、104位におけるS、Y、I、L、M、A、W、D、T、GおよびVを含む置換；ならびに、222位におけるS、C、Aを含む置換を含むことが好ましい。上述のトリプシン様酵素は、1997年6月日に出願されたRai他の「PROTEASE ENZYMES FOR TOUGH CLEANING AND COMPOSITIONS INCORPORATING SAME」というタイトルの米国特許出願第号(P & G整理番号)に完全に開示されている。

10

【0037】

(特異性/活性比)

以上で議論されたように、基質特異性は、一般的に2つの合成基質に対する酵素の作用により説明される。2つの合成基質のうち1つが入った溶液に酵素が入れられる。次いで、問題とする酵素がその合成基質を加水分解する能力が測定される。本発明の目的には、本発明の酵素の特異性を測定するために用いられる合成基質は、合成基質N-サクシニル-アラニル-アラニル-プロリル-フェニルアラニル-p-ニトロアニリド、以下suc-AAPF-pNA、および合成基質N-ベンジル-バリル-アラガニル-リジル-p-ニトロアニリド、以下bVGA-pNAであり、その両方が、SIGMA Chemicalsから入手できる。これらの合成基質は両方とも当業者に公知である。トリプシン様特異性を有する酵素の種類に属するプロテアーゼは、合成基質bVGA-pNAを優先的に加水分解するが、合成基質suc-AAPF-pNAをはるかに少ない割合で加水分解する。逆に言えば、キモトリプシン様プロテアーゼ酵素は、合成基質bVGA-pNAを優先的に加水分解し、suc-AAPF-pNAをはるかに少ない割合で加水分解する。

20

30

【0038】

プロテアーゼ酵素の全体的な特異性は、合成基質のそれぞれに対する酵素の特異性を測定し、次いで2つの合成基質における酵素活性の比をとることにより決定できる。したがって、本発明の目的には、活性特異性比は、以下の式：

[suc-AAPF-pNAにおける活性] / [bVGR-pNAにおける活性]

により決定される。本発明の目的には、約10未満、より好ましくは約8未満、最も好ましくは約7未満の比を有する酵素が、トリプシン様特異性を示すと考えられ、本発明の目的には、約15を越える、好ましくは約17.5を越える、最も好ましくは約20を越える比を有する酵素はキモトリプシン様特異性を示していると考えられる。

【0039】

本発明の目的には、特異性は、以下に詳細に示すように2種の合成基質に対して測定および決定される。以下の試験が利用される。pH 8.6、温度25のTrisma緩衝剤(12.109gのTris Base(0.1M)、1.471gのCaCl₂·2H₂O(0.01M)、3.1622gのNa₂S₂O₃(0.02M)の組合せから調製し、pHを1NのH₂SO₄で調整)5mLを、標準的な10mLの試験管に加える。1Mグリシン緩衝剤中の試験すべき活性酵素0.5ppmを試験管に加える。緩衝溶液1mLあたり約1.25mgの合成基質を試験管に加える。混合物を25で15分間インキュベートする。インキュベーション時間の終了とともに、酵素阻害剤、PMSFを緩衝溶液1mLあたり約0.5mgの濃度で混合物に加える。混合物の吸光度またはOD値を、Gilford Response UV spectrometer, Model #1019を

40

50

用い、410nmの波長の可視光で読み取って決定する。前記吸光度は、合成酵素に対する酵素の活性を示している。吸光度が大きいほど、その基質に対する活性のレベルは高い。したがって、本発明の目的には、吸光度は酵素活性に等しい。

【0040】

本発明の混合プロテアーゼ酵素系は、組成物の重量で約10%未満、より好ましくは約5%未満、さらにより好ましくは約2%未満の最高濃度から、約0.0001%を越える、より好ましくは約0.1%を越える、さらにより好ましくは約0.5%を越える最低濃度で組成物に使用される。系自体の中に関して、キモトリプシン様プロテアーゼ酵素のトリプシン様プロテアーゼ酵素に対する比は、約0.5:1から約10:1、より好ましくは約2:1から約5:1、最も好ましくは約1:1から約3:1の範囲である。また、好ましくは、本明細書での酵素と漂白剤との比(E/B比)と呼ばれる、組成物100グラム中の活性プロテアーゼのmg数と、洗浄溶液中のペルオキシ酸から出たppm理論有効O₂(「AvO₂」)ppmとの比が約1:1から約20:1になるような充分な量でプロテアーゼ酵素は組成物中に存在する。プロテアーゼ酵素が用いられているさまざまなクリーニング組成物が数例、以下でさらに詳細に議論される。

10

【0041】

(コア製造)

酵素を含んでなるコア物質の製造は、配合者の要求および利用可能な機器に従い、様々な方法を用いて行うことができる。以下はさまざまな製造方法を説明し、制限のためではなく配合者の便宜のために含まれる。

20

【0042】

本明細書での粒子は、「マルム(marumes)」として配合することができる。マルムおよびその製造は、米国特許第4,016,041号および英国特許第1,361,387号に開示されている。マルムは、Fuji Paudal, KKから市販の、商標「Marumerizer」で知られる装置で調製でき、米国特許第3,277,520号およびドイツ特許第1,294,351号に記載されている。基本的に、マルムの形成は、酵素および担体を含んでなる針状の押出物を球状にするものである。押出物はMarumerizerTM装置に供給され、それは遠心力により針状物に作用して、針状物を「マルム」と呼ばれる球状粒子に形成する。

【0043】

他の方法では、本明細書でのコア層は「プリル(prill)」の形態で製造することもできる。基本的に、この方法では、酵素および担体溶融物を含んでなるスラリーを、スプレーヘッドを通して冷却チャンパーに導かれる。生じるプリルの粒度は、スラリーの噴霧液滴を制御することにより調整できる。液滴の大きさはスラリーの粘度、噴霧圧力などに依存する。プリルの製造は、米国特許第3,749,671号により完全に開示されている。

30

【0044】

さらに他の方法では、本明細書の粒子は、以下の基本的な工程を含んでなる方法により製造される。

(i) 担体材料が軟化した、または溶けた状態で、攪拌しながら、粒子、乾燥した酵素を担体材料と混合し、実質的に均一な混合物を形成する工程、

(ii) 生じた混合物を固化するため急速に冷却する工程、次いで

40

(iii) 必要に応じて、さらに生じた固化した混合物を細工し、所望の複合粒子を形成する工程。

さらに他の方法では、市販のコア物質が用いられ、米国特許第4,707,287号に記載のとおり、次いで酵素層でコーティングされるが、その開示を参照により本明細書の一部とする。

【0045】

本明細書の粒子の好ましい製造方法には、コア物質の最上面に連続的な層を加えることにより粒体を大きくするための、流動床における担体の層の堆積、Wursterタイプの塗布装置、ドラム造粒処理、パンコーターおよび類似の技術があり、それらは全て粒子製造の当業者にはよく知られている。本明細書の複合粒子製造での使用に適した典型的な方

50

法は、参照により本明細書の一部とした米国特許第5,324,649号に詳細に記載されている。

【0046】

(担体材料)

本明細書での複合粒子は、上記のように、酵素をマトリックスの中に取り込む1つまたは複数の「担体」材料を用いて製造してもよい。酵素は水性媒体中で使用される予定であるから、担体材料は、酵素を放出してその洗浄機能を発揮するため、予定された使用条件下で水に溶解または容易に分散しなければならない。担体材料は、加工条件および造粒後、粒子の酵素成分との反応に不活性でなくてはならない。さらに、担体材料は、以下に記すように、好ましくは未結合水として存在する水分を実質的に含んでではない。

10

【0047】

ある形態では、本明細書の可溶性または分散性の複合酵素粒子は、不活性で、水に分散可能なまたは水溶性の典型的には無機の粒体材料とバインダーの混合物を含んでもよい。前記バインダーは、酵素および粒体材料を含む完全な粒子を提供するように働く。そのような粒子は、典型的には、重量で約50%から約95%の粒体材料；重量で約5%から約50%のバインダー；および重量で約0.01%から約15%の酵素を含んでなる。

【0048】

そのような粒子に有用な粒体材料は、不活性な無機塩である。「不活性」とは、塩が酵素と有害な方法で反応しないことを意味する。非制限的な例としては、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、および他のアンモニウムおよびアルカリ金属硫酸塩、炭酸塩およびシリケートなどがある。

20

【0049】

適切な有機バインダーとしては、水溶性有機単独または共重合性ポリカルボン酸またはその塩があり、ポリカルボン酸は2つ以下の炭素原子で互いに分かれた少なくとも2つのカルボキシ基を含んでなる。後者の種類のポリマーは、GB-A-1,596,756に開示されている。そのような化合物の好ましい例は、アクリル酸を含むポリマーであり、すなわちアクリル酸のホモポリマーならびに、適切な他のモノマー単位のいずれかとのコポリマーであり、これは2,000から100,000の平均分子量を有するポリマーである。適切な他のモノマー単位としては、修飾されたアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、アコニット酸 (aconitic)、メサコン酸、シトラコン酸およびメチレンマロン酸またはそれらの塩、マレイン酸無水物、アクリルアミド、アルキレン、ビニルメチルエーテル、スチレンおよびそれらの混合物がある。20,000から100,000の平均分子量を有するアクリル酸とマレイン酸無水物のコポリマーが好ましい。

30

【0050】

好ましいアクリル酸含有ポリマーは、15,000未満の平均分子量を有し、BASF GmbHからSokalan PA30, PA20, PA15, PA10およびSokalan CP10の商標で販売されているものならびにRohmand HaasからAcusol 445Nの商標で販売されているものがある。他の好適なポリマーには、Acusol 450Nおよび410Nがある。

