

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-28056

(P2018-28056A)

(43) 公開日 平成30年2月22日 (2018. 2. 22)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 1 1 D	1/74	(2006.01)	C 1 1 D	1/74
A 4 7 L	15/42	(2006.01)	A 4 7 L	15/42
				Z
				4 H 0 0 3

審査請求 有 請求項の数 19 O L 外国語出願 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2017-117691 (P2017-117691)	(71) 出願人	590005058
(22) 出願日	平成29年6月15日 (2017. 6. 15)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ
(31) 優先権主張番号	16175139.1		ンパニー
(32) 優先日	平成28年6月17日 (2016. 6. 17)		アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
			ル プラザ (番地なし)
		(74) 代理人	110001243
			特許業務法人 谷・阿部特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動食器洗浄洗剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 食器が単回サイクル～複数回サイクル (マルチサイクル) に供された後、洗浄品を洗浄して汚れを消失させ、光沢を残す食器洗浄組成物を提供する。

【解決手段】 25℃において1重量%水溶液中で測定する際、約5～約7.5のpHを有する自動食器洗浄洗剤組成物に、下記式で表されるエステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤を含む、中性又は酸性の自動食器洗浄洗剤組成物を処方することによって、単回サイクル及びマルチサイクルの条件下において、優れた洗浄及び優れた仕上げ (被膜及び汚れの減少など) を有する機能を利用する組成物。

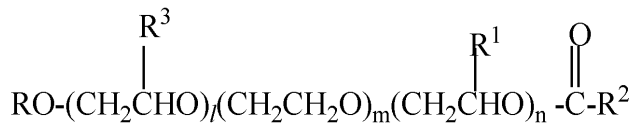
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

25℃において1重量%水溶液中で測定する際、約5～約7.5のpHを有する自動食器洗浄洗剤組成物であって、前記組成物は、一般式(I)

【化 1】



(式中、

Rは、8～16個の炭素原子を有する分岐又は非分岐アルキル基であり、

R³、R¹は、互いに独立して、水素、又は1～5個の炭素原子を有する分岐又は非分岐アルキル基であり、

R²は、5～17個の炭素原子を有する非分岐アルキル基であり、

l、nは、互いに独立して、1～5の数であり、

mは、13～35の数である)

のエステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤を含む、自動食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 2】

前記組成物は、実質的にビルダーを含まない、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

組成物の15重量%～55重量%のpH調節系を含む組成物であって、前記pH調節系は、酸及び共役塩の混合物を含む、組成物。

【請求項 4】

前記組成物は、非イオン性界面活性剤を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

全界面活性剤の濃度は、前記組成物の約5重量%～20重量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記非イオン性界面活性剤が、

a) 式：RO(CH₂CH₂O)_xH(式中、Rはイソ-C₁₃H₂₇であり、xは7である)の非イオン性界面活性剤；

b) 式：RO(CH₂CH₂O)_x(CH₂CH₂CH₂O)_yH(式中、RはC₆～C₁₄アルキルであり、x及びyは5～20である)の非イオン性界面活性剤；及び

c) これらの混合物、からなる群から選択される、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

漂白剤を含み、前記漂白剤の濃度は、前記組成物の1重量%～40重量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記組成物は、メタロプロテアーゼを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】

結晶成長抑制剤、好ましくはHEDPを更に含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

汚れ懸濁ポリマー、好ましくはアルコキシル化ポリアルキレンイミンを更に含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

分散剤ポリマー、好ましくはカルボキシル化スルホン化ポリマーを更に含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

表面改質表面直接作用 (surface-substantive) ポリマーを更に含む、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

シデロホア、カテコール、エンテロバクチン、ヒドロキサメート、ヒドロキシピリジノン (又はヒドロキシピリジン N-オキシド)、及びこれらの混合物からなる群から選択される鉄キレート剤を更に含む、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

(i) 前記組成物の 1 重量% ～ 1 0 重量% のエステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤；

(i i) 前記組成物の 1 5 重量% ～ 5 5 重量% の pH 調節系であって、クエン酸及びクエン酸塩の混合物を含む、pH 調節系；

(i i i) 前記組成物の 5 重量% ～ 2 0 重量% の漂白剤、好ましくは過炭酸ナトリウム；

(i v) 前記組成物の 0. 1 重量% ～ 1 0 重量% の H E D P ；

(v) 5 ～ 1 5 % の界面活性剤、好ましくは非イオン性界面活性剤；

(v i) 好ましくは 0. 5 ～ 1 5 % のカルボキシル化／スルホン化ポリマー；

(v i i) アミラーゼ及びプロテアーゼ、好ましくはメタロプロテアーゼ；を含み、前記組成物は、ビルダーを含まないか又は本質的に含まない、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物を含む、単一又は多区画水溶性パウチであって、好ましくは、前記パウチは、粉末組成物を含む区画、及び液体組成物を含む区画を含み、前記液体組成物は前記エステル化アルキルアルコキシル界面活性剤を含む、単一又は多区画水溶性パウチ。

【請求項 1 6】

請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物を食器洗浄機に送達する工程を含む、自動食器洗浄における食器の汚れを減少させる方法。

【請求項 1 7】

前記食器はマルチサイクルにかけられる、請求項 1 ～ 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 8】

自動食器洗浄における食器の汚れを減少させる