【0051】

他の好ましいアクリル酸含有コポリマーには、モノマー単位として、a)重量で90%から10%、好ましくは80%から20%のアクリル酸およびその塩ならびにb)重量で10%から90%、好ましくは20%から80%の、一般式 - [CR₂-CR₁(CO-O-R₃)] - を有する置換アクリルモノマーまたはその塩を含むものであり、ここで式中、置換基R₁、R₂またはR₃のうち少なくとも1つ、好ましくはR₁およびR₂が炭素数1~4のアルキルまたはヒドロキシアルキル基であり、R₁またはR₂は水素であり、R₃は水素またはアルカリ金属塩であることができる。R₁がメチル、R₂が水素である置換アクリルモノマー(すなわちメタクリル酸モノマー)が最も好ましい。この種類の最も好ましいコポリマーは、4500から3000の平均分子量を有し、重量で60%から80%のアクリル酸および重量で40%から20%のメタクリル酸を含有する。適切な例には、R o

40

50

hm & Haas から市販の Acusol 480N がある。

【0052】

ポリアミノ化合物は、EP-A-305282, EP-A-305283 および EP-A-351629 に開示されているものなどのアスパラギン酸から誘導されたものを含み、本明細書において有機バインダーとして有用である。

【0053】

マレイン酸、アクリル酸、ポリアスパラギン酸およびビニルアルコールから選択されたモノマー単位を含有するターポリマー、特に 5,000 から 10,000 の平均分子量を有するものも本明細書において適切である。

【0054】

本明細書において適切な他の有機バインダーには、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびエチルヒドロキシエチルセルロースのような電荷を帯びたまたは電荷を帯びていないセルロース誘導体のいずれも、基本的に含まれる。

【0055】

適切な他のバインダーとしては、アルコール 1 モルに対して 5 ~ 100 モルのエチレンオキシドを含有する $C_{10} \sim C_{20}$ アルコールエトキシレート、より好ましくはアルコール 1 モルに対して 20 ~ 100 モルのエチレンオキシドを含有する $C_{15} \sim C_{20}$ 1 級アルコールエトキシレートがある。

【0056】

他の好ましいバインダーには、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、平均分子量が 12,000 から 700,000 のポリビニルピロリドンおよび平均分子量が 600 から 5×10^6 、好ましくは 1000 から 400,000、最も好ましくは 1000 から 10,000 のポリエチレングリコール (PEG) がある。マレイン酸無水物がポリマーの少なくとも 20 モル% を構成しているマレイン酸無水物と、エチレン、メチルビニルエーテル、メタクリル酸とのコポリマーは、バインダー剤として有用なポリマー性物質のさらなる例である。これらのポリマー性物質は、それ自体で、または水、プロピレングリコール、1 モルあたり 5 ~ 100 モルのエチレンオキシドを含有する上述の $C_{10} \sim C_{20}$ アルコールエトキシレートなどの溶媒と組合わせて用いることができる。バインダーのさらなる例としては、 $C_{10} \sim C_{20}$ モノおよびジグリセロールエーテルおよび $C_{10} \sim C_{20}$ 脂肪酸がある。

【0057】

本明細書の複合粒子の製造での使用に適した他の担体材料としては、典型的には約 1400 から約 35,000 の範囲の分子量を有し (PEG 1400 ~ PEG 35000)、好ましくは約 38 から約 77 の範囲の融点を有するポリエチレングリコール (「PEG」); 好ましくは約 38 から約 77 の範囲の融点を有する脂肪酸および/または脂肪アミン; 好ましくは約 38 から約 77 の範囲の融点を有する脂肪アルコール; 好ましくは約 38 から約 77 の範囲の融点を有するエチレンオキシドまたは混合されたエチレン/プロピレンオキシドの縮合生成物および/または EO および/または PO と直鎖または分岐鎖のアルコールとのそのような縮合生成物; および上記の混合物があるが、これは例示のためであり、限定するものではない。好ましくは約 38 から約 77 の範囲の融点を有するパラフィンワックスも、単独で、または上記の担体材料と組み合わせて使用できる。

【0058】

約 38 (100 °F) から約 43 (110 °F) の範囲で溶けるパラフィンワックス、 $C_{16} \sim C_{20}$ 脂肪酸およびエトキシ化 $C_{16} \sim C_{20}$ アルコールも担体材料として適している。適切な担体材料の混合物も考えられる。

【0059】

配合者の要求に従い、微粒化セルロース繊維 (米国特許第 4,106,991 号参照)、糖、デンプンなどを含む、さまざまな他の材料を担体に用いることができる。用いられる場合、そ

10

20

30

40

50

のような他の材料は、典型的には、重量で、本明細書の複合粒子の約2%から約50%を構成する。

【0060】

(バリア層)

本発明の複合粒子のバリア層は、水溶性カルボキシレート化合物を含んでなる。バリア層は他の成分を含んでもよいが、バリア層は、大部分は水溶性カルボキシレートである。典型的には、バリア層は、少なくとも50%の水溶性カルボキシレート、より好ましくは少なくとも75%の水溶性カルボキシレートを含む。本発明の目的には、「水溶性カルボキシレート化合物」という語句は、カルボキシレート、ジカルボキシレートおよびポリカルボキシレートアニオンを含む。好ましくは、水溶性カルボキシレートは、金属または窒素主体のカチオンの塩である。好ましい金属には、ナトリウムなどのアルカリ金属がある。好ましい窒素主体のカチオンには、アンモニウム化合物がある。好ましいカルボキシレート化合物には、クエン酸塩、コハク酸塩およびマレイン酸塩があり、クエン酸塩がより好ましく、クエン酸ナトリウム2水和物が最も好ましい。もちろん、カルボキシレートの混合物を使用することもできる。理論に縛られることを望むのではないが、バリア化合物、特にクエン酸ナトリウムは粒子の周りに堅い結晶構造を形成し、それが酸化劣化に対するバリアとして作用すると考えられている。したがって、バリア層の使用により、優れた酵素粒子が提供される。バリア層は、粒子の重量で約1%から約50%、好ましくは約5%から約40%、最も好ましくは約10%から約30%の濃度で使用される。

【0061】

(外側の被膜層)

外側の被膜層は、任意に、しかし好ましくは、バリア層の上に塗布される。被膜層は、付加的なレベルの酵素含有コアの保護、低減されるダスティング(dusting)、向上した溶解度などを含むがこれらに限定されないいくつかの追加の利益を本発明の酵素粒子に与え得る。被膜層は、バリア層が存在しない場合に酵素の安定性に備える必要はないが、バリア層が存在する場合にバリア層と連結して酸化浸食を低減するのに活性があるほど十分に非反応性でなくてはならない。被膜層は、典型的には、約0.1%から約60%の、より好ましくは約1%から約30%の濃度で存在する。

【0062】

適当な材料には、水溶性ポリマー、脂肪酸、ワックス、界面活性剤/分散剤およびアルカリ性物質があり、すべて前に「担体」材料として記載された。水溶性ポリマーの例としては、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプンがあるがこれらに限定されず、最も好ましくはヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロースがある。適切な界面活性剤には、Shell Oil Co.のNeodol(登録商標)およびRohm and HassのTriton(登録商標)などの非イオン性界面活性剤および湿潤剤がある。アルカリ性物質の適切な例には、シリケート、炭酸塩および重炭酸塩があり、特にケイ酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属がある。さらに、外層は、粘土およびゼオライトなどのさまざまな「自由流動(free-flow)」剤を含んでもよい。

【0063】

最後に、外層は、白色体質顔料、顔料、CaCO₃およびタルクなどの充填剤、PEGおよびPVPなどの可塑化剤またはTiO₂などの他の着色剤を含むがこれらに限定されないさまざまな添加剤を含んでもよい。

【0064】

(安定化添加剤)

本発明の複合粒子は、酵素の安定性を向上させるため、すなわち酸化を低減し、臭いを最小限にするなどのため、安定化添加剤を含んでもよい。安定化添加剤は、酵素含有コア、バリア層および外側の被膜層を含む複合粒子の各層または全層に添加してもよい。本発明による安定化添加剤は、粒子の重量で約0.1%から約60%、より好ましくは粒子の重量で約0.1%から約25%、最も好ましくは粒子の重量で約0.5%から約10%の濃

10

20

30

40

50

度で粒子中に存在してもよい。

【0065】

本明細書で用いる「安定剤」には、酸化防止剤、キレート剤、ラジカルクエンチ剤、アルカリ性成分および還元剤がある。これらは、組成物の長期保存状態下での良好な臭いと酵素安定性を保証する。

【0066】

本発明の組成物に添加できる酸化防止剤の例としては、Eastman Chemical Products, Inc. から Tenox (登録商標) PG および Tenox S-1 の商標で市販されているアスコルピン酸、パルミチン酸アスコルビル、没食子酸プロピルの混合物; UOP Process Division から Sustane (登録商標) BHT の商標で市販のブチル化ヒドロキシトルエン; Eastman Chemical Products, Inc. から Tenox TBHQ の商標で市販のターシャリーブチルヒドロキノン; Eastman Chemical Products, Inc. から Tenox GT-1 / GT-2 として市販の天然トコフェロール; および Eastman Chemical Products, Inc. から BHT として市販のブチル化ヒドロキシアニソールがある。もちろん、これらの混合物中の成分、アスコルピン酸、パルミチン酸アスコルビル、BHT、BHQ および BHA のいずれも個別に使用することもできる。

【0067】

還元剤の例としては、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸、亜硫酸塩、チオ硫酸塩および重亜硫酸塩があり、特にナトリウムなどのアルカリ金属およびその混合物がある。

【0068】

本発明に使用するのに適切なラジカルクエンチ剤としては、Ciba-Geigy から市販の Tinuvin シリーズがある。

【0069】

本発明に使用するのに適切なアルカリ性物質の例としては、シリケート、炭酸塩および重炭酸塩があり、特にナトリウムなどのアルカリ金属がある。キレート剤は、アミノカルボキシレート、アミノホスホネート、多官能置換芳香族キレート剤およびそれらの混合物からなる群から選択してもよく、全て以下で定義される。

【0070】

任意のキレート剤として有用なアミノカルボキシレートには、エチレンジアミンテトラアセテート、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレントトラアミンヘキサセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテートおよびエタノールジグリシン、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およびそれらの混合物がある。

【0071】

アミノホスホネートは、少なくとも低濃度の全リンが洗剤組成物中に許容される場合、本発明の粒子中でキレート剤として使用するのに好適であり、DEQUEST としてのエチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホネート)がある。好ましくは、これらのアミノホスホネートは炭素数が約6を越えるアルカリまたはアルキレン基を含まない。

【0072】

多官能置換芳香族キレート剤も、本明細書の組成物に有用である。Connor 他に付与された1974年5月21日に発行の米国特許第3,812,044号を参照のこと。この種類の酸型の好ましい化合物は、1,2-ジヒドロキシ-3,5-ジスルホベンゼンなどのジヒドロキシジスルホベンゼンである。

【0073】

本明細書での使用に利用可能な生分解性キレート剤は、エチレンジアミンジスクシネート(「EDDS」)、特に、Hartman および Perkins に付与された1987年11月3日の米国特許第4,704,233号に記載される[S,S]異性体である。

【0074】

(粒子水分含量)

最終複合粒子は、製品内安定性を助長し、複合粒子の粘着性を最小限にするために、低い水分含量を有しなければならない。好ましくは、複合粒子は約10%未満の、好ましくは約6%未満の、より好ましくは約3%未満の、最も好ましくは1%未満の遊離の水分含量を有する。過剰な遊離水は、標準的な乾燥方法により除去できる。

【0075】

(洗剤組成物)

本明細書の複合粒子は、洗剤組成物、特に食器洗い作業に用いるために設計されたものであるが、洗濯組成物も含む洗剤組成物の有用な成分である。そのような洗剤組成物は、特に、pH調整および洗剤ビルダー成分、他の漂白剤、漂白活性剤、シリケート、分散剤ポリマー、低起泡性非イオン性界面活性剤、アニオンコサーファクタント、酵素安定剤、泡抑制剤、腐食防止剤、充填剤、ハイドロトロブおよび香料から選択される公知の洗剤組成物をさらに含んでもよい。

10

【0076】

好ましい粒状または粉末洗剤組成物は、重量で

(a) 約0.1%から約10%の前述のような酵素複合粒子；

(b) 約0.01%から約8% (利用可能な酸素「AvO」として) のペルオキシゲン漂白剤を含んでなる漂白成分；

(c) STPP、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの混合物から選択される水溶性塩、ビルダーまたは塩/ビルダー混合物から成る約0.1%から約90%のpH調整成分；

20

(d) 約3%から約20%のシリケート (SiO₂として)；

(e) 特にアミノオキシド以外の約0%から約10%の低起泡性非イオン性界面活性剤；

(f) 約0%から約10%の泡抑制剤；

(g) 約0%から約25%の分散剤ポリマーを含んでなる。

そのような組成物は、典型的には、約9.5から約11.5の使用中の洗浄溶液pHを提供するように配合される。

【0077】

(酵素安定化系)

本明細書の酵素含有組成物は、重量で約0.001%から約10%、好ましくは約0.005%から約8%、最も好ましくは約0.01%から約6%の酵素安定化系を含んでもよい。酵素安定化系は、洗浄酵素と適合性があればいかなる安定化系でもよい。そのような系は、本質的に他の配合活動家により提供されるか、その配合者または洗浄力のある酵素の製造者により別に添加されるであろう。そのような安定化系は、例えば、カルシウムイオン、ホウ酸、プロピレングリコール、短鎖カルボン酸、ボロン酸 (boronic acid) およびそれらの混合物を含むことができ、洗剤組成物の種類および物理的形態により、異なる安定化の問題に対処するために設計されることができる。

30

【0078】

ある安定化の手法は、完成した組成物中でのカルシウムおよび/またはマグネシウムイオンの水溶性源の使用であり、これはカルシウムおよび/またはマグネシウムイオンを酵素に提供する。カルシウムイオンは一般的にマグネシウムイオンより有効であり、1種のカチオンのみ用いる場合はカルシウムイオンが本明細書で好ましい。典型的な洗剤組成物、特に液体の組成物は、完成した洗剤組成物のリットル当たり、約1から約30、好ましくは約2から約20、より好ましくは約8から約12ミリモルのカルシウムイオンを含んでなるが、混合される酵素の多様性、種類および濃度を含む因子により変動も可能である。好ましくは、水溶性カルシウムまたはマグネシウム塩が使用され、これには例えば、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、ギ酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、マレイン酸カルシウム、水酸化カルシウムおよび酢酸カルシウムが含まれる。より一般的には、硫酸カルシウムまたは、例示したカルシウム塩に対応するマグネシウム塩を用いてもよい。さらに高濃度のカルシウムおよび/またはマグネシウムも、例えばある種の界面活性剤の油脂切断作用を促進するために、もちろん有用である。

40

50

【 0 0 7 9 】

他の安定化手法は、ホウ酸塩種の使用による。Seversonの米国特許第4,537,706号を参照のこと。ホウ酸塩安定剤を用いる場合、組成物の10%までまたはそれ以上の濃度であるが、より典型的には、約3%までの濃度のホウ酸または、ホウ砂またはオルトホウ酸塩などの他のホウ酸塩化合物が、液体洗剤用途には適切である。フェニルボロン酸、ブタンボロン酸、p-プロモフェニルボロン酸などの置換されたホウ酸もホウ酸の代わりに用いることができ、洗剤組成物中の全ホウ素の低減された濃度が、そのような置換されたホウ素誘導体の使用により可能である。

【 0 0 8 0 】

自動食器洗い組成物例の安定化系は、特にアルカリ条件下で、多くの水道に存在する塩素漂白種が酵素を攻撃し不活性化するのを防止するため添加される、重量で0から約10%、好ましくは約0.01%から約6%の塩素漂白スカベンジャーをさらに含んでもよい。水中の塩素濃度は、典型的には約0.5ppmから約1.75ppmの範囲であり低いかもしれないが、例えば食器洗浄中に酵素と接触する水の全体積中の利用可能な塩素は、比較的高くなりうる。したがって、使用中の塩素に対する酵素安定性が問題になるときもある。塩素漂白と反応する能力を有する過ホウ酸塩または過炭酸塩は、安定化系から個別に発生する量で本組成物にいくらか存在しているので、塩素に対する追加の安定剤の使用は最も一般的には必須ではないが、それらを使用するとより良い結果が得られるであろう。

【 0 0 8 1 】

適切な塩素スカベンジャーアニオンは広く知られており、容易に入手でき、使用するならば、アンモニウムカチオンと亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヨウ化物などを含有する塩であることができる。カルバメート、アスコルベートなどの酸化防止剤、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)などの有機アミンまたはそのアルカリ金属塩、モノエタノールアミン(MEA)およびそれらの混合物も同様に使用できる。同様に、異なる酵素が最大の適合性を有するように、特殊な酵素阻害系を混合することもできる。重亜硫酸塩、硝酸塩、塩化物など他の従来型のスカベンジャー、過ホウ酸ナトリウム4水和物、過ホウ酸ナトリウム1水和物および過炭酸ナトリウムなどの過酸化水素源ならびにホスフェート、縮合リン酸、酢酸塩、安息香酸塩、クエン酸塩、ギ酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、サリチル酸塩などおよびそれらの混合物も所望ならば使用できる。一般的に、塩素スカベンジャー機能は、よりよく認識されている機能(例、過酸化水素源)ごとに別々に列記されている成分により実行され得るので、所望の程度にその機能を実行する化合物が本発明の酵素を含有する実施態様に不在でなければ、別の塩素スカベンジャーを加える絶対的な要件はない。そうであっても、スカベンジャーは最高の結果のためにのみ添加される。さらに、配合者は、使用する場合、配合すると他の反応性成分と極めて適合性のない如何なる酵素スカベンジャーまたは安定剤の使用も避けるために、化学者の通常の技術を用いる。アンモニウム塩の使用に関して言うと、そのような塩は洗剤組成物と簡単に混合できるが、保存中に吸湿しやすく、かつ/またはアンモニアを遊離しやすい。したがって、そのような物質が存在する場合、Baginski他の米国特許第4,652,392号に記載されているもののように粒子中で保護することが望ましい。

【 0 0 8 2 】

(洗剤塩)

本発明は、適切なビルダーまたは洗剤塩を含んでもよい。洗剤塩/ビルダーのレベルは、組成物の最終用途および所望される物理形態に依存して広い範囲で変わり得る。存在する場合、組成物は普通少なくとも重量で約1%、より典型的には約10%から約80%、さらにより典型的には約15%から約50%ビルダーを含み得る。しかし、これより低濃度および高濃度を排除するものではない。

【 0 0 8 3 】

無機およびリン含有洗剤塩としては、ポリリン酸(トリポリリン酸塩、ピロリン酸塩およびガラス状高分子メタリン酸塩により例示される)のアルカリ金属、アンモニウムおよびアルカノールアンモニウム塩、ホスホネート、フィチン酸、シリケート、炭酸塩(重炭酸

10

20

30

40

50

塩およびセスキ炭酸塩を含む)、硫酸塩およびアルミノシリケートがあるが、これらに限定されない。しかし、ある場所では、無リンの塩が求められる。重要なことは、本明細書の組成物は、クエン酸塩などのいわゆる「弱い」ビルダー(ホスフェートと比較して)の存在下においても、またはゼオライトまたは層状のシリケートビルダーなどで起こりうるいわゆる「ビルダー不足(underbuilt)」の状態においても驚くほどよく機能する。

【0084】

シリケートビルダーの例は、アルカリ金属シリケートであり、特に $\text{SiO}_2 : \text{NaO}_2$ の比が1.6 : 1から3.2 : 1の範囲であるものであり、1987年5月12日にH. P. Rickに発行された米国特許第4,664,839号に記載された層状ケイ酸ナトリウムである。NaSKS-6は、Hoechstにより販売される結晶層状シリケートの商標である(通常本明細書では「SKS-6」と省略される)。ゼオライトビルダーとは異なり、NaSKS-6ビルダーはアルミニウムを含まない。NaSKS-6は $-\text{Na}_2\text{SiO}_5$ の形態の層状シリケートである。ドイツDE-A-3,417,649およびDE-A-3,742,043に記載のものなどの方法で調製できる。SKS-6は、本明細書で使用するのに非常に好ましい層状シリケートであるが、一般式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を有する他のそのような層状シリケートも使用でき、ここで式中Mはナトリウムまたは水素であり、xは1.9から4の数、好ましくは2であり、yは0から20の数、好ましくは0である。Hoechstから販売されているさまざまな他の層状シリケートとしては、および型としてNaSKS-5、NaSKS-7およびNaSKS-11がある。以上に記したように、 $-\text{Na}_2\text{SiO}_5$ (NaSKS-6形)は、本明細書で用いるのに最も好ましい。他のシリケート、例えば、粒状配合物中でクリスピー剤(crispening agent)として、酸素漂白剤の安定剤として、泡制御系の成分として働くことができるマグネシウムシリケートなども有用であろう。

【0085】

ビルダーとしての炭酸塩の例は、1973年11月15日に公開のドイツ特許出願番号第2,321,001号に開示されたアルカリ土類およびアルカリ金属炭酸塩である。

【0086】

アルミノシリケートビルダーも洗剤塩として本発明に加えることができる。アルミノシリケートビルダーは、現在販売されているヘビーデューティー(heavy duty)粒状洗剤組成物のほとんどにおいて非常に重要である。アルミノシリケートビルダーには、実験式：

$$M_z [(AlO_2)_z (SiO_2)_y] \cdot x H_2O$$
を有するものがあり、ここで式中zおよびyは少なくとも6の整数、z対yのモル比は1.0から約0.5の範囲であり、xは約15から約264の整数である。

有用なアルミノシリケートイオン交換物質は市販されている。これらのアルミノシリケートは、構造としては結晶またはアモルファスであり、天然由来アルミノシリケートまたは合成により誘導されたものとすることができる。アルミノシリケートイオン交換物質の製造方法は、1976年10月12日にKrummel他に発行された米国特許第3,985,669号に開示されている。本明細書において有用な好ましい合成結晶アルミノシリケートイオン交換物質は、Zeolite A, Zeolite P(B), Zeolite MAPおよびZeolite Xの名称で入手可能である。特に好ましい実施態様において、結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は以下の式：



を有し、式中xは約20から約30、特に約27である。この物質はZeolite Aとして知られている。脱水されたゼオライト(x=0-10)を本明細書で使用してもよい。好ましくは、アルミノシリケートは、直径約0.1~10ミクロンの粒度を有する。

【0087】

本発明の目的に適切な有機洗剤ビルダーには広範囲のポリカルボキシレート化合物があるが、それらに制限されない。本明細書で用いる「ポリカルボキシレート」とは、複数のカルボキシレート基、好ましくは少なくとも3つのカルボキシレート基を有する化合物をいう。ポリカルボキシレートビルダーは、一般的に酸性型として組成物に添加することがで

10

20

30

40

50

きるが、中和された塩の形態で添加することもできる。塩型で使用される場合、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アルカノールアンモニウム塩が好ましい。

【0088】

種々のカテゴリーの有用な物質がポリカルボキシレートビルダーの中に含まれる。ポリカルボキシレートビルダーの重要なカテゴリーの1つは、1964年4月7日に発行されたBergの米国特許第3,128,287号および1972年1月18日に発行されたLambert他の米国特許第3,635,830号に開示されたオキシジスキネートを含むエーテルポリカルボキシレートを包含する。1987年5月5日に発行されたBush他の米国特許第4,663,071号の「TMS/TDS」ビルダーも参照のこと。適切なエーテルポリカルボキシレートには、米国特許第3,923,679号；第3,835,163号；第4,158,635号；第4,120,874号および第4,102,903号に記載のものなどの環状化合物、特に脂環式化合物も含まれる。

10

【0089】

他の有用な洗剤ビルダーには、エーテルヒドロキシポリカルボキシレート、マレイン酸無水物とエチレンまたはビニルメチルエーテルのコポリマー、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸およびカルボキシメチルオキシコハク酸、エチレンジアミン4酢酸およびニトリロ3酢酸などのポリ酢酸のさまざまなアルカリ金属、アンモニウムおよび置換アンモニウム塩ならびにメリト酸、コハク酸、オキシジコハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン1,3,5-トリカルボン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸などのポリカルボキシレートならびに、それらの可溶性の塩がある。

20

【0090】

クエン酸塩ビルダー、例えばクエン酸およびその可溶性の塩（特にナトリウム塩）は、特に重要なポリカルボキシレートビルダーである。オキシジスキネートも、そのような組成物および組合せにおいて特に有用である。

【0091】

1986年1月28日に発行されたBushの米国特許第4,566,984号に開示された3,3-ジカルボキシ-4-オキサ-1,6-ヘキサジオエートおよび関連した化合物も本発明の洗剤組成物に適切である。有用なコハク酸ビルダーには、 $C_5 \sim C_{20}$ アルキルおよびアルケニルコハク酸およびその塩がある。この種類の特に好ましい化合物はコハク酸ドデセニルである。コハク酸塩ビルダーの具体的な例としては、コハク酸ラウリル、コハク酸ミリスチル、コハク酸パルミチル、コハク酸2-ドデセニル（好ましい）、コハク酸2-ペンタデセニルなどがある。コハク酸ラウリルは、この群の中の好ましいビルダーであり、1986年1月5日に公開の欧州特許出願番号86200690.5/0,200,263に記載されている。

30

【0092】

他の適切なポリカルボキシレートは、1979年3月13日に発行のCrutchfield他の米国特許第4,144,226号および1967年3月7日に発行のDiehlの米国特許第3,308,067号に開示されている。Diehlの米国特許第3,723,322号も参照のこと。

【0093】

追加のビルダー活性を提供するため、脂肪酸、例えば $C_{12} \sim C_{18}$ モノカルボン酸も、単独にまたは上述のビルダー、特にクエン酸塩および/またはコハク酸塩ビルダーと組み合わせて、組成物に混合することができる。脂肪酸のそのような使用は、一般的に起泡の減少につながるため、配合者はこれを考慮に入れる必要がある。

40

【0094】

（界面活性剤）

本発明により与えられる完全処方された洗剤組成物に含まれる洗浄界面活性剤は、使用される界面活性剤および望まれる効果により、洗剤組成物の重量の少なくとも0.01%、好ましくは約0.5%から約50%含まれる。非常に好ましい態様において、洗浄界面活性剤は、組成物の重量の約0.5%から約20%含まれる。

【0095】

50

洗浄界面活性剤は、非イオン性、アニオン性、両性、双性イオン性またはカチオン性であることができる。これらの界面活性剤の混合物を用いることもできる。好ましい洗剤組成物は、アニオン洗浄界面活性剤またはアニオン界面活性剤と他の界面活性剤、特に非イオン性界面活性剤との混合物を含む。

【0096】

本明細書において有用な非制限的な例としては、従来の $C_{11} - C_{18}$ アルキルベンゼンスルホネートおよび第1、第2およびランダムアルキルスルフェート、 $C_{10} - C_{18}$ アルキルアルコキシスルフェート、 $C_{10} - C_{18}$ アルキルポリグリコシドおよびそれらの対応するスルフェート化ポリグリコシド、 $C_{12} - C_{18}$ - スルホネート化脂肪酸エステル、 $C_{12} - C_{18}$ アルキルおよびアルキルフェノールアルコキシレート（特にエトキシレートおよび混合エトキシ/プロポキシ）、 $C_{12} - C_{18}$ ベタインおよびスルホベタイン（「スルタイン」）、 $C_{10} - C_{18}$ アミノオキシドなどがある。他の従来型の有用な界面活性剤は、標準的なテキストに列記されている。

10

【0097】

本発明の好ましい自動食器洗い組成物（ADD）において特に好ましい界面活性剤は、低発泡性非イオン性界面活性剤（LFNI）である。LFNIは、重量で0.01%から約10%、好ましくは約0.1%から約10%、最も好ましくは約0.25%から約4%の量で存在し得る。LFNIは、それらがADD製品に与える改善されたウォーターシーティング作用（water-sheeting action）（特にガラスから）のためADDに最も典型的に用いられる。それらは、自動食器洗い中に遭遇する食品汚れを脱泡すると知られている以下でさらに説明される非シリコーン、非ホスフェートポリマー物質をも包含する。

20

【0098】

好ましいLFNIには、非イオン性アルコキシ化界面活性剤、特に1級アルコールから誘導したエトキシ化物およびそれらとポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン（PO/EO/PO）逆ブロックポリマーなどのより複雑な界面活性剤とのブレンドがある。PO/EO/POポリマータイプの界面活性剤は、特に、卵などの通常の食品汚れ成分に関して泡抑制または消泡作用を持つとよく知られている。

【0099】

本発明は、LFNIが存在し、この成分が約95°F（35）で固体であり、より好ましくは約77°F（25）で固体である好ましい実施態様を包含する。製造の容易さのため、好ましいLFNIは、約77°F（25）から約140°F（60）の間の、より好ましくは約80°F（26.6）から約110°F（43.3）の間の融点を有する。

30

【0100】

好ましい実施態様において、LFNIは、炭素数約8から約20のモノヒドロキシアルコールまたはアルキルフェノールと、平均でアルコールまたはアルキルフェノールのモル当たり約6から約15モルのエチレンオキシドとの反応により誘導されるエトキシ化界面活性剤である。

【0101】

特に好ましいLFNIは、アルコールのモル当たり平均で約6から約15モルの、好ましくは約7から約12モルの、最も好ましくは約7から約9モルのエチレンオキシドと縮合した、炭素数約16から約20の直鎖脂肪アルコール（ $C_{16} \sim C_{20}$ アルコール）、好ましくは C_{18} アルコールから誘導される。好ましくは、そのように誘導されたエトキシ化非イオン性界面活性剤は、平均と比較して狭いエトキシレート分布を有する。

40

【0102】

LFNIは、重量で約15%までの量のプロピレンオキシドを任意に含むことができる。他の好ましいLFNI界面活性剤は、参照により本明細書の一部とした1980年9月16日に発行されたBuillotyの米国特許第4,223,163号に記載の方法で調製できる。

【0103】

50

LFNIが存在する本明細書の非常に好ましいADDは、エトキシ化モノヒドロキシアアルコールまたはアルキルフェノールを利用しており、さらにポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックポリマー化合物を含む。LFNIのエトキシ化モノヒドロキシアアルコールまたはアルキルフェノール部分は、LFNI全体の約20%から約100%、好ましくは約30%から約70%を構成する。

【0104】

前に記載した要件を満たす適切なブロックポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン高分子化合物としては、開始剤反応性水素化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびエチレンジアミンに基づくものがある。C₁₂~C₁₈脂肪族アルコールなどの、単一の反応性水素原子を有する開始剤化合物の連続的なエトキシ化およびプロポキシ化により作られる高分子化合物は、一般的に、本ADDにおいて満足できる泡の制御を提供しない。BASF-Wyandotte Corp. Wyandotte, MichiganによりPLURONIC(登録商標)およびTETRONIC(登録商標)と呼ばれているブロックポリマー界面活性剤化合物のいくつかは、本発明のADDに適切である。

10

【0105】

特に好適なLFNIは、約40%から約70%のポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロックポリマーブレンドを含み、これは、17モルのエチレンオキシドおよび44モルのプロピレンオキシドを含有する、ブレンド物の重量で約75%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの逆ブロックコポリマーと；トリメチロールプロパンで開始され、トリメチロールプロパンのモル当たり99モルのプロピレンオキシドおよび24モルのエチレンオキシドを含有する、ブレンド物の重量で約25%のポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンのブロックコポリマーとを含んでなる。

20

【0106】

比較的低い曇り点および高い親水親油バランス(HLB)を有するようなLFNIが、本ADD組成物におけるLFNIとしての使用に適切である。水温の全範囲において最適な泡の制御を行うため、1%水溶液の曇り点は、典型的には約32未満であり、好ましくはより低く、例えば0である。

【0107】

使用することのできるLFNIとしては、Olin Corp.からのPOLY-TERGENT(登録商標)SLF-18非イオン性界面活性剤および以上で議論したような融点特性を有する如何なる生分解性LFNIも含まれる。

30

【0108】

これらおよび他の非イオン性界面活性剤は当業界に公知であり、参照により本明細書の一部になっているKirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology 3rd Ed., Vol. 22, pp. 360-379、"Surfactants and Detergent System"により詳細に記載されている。

【0109】

以下の開示により決定される泡立ち(如何なるシリコーン起泡制御剤もない)が2インチ未満、好ましくは1インチ未満である混合界面活性剤を含んでなるADD組成物が好ましい。

40

【0110】

この測定に有用な装置は、透明なプレキシグラスドアを備えたWhirlpool Dishwasher(model 900)、LabviewおよびExcel SoftwareのついたIBMコンピュータデータ収集、SCXIインターフェースを用いた近接センサー(Newark Corp.-model 95F5203)およびプラスチック定規である。

【0111】

データは以下のとおり集められる。近接センサーが、金属ブラケットの下部食器洗いラッ

50

クに固定される。センサーは下向きに機械底部の回転食器洗いアームの方を向いている（回転アームから約2cmの距離）。回転アームのそれぞれの通過が近接センサーにより測定され、記録される。コンピューターにより記録されたパルスは、30秒間隔でパルスを計測することにより、ボトムアームの1分あたりの回転数（RPM）に変換される。アーム回転速度は、機械内および食器洗いポンプ内の泡の量に正比例する（すなわち、より多く泡がたつほど、アーム回転はゆっくりである）。

【0112】

プラスチック定規が食器洗い機のボトムラックに固定され、機械の床の方にのびている。洗浄サイクルの最後に、プラスチック定規を用いて（透明なドアから見ながら）泡の高さが測定され、泡の高さとして記録される。

10

【0113】

以下の手順で、ADDを泡の生成に関して、また非イオン性界面活性剤をその効用に関して評価する（非イオン性界面活性剤の別な評価のため、カスケードパウダーなどのADDベース処方を、ガラスバイアル瓶に別に入れて食器洗い機に加えられた非イオン性界面活性剤とともに用いる）。

【0114】

最初に、機械に水を満たし（水を適当な温度および硬度に調整する）すすぎサイクルまで進む。添加される如何なるADD製品（または界面活性剤）も加えずに、RPMをサイクルの間（約2分間）モニターする（機械が正常に機能することを確認する品質コントロールチェック）。機械が洗浄サイクルのために一杯になり始めたら、水の温度および硬度を再び調整し、ADD製品を機械の底部に加える（別に評価する界面活性剤の場合、ADDベース処方が最初に機械底部に加えられ、次いで界面活性剤を含むガラスバイアルを機械のトップラックに逆さに置くことにより、界面活性剤が加えられる）。RPMを洗浄サイクルの間モニターする。洗浄サイクルの最後で、泡の高さを、プラスチック定規を用いて測定する。機械に再び水を満たし（適切な温度および硬度に水を調整）、もう一度すすぎサイクルを行う。RPMをこのサイクルの間モニターする。

20

【0115】

平均RPMを、第1のすすぎ、メインの洗浄、最後のすすぎから計算する。%RPM効率が、対照系（非イオン性界面活性剤を含まないベースADD処方）の平均RPMを試験界面活性剤の平均RPMで割ることにより計算される。RPM効率および泡の高さの測定を用いて、界面活性剤の全体的な泡プロファイルの大きさを決める。

30

【0116】

（漂白剤）

過酸化水素源は、本明細書に取り入れられたKirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology 4th Ed. (1992, John Wiley & Sons), Vol. 4, pp. 271-300, "Bleaching agents (Survey)" に詳細に記載されており、さまざまなコートされた形態や修飾された形態を含む過ホウ酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムの種々の形態が含まれる。「有効量」の過酸化水素源とは、汚れた食器がアルカリの存在下で、家庭用食器洗い機で消費者により洗浄される場合、過酸化水素源なしの組成物に比較して、汚れた食器からの汚れの除去（特に茶しぶ）を測定可能なほど改善することのできる量のいずれでもある。

40

【0117】

より一般的には、本明細書の過酸化水素源は、消費者の使用条件下で有効量の過酸化水素を提供する便利な化合物または混合物のいずれでもある。レベルは広範囲に変えられるが、通常、本明細書のADD組成物の重量で約0.1%から約70%、より典型的には約0.5%から約30%の範囲である。

【0118】

本明細書で用いられる好適な過酸化水素源は、便利な発生源のいずれでもあることができ、過酸化水素自体も含まれる。例えば、過ホウ酸塩、例えば過ホウ酸ナトリウム（いかな

50

る水和物でもよいが、好ましくは1水和物または4水和物)、炭酸ナトリウム過酸化水素化物または等価な過炭酸塩、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素化物、尿素過酸化水素化物または過酸化ナトリウムを本明細書で用いることができる。過硫酸塩漂白剤(例、DuPont製造のOXONE)などの利用可能な酸素の供給源も有用である。過ホウ酸ナトリウム1水和塩および過炭酸ナトリウムが特に好ましい。いかなる便利な過酸化水素源の混合物も使用できる。

【0119】

好ましい過炭酸塩漂白剤は、約500マイクロメートルから約1,000マイクロメートルの範囲の平均粒度を有する乾燥粒子を含んでなり、前記粒子の10重量%以下が約200マイクロメートルより小さく、前記粒子の約10重量%以下が約1,250マイクロメートルより大きい。任意に、前記過炭酸塩は、シリケート、ポレートまたは水溶性界面活性剤でコーティングされることができる。過炭酸塩は、FMC、SolvayおよびTokai Denkaなどのさまざまな発売元から入手可能である。

10

【0120】

洗浄酵素を含む本発明のADD組成物には好ましくないが、本発明の組成物は塩素型の漂白物質を漂白剤として含んでもよい。そのような薬剤は当業界に公知であり、例えば、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム(NaDCC)がある。

【0121】

本明細書の有効なADD組成物は、非イオン性界面活性剤およびビルダーのみを含み得るが、完全処方のADD組成物は、性能を改善または修飾するため、他の自動食器洗い洗剤添加剤も普通含み得る。これらの物質は、自動食器洗い組成物に求められる性質に関して適宜選択される。例えば、低スポッティングおよびフィルミングが望まれる場合、この好ましい組成物は、The American Society of Testing and Materials(「ASTM」)D3556-85(1989に再承認)「Standard Test Method for Deposition on Glassware During Mechanical Dishwashing」の標準試験により測定して、3以下、好ましくは2未満、最も好ましくは1未満のスポッティングおよびフィルミンググレードを有する。

20

【0122】

(a) 漂白活性剤

組成物中の過酸素漂白成分は、活性剤(過酸前駆体)とともに処方されてもよい。前記活性剤は、重量で組成物の約0.01%から約15%、好ましくは約0.5%から約10%、より好ましくは約1%から約8%の濃度で存在している。好ましい活性剤は、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、ベンゾイルカプロラクタム(BzCL)、4-ニトロベンゾイルカプロラクタム、3-クロロベンゾイルカプロラクタム、ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート(BOBS)、ノナノイルオキシベンゼンスルホネート(NOBS)、フェニルベンゾエート(PhBz)、デカノイルオキシベンゼンスルホネート(C₁₀-OBS)、ベンゾイルバレロラクタム(BZVL)、オクタノイルオキシベンゼンスルホネート(C₈-OBS)、過加水分解性エステルおよびそれらの混合物から成る群から選択され、最も好ましくはベンゾイルカプロラクタムおよびベンゾイルバレロラクタムである。約8から約9.5のpH範囲で特に好ましい漂白活性剤は、OBSまたはVL脱離基を有するものから選択されたものである。

30

40

【0123】

好ましい漂白活性剤は、Mitchellらの第5,130,045号およびChungらの第4,412,934号および同時係属出願米国第08/064,624号、第08/064,623号、第08/064,621号、第08/064,562号、第08/064,564号、第08/082,270号およびM. Burns, A. D. Willey, R. T. Hartshorn, C. K. Ghoshに付与された「Bleach Compounds Comprising Peroxyacid Activators Used With Enzymes」という名称で、米国第08/133,691号(P&Gケース4890R)の同時係属出願に記載されているものであり、前記の明細書は全て参照

50

により本明細書の一部になっている。

【0124】

本発明において過酸素漂白化合物(AvOとして)と漂白活性剤のモル比は、一般的に少なくとも1:1、好ましくは約20:1から約1:1、より好ましくは約10:1から約3:1の範囲である。

【0125】

4級置換漂白活性剤を含んでもよい。本洗剤組成物は、好ましくは、4級置換漂白活性剤(QSBA)または4級置換過酸(QSP)を含んでなる。より好ましいのは前者である。好ましいQSBA構造は、参照により本明細書の1部となった1994年8月31日に出願された同時係属米国第08/298,903号、第08/298,650号、第08/298,906号および第08/298,904号にさらに記載されている。

10

【0126】

(b)有機過酸化物、特にジアシルペルオキシド

これらは、KirkOthmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, John Wiley and Sons, 1982, pages 27-90、特にpages 63-72に詳細に説明されており、それらを全て参照により本明細書の一部とする。ジアシルペルオキシドが用いられる場合、スポットティング/フィルミングに及ぼす有害な影響が最低なものが好ましい。

【0127】

(c)金属含有漂白触媒

本発明の組成物および方法は、ADD組成物に用いるのに有効である金属含有漂白触媒を利用している。マンガンおよびコバルト含有漂白触媒が好ましい。

金属含有漂白触媒の1つの種類は、銅、鉄、チタン、ルテニウム、タングステン、モリブデン、またはマンガンカチオンなどの定義された触媒活性を持つ遷移金属カチオン、亜鉛、またはアルミニウムカチオンなどの触媒活性がほとんどまたは全くない添加剤金属カチオンならびに、触媒および添加剤金属カチオンに対し定義された安定定数を持つ隔離剤、特にエチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびそれらの水溶性塩を含んでなる触媒系である。そのような触媒は、米国特許第4,430,243号に開示されている。

20

【0128】

他の種類の漂白触媒には、米国特許第5,246,621号および米国特許第5,244,594号に開示されたマンガンをベースとした錯体がある。これらの触媒の好ましい例としては、 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン)_2-(PF_6)_2$ (「MnTACN」)、 $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン)_2-(ClO_4)_2$ 、 $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7-トリアザシクロノナン)_4-(ClO_4)_2$ 、 $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン)_2-(ClO_4)_3$ およびそれらの混合物がある。欧州特許出願公開番号549,272号も参照のこと。本明細書での使用に適切な他のリガンドとしては、1,5,9-トリメチル-1,5,9-トリアザシクロドデカン、2-メチル-1,4,7-トリアザシクロノナン、2-メチル-1,4,7-トリアザシクロノナンおよびそれらの混合物がある。

30

40

【0129】

自動食器洗い用組成物および濃縮粉末洗剤組成物に有用な漂白触媒を、本発明のために適宜選択してもよい。好適な漂白触媒の例について、米国特許第4,246,612号および第5,227,084号を参照のこと。

【0130】

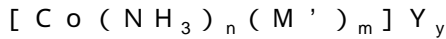
他の漂白触媒は、例えば、欧州特許出願公開番号408,131号(コバルト錯体触媒)、欧州特許出願公開番号384,503号および306,089号(金属ポルフィリン触媒)、米国特許第4,728,455号(マンガン/多座配位性リガンド触媒)、米国特許第4,711,748号および欧州特許出願公開番号224,952号(アルミノシリケート上に吸収されたマンガン)、米国特許第4,6

50

01,845号(マンガンおよび亜鉛またはマグネシウム塩を含有するアルミノシリケート支持体)、米国特許第4,626,373号(マンガン/リガンド触媒)、米国特許第4,119,557号(第二鉄化合物触媒)、ドイツ特許明細書2,054,019号(コバルトキレート剤触媒)、カナダ国特許866,191号(遷移金属含有塩)、米国特許第4,430,243号(マンガンカチオンおよび非触媒性金属カチオンを有するキレート剤)および米国特許第4,728,455号(グルコン酸マンガン触媒)に記載されている。

【0131】

以下の式：



を有するコバルト触媒が好ましく、ここで式中、 n は3から5の整数(好ましくは4または5;最も好ましくは5)であり; M' は、好ましくは塩素、臭素、水酸化物、水および(m が1より大きい場合)それらの組合せから成る群から選択される、不安定な配位部分であり; m は1から3の整数(好ましくは1または2;最も好ましくは1)であり; $m+n=6$; Y は、電荷のバランスのとれた塩を得るために、1から3の整数(好ましくは2から3; Y が-1の電荷を持つアニオンの場合最も好ましくは2)である数 y で存在する適当に選択された対イオンである。

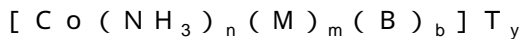
10

【0132】

本明細書での使用に有用なこの種類の好ましいコバルト触媒は、式 $[Co(NH_3)_5Cl]Y_y$ 、特に $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ を有するコバルトペンタアミンクロライド塩である。

20

以下の式：



を有するコバルト(III)漂白触媒を使用する本発明の組成物がより好ましく、ここで式中、コバルトは+3価の酸化状態であり; n は4または5(好ましくは5)であり; M は1つのサイトでコバルトに配位している1つまたは複数のリガンドであり; m は0,1または2(好ましくは1)であり; B は2つのサイトでコバルトに配位しているリガンドであり; b は0または1(好ましくは0)であり、 $b=0$ の場合、 $m+n=6$, $b=1$ の場合、 $m=0$ および $n=4$;および T は、電荷のバランスのとれた塩を得るために、整数 y (好ましくは y は1から3であり; T が-1の電荷を持つアニオンの場合最も好ましくは2)で存在する適当に選択された対イオンであり;前記触媒はさらに $0.23M^{-1}s^{-1}$ (25)未満の塩基加水分解定数を有する。

30

【0133】

好ましい T は、塩化物、ヨウ化物、 I_3^- 、ギ酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、臭化物、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $B(Ph)_4^-$ 、ホスフェート、亜リン酸塩、シリケート、トシレート、メタンスルホネートおよびそれらの組合せから成る群から選択される。2つ以上のアニオン性基、例えば HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 等が T に存在する場合、任意に、 T はプロトン化されることができる。さらに、 T は、アニオン界面活性剤(例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホネート(LAS)、アルキルスルフェート(AS)、アルキルエトキシスルホネート(AES)など)および/またはアニオン性ポリマー(例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなど)などの非従来型の無機アニオンから成る群から選択されてもよい。

40

【0134】

M 部分としては、例えば、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NCS^- 、 SCN^- 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 NH_3 、 PO_4^{3-} およびカルボキシレート(好ましくはモノカルボキシレートであるが、しかし、コバルトへの結合が部分当たり1つのみのカルボキシレートで行われる限り2つ以上のカルボキシレートがその部分に存在しても良く、そのような場合、 M 部分の他のカルボキシレートはプロトン化されているか、塩の形態であっても良い)があるが、これらに限定されない。2つ以上のアニオン性基(例えば、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HOC(O)CH_2C(O)O^-$ 等)が M に存在する場合、 M は任意にプロトン化されていてもよい。好ましい M 部分は、以下の式：

50

$RC(O)O-$

を有する置換または非置換の $C_1 \sim C_{30}$ カルボン酸であり、ここで式中、Rは、好ましくは水素、 $C_1 \sim C_{30}$ （好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ ）非置換および置換アルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ （好ましくは $C_6 \sim C_{18}$ ）非置換および置換アリールならびに $C_3 \sim C_{30}$ （好ましくは $C_5 \sim C_{18}$ ）非置換および置換ヘテロアリールから成る群から選択され、ここで置換基は $-NR'_3$ 、 $-NR'_4^+$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-OR'$ 、 $-C(O)NR'_2$ から成る群から選択され、R'は水素および $C_1 \sim C_6$ 部分から成る群から選択される。したがって、そのような置換されたRには、 $-(CH_2)_nOH$ および $-(CH_2)_nNR'_4^+$ が含まれ、上式でnは1から約16の、好ましくは約2から約10の、最も好ましくは約2から約5の整数である。

10

【0135】

最も好ましいMは、上記の式を有するカルボン酸であり、式中、Rは水素、メチル、エチル、プロピル、直鎖または分岐 $C_4 \sim C_{12}$ アルキルおよびベンジルから成る群から選択される。最も好ましいRはメチルである。好ましいカルボン酸M部分には、ギ酸、安息香酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、オレイン酸、パルミチン酸、トリフラート、酒石酸、ステアリン酸、酪酸、クエン酸、アクリル酸、アスパラギン酸、フマル酸、ラウリン酸、リノール酸、乳酸、リンゴ酸、特に酢酸がある。

【0136】

B部分には、カーボネート、ジまたはより多いカルボキシレート（例えば、シュウ酸塩、マロン酸塩、リンゴ酸塩、コハク酸塩およびマレイン酸塩）、ピコリン酸、および

20

アミノ酸（例えば、グリシン、アラニン、 アラニン、フェニルアラニン）がある。

【0137】

本明細書に有用なコバルト漂白触媒は公知であり、例えば、M. L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, (1983), 2, pages 1-94に記載されている。例えば17頁の表1は、オキサレート ($k_{OH} = 2.5 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ (25 °C))、NCs⁻ ($k_{OH} = 5.0 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ (25 °C))、フォルメート ($k_{OH} = 5.8 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ (25 °C))、およびアセテート ($k_{OH} = 9.6 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ (25 °C))と錯体形成したコバルトペンタアミン触媒についての

30

ベース加水分解率 (k_{OH} として本明細書中で表現)を提供する。本明細書で有用な最も好ましいコバルト触媒は、 $[Co(NH_3)_5OAc]T_y$ の式を有するコバルトペンタアミンアセテート塩（式中「OAc」はアセテート部分を表す）、特にコバルトペンタアミンアセテートクロライド $[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$ ならびに $[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$ 、 $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$ 、 $[Co(NH_3)_5OAc](SO_4)_2$ 、 $[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$ および $[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$ である。

【0138】

これらのコバルト触媒は、例えば、前記Tobeの記事およびそこで引用されている文献、1989年3月7日にDiakun他に付与された米国特許第4,810,410号、*J. Chem. Ed.* (1989) 66 (12), 1043-45; *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, W. L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), pp. 461-3; *Inorg. Chem.*, 18, 1497-1502 (1979); *Inorg. Chem.*, 21, 2881-2885 (1982); *Inorg. Chem.*, 18, 2023-2025 (1979); *Inorg. Synthesis*, 173-176 (1960); *Journal of Physical Chemistry*, 56, 22-25 (1952)に教示されている公知の手順で容易に調製される。

40

【0139】

これらの触媒は、製品の美観のため望まれる場合に色の影響を低減するため、または以下

50

に例示するように酵素含有粒子に含めるため添加剤とともに同時生成 (coprocess) されてもよく、または組成物は触媒「スペックル (speckles)」を含有するよう製造されてもよい。

【0140】

限定のためでないが実際問題として、本明細書のクリーニング組成物およびクリーニング方法は、水性洗浄媒体中に少なくとも1億分の1部のオーダーの活性漂白触媒種を提供するよう調整することができ、好ましくは約0.01 ppmから約25 ppm、より好ましくは約0.05 ppmから約10 ppm、最も好ましくは約0.1 ppmから約5 ppmの漂白触媒種を洗浄液体中に提供し得る。自動食器洗い工程の洗浄液体でそのようなレベルを得るために、本明細書での典型的な自動食器洗い組成物は、クリーニング組成物の重量に対し約0.0005%から約0.2%、より好ましくは約0.004%から約0.08%の漂白触媒を含んでなる。

10

【0141】

(pHおよび緩衝変動)

本明細書の洗剤組成物の多くは緩衝されており、すなわちそれらは酸性の汚れ存在下でのpH低下に対して比較的抵抗性がある。しかし、本明細書の他の組成物は、並はずれて低い緩衝能力を有したり、実質的に緩衝されていないであろう。推奨される使用濃度でより穏やかにpHを制御または変化させる技術としては、緩衝剤の使用だけでなく、追加のアルカリ、酸、pHジャンプシステム、2区画容器などの使用があり、当業者に公知である。

20

【0142】

本明細書での好ましいADD組成物は、水溶性アルカリ性無機塩および水溶性の有機または無機ビルダーから選択されるpH調整成分を含んでなる。pH調整成分は、ADDが1,000~10,000 ppmの濃度で水に溶解、pHが約8を超える範囲、好ましくは約9.5から約11.5の範囲にとどまるように選択される。本発明の好ましい無リンpH調整成分は、

(i) 炭酸ナトリウムまたはセスキ炭酸ナトリウム；

(ii) ナトリウムシリケート、好ましくは約1:1から約2:1のSiO₂:Na₂O比を有する水和したナトリウムシリケートおよび限定量のナトリウムメタシリケートを含むそれらの混合物；

30

(iii) クエン酸ナトリウム；

(iv) クエン酸；

(v) 重炭酸ナトリウム；

(vi) ホウ酸ナトリウム、好ましくはホウ砂；

(vii) 水酸化ナトリウム；ならびに、(viii) (i)から(vi)の混合物から成る群から選択される。

好ましい実施態様は、低レベルのシリケート(すなわち、約3%から約10%のSiO₂)を含む。

【0143】

粒状クエン酸ナトリウムと無水炭酸ナトリウムの2成分系混合物ならびに粒状クエン酸ナトリウム3水和物、クエン酸1水和物および無水炭酸ナトリウムの3成分系混合物は非常に好ましいpH調整成分系の実例である。

40

【0144】

本ADD組成物中のpH調整成分の量は、組成物の重量で好ましくは約1%から約50%である。好ましい実施態様において、pH調整成分は、重量で約5%から約40%、好ましくは約10%から約30%の量でADD組成物中に存在する。

【0145】

初期の洗浄溶液のpHが約9.5から約11である本明細書での組成物については、特に好ましいADD実施態様は、ADDの重量で、約5%から約40%の、好ましくは約10%から約30%の、最も好ましくは約15%から約20%の炭酸ナトリウムとともに、約

50

5%から約30%の、好ましくは約7%から約25%の、最も好ましくは約8%から約20%の炭酸ナトリウムを含んでなる。

【0146】

(水溶性シリケート)

本自動食器洗い用洗剤組成物は、さらに水溶性シリケートを含み得る。本明細書での水溶性シリケートは、ADD組成物のスポッティング/フィルミング特性に悪影響を与えない程度に溶解可能である如何なるシリケートであってもよい。

【0147】

シリケートの例としては、ナトリウムメタシリケートであり、より一般的にはアルカリ金属シリケート、特に $\text{SiO}_2 : \text{NaO}_2$ の比が1.6:1から3.2:1の範囲であるもの
 10
 ならびに、1987年5月12日にH. P. Rieckに発行された米国特許第4,664,839号に記載された層状ケイ酸ナトリウムなどの層状シリケートがある。NaSKS-6(登録商標)は、Hoechstにより販売される結晶層状シリケートである(通常本明細書では「SKS-6」と省略される)。ゼオライトビルダーとは異なり、NaSKS-6ビルダーおよび本明細書において有用な他の水溶性シリケートはアルミニウムを含まない。NaSKS-6は Na_2SiO_5 の形態の層状シリケートであり、ドイツDE-A-3,417,649およびDE-A-3,742,043に記載のものなどの方法で調製できる。SKS-6は、本明細書で使用するのに非常に好ましい層状シリケートであるが、一般式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を有する他のそのような層状シリケートも使用でき、ここで式中Mはナトリウム
 20
 または水素であり、xは1.9から4の数、好ましくは2であり、yは0から20の数、好ましくは0である。Hoechstから販売されているさまざまな他の層状シリケートとしては、
 および型としてNaSKS-5、NaSKS-7およびNaSKS-11がある。他のシリケート、例えば、粒状配合物中でクリスプ剤として、酸素漂白剤の安定剤として、泡制御系の成分として働くことができるケイ酸マグネシウムなども有用であり得る。

【0148】

自動食器洗い(ADD)用途に特に有用なシリケートは、PQ Corp.から市販のBRITESHIL(登録商標)H20および同社のBRITESHIL(登録商標)H24などの粒状水和2比シリケートを含むが、ADD組成物が液体形態である場合、液体グレードのさまざまなシリケートを使用できる。洗浄pHを所望のレベルに上昇させるため、安全
 30
 限界内で、ナトリウムメタシリケートまたは水酸化ナトリウムを単独でまたは他のシリケートと組み合わせてADD状況において使用してもよい。

【0149】

(マテリアルケア剤)

好ましいADD組成物は、腐食防止剤および/または曇り防止剤として有効な1または複数のマテリアルケア剤を含んでもよい。そのような物質は、特に、メッキされたニッケル銀
 40
 およびスターリング銀が今でも家庭用銀食器に比較的普通に見られ、あるいはアルミニウム保護が関心事であり、組成物中のシリケートが低いような欧州のある国々では機械食器洗い組成物の好ましい成分である。一般的に、そのようなマテリアルケア剤には、メタシリケート、シリケート、ピスマス塩、マグネシウム塩、パラフィン、トリアゾール、ピラゾール、チオール、メルカプタン、脂肪酸アルミニウム塩およびそれらの混合物がある。

【0150】

存在する場合、そのような保護物質は、好ましくは低濃度、例えばADD組成物の約0.01%から約5%の濃度で混合されている。適切な腐食防止剤には、パラフィン油、典型的には約20から約50の範囲の炭素原子を有する主に分岐した脂肪族炭化水素がある。好ましいパラフィン油は、環状対非環状炭化水素の比が32:68である主に分岐したC
 25~C45種から選択される。この特質を満たすパラフィン油は、Wintershall, Salzbergen, GermanyによりWINOG70の登録商標で販売されている。さらに、低濃度の硝酸ピスマス(すなわち、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)の添加も好ましい。
 50

【 0 1 5 1 】

他の腐食防止剤化合物には、ベンゾトリアゾールおよびそれに匹敵する化合物；メルカプタンまたは、チオナフトールおよびチオアントラノールを含むチオール；ならびに、トリステアリン酸アルミニウムなどの微粉碎された脂肪酸アルミニウム塩がある。配合者は、そのような物質は一般的に、ガラス食器のスポットまたはフィルムを生成するまたは組成物の漂白作用を損なう傾向を避けるため、賢明におよび限定された量で使用されることを認識する。この理由から、非常に強く漂白剤と反応性のあるメルカプタン曇り防止剤および、特にカルシウムで沈殿する通常の脂肪カルボン酸は避けるのが好ましい。

【 0 1 5 2 】

(添加剤)

本組成物に任意に含まれる洗剤成分および添加剤は、クリーニング性能の補助または向上、クリーニングされる基材の処理のための、または組成物の美観を改善するよう設計された1または複数の物質を含むことができる。従来の業界確立使用濃度（通常添加剤は全体で、組成物重量の約30%から約99.9%、好ましくは約70%から約95%を占める）で含有させることができる本発明の組成物に用いられてもよい添加剤には、非ホスフェートビルダー、キレート剤、酵素、起泡抑制剤、分散剤ポリマー（例えば、BASF Corp. または Rohm & Haas から）、カラースペックル、シルバークエア、曇り防止および/または腐食防止剤、染料、充填剤、殺菌剤、アルカリ性源、ヒドロトロップ剤、酸化防止剤、酵素安定剤、香料、可溶化剤、担体、加工添加剤、顔料、pH制御剤などの他の活性成分がある。

【 0 1 5 3 】

より多い度合いか少ない度合いかのコンパクトさが望まれているかにより、充填剤を本ADDに入れることができる。これらには、ADD組成物の約70%まで、好ましくは0%から約40%までの量でショ糖、ショ糖エステル、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなどが含まれる。好ましい充填剤は硫酸ナトリウムであり、特に、せいぜい低濃度の微量不純物を有する良いグレードのものがある。

【 0 1 5 4 】

好ましくは、本明細書で用いられる硫酸ナトリウムは、漂白剤と非反応性であることを確実にするほど十分な純度を有する。マグネシウム塩の形態でホスホネートまたはEDDSのような低レベルの隔離剤で処理してもよい。漂白剤の分解を避けるに十分な純度という点での選択が、特に本明細書で使用されたシリケートを含むpH調整剤成分にも適用されることに注意されたい。

【 0 1 5 5 】

ベンゼンスルホン酸ナトリウム、トルエンズルホン酸ナトリウム、クメンズルホン酸ナトリウムなどのヒドロトロップ物質は、例えばより良好な分散界面活性剤のため存在することができる。

【 0 1 5 6 】

漂白安定香料（臭いに関して安定）；および1987年12月22日にRoselle他に発行された米国特許第4,714,562号に開示されたものなどの漂白安定染料も、適当な量で本組成物に加えられてもよい。

【 0 1 5 7 】

本明細書のADD組成物は、水に敏感な成分または、ともに水性の環境に導かれると共反応を起こす成分を含むこともあるので、ADDの遊離の水分含量を最低限、例えばADDの7%以下、好ましくは5%以下に保つこと；また、実質的に水および二酸化炭素を透過しない包装を提供することが望ましい。成分を互いからならびに空気および水から保護する方法を説明するため、コーティング方法が本明細書で記載されてきた。詰め替え型およびリサイクル可能な種類も含むプラスチックボトルならびに従来のバリアカートンまたは箱も、最大の保存安定性を保証する他の役立つ手段である。記されたように、成分が非常に適合性があるのではない場合、少なくとも1つのそのような成分を保護のため低起泡性非イオン性界面活性剤でコーティングすることがさらに望ましいであろう。そうしなけ

10

20

30

40

50

れば適合性のない成分の粒子の好適なコーティングされた粒子を作るために容易に用いることができる蠟状の物質が多くある。しかし、配合者は、プラスチック構造のものを含む食器に堆積したり、フィルムを形成する著しい傾向を持たない物質を好む。

【0158】

【実施例】

以下の非制限的な実施例は、本発明のADD組成物をさらに説明する。

【表1】

実施例1		
成分	重量%	
	A	B
トリポリリン酸ナトリウム (STPP)	28.0	30
炭酸ナトリウム	30.0	28.0
水和2.0rシリケート	5	2
非イオン性界面活性剤	1.0	2.0
プロテアーゼ ¹ (4%活性)	0.43	0.75
アミラーゼ (1.6%活性)	0.46	0.46
過ホウ酸塩1水和物 (活性AvO15.5%) ²	14.5	14.5
水、硫酸ナトリウムおよび種々の物質	残量	残量

1 プロテアーゼDコア物質、クエン酸ナトリウム2水和物バリア層およびHPMC被膜層を含んでなる、本発明による「プロテアーゼD」。

2 上記処方AvOレベルは2.2%である。過ホウ酸塩は、DeGussa Corp.より入手する。

【0159】

上記食器洗い洗剤組成物例のADDを用いて、汚れた食器類を家庭用自動皿洗い機にいれ、コールドフィル、60ピークまたは均一45-50洗浄サイクルのいずれかを用い、約1,000から約8,000ppmの例示組成物の製品濃度で洗浄することにより、牛乳で汚れたガラスを洗浄すると、優れたクリーニングならびにスポッティングおよびフィルミング結果が得られる。

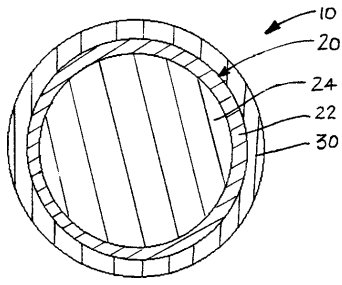
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の複合酵素粒子の断面図である。

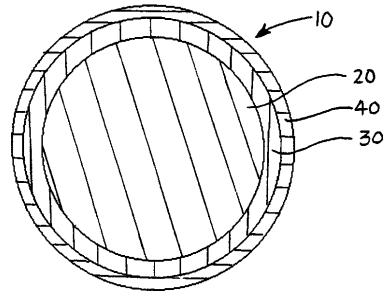
【図2】図2は、本発明の好ましい複合粒子の断面図である。

【図3】図3は、本発明による、もう1つの複合酵素粒子の断面図である。

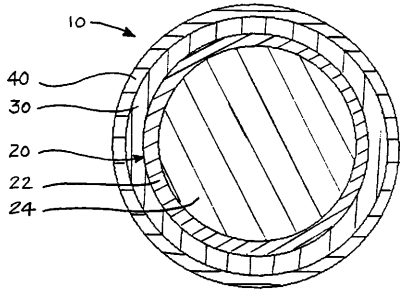
【 図 1 】
Fig. 1



【 図 3 】
Fig. 3



【 図 2 】
Fig. 2



フロントページの続き

- (74)代理人 100094695
弁理士 鈴木 憲七
- (74)代理人 100111648
弁理士 梶並 順
- (74)代理人 100122437
弁理士 大宅 一宏
- (72)発明者 アキノ, メリッサ ディ
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、モーニング・リッジ・ドライブ 2890
- (72)発明者 フォーリー, ピーター ロバート
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、イースト、ミーリング、ウェイ 621、アパートメント 906
- (72)発明者 スピード, リンダ アン
イギリス国、ニューカッスル アポン タイン、エヌイー3、4エイチイー、ゴスフォース、メイフィールド、ロード 21
- (72)発明者 ソン, シャオキン
アメリカ合衆国オハイオ州、ウエスト、チェスター、タイラーズ、クロシング 6594
- (72)発明者 デイル, ダグラス エイ
アメリカ合衆国カリフォルニア州、パシフィーカ、エンカント、ウェイ 1135
- (72)発明者 ウォード, グレン
イギリス国、ニューカッスル アポン タイン、エヌイー3、5アイアイ、ゴスフォース、ホワイトブリッジ、パーク、ウィラービー、ドライブ 3

合議体

- 審判長 原 健司
審判官 松本 直子
審判官 齊藤 真由美

- (56)参考文献 特表昭63-503390(JP,A)
特表平9-504170(JP,A)
特開平5-25492(JP,A)
特開昭61-168698(JP,A)
特開平2-283292(JP,A)
特開昭63-252543(JP,A)
特開昭63-105098(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C11D 1/00- 19/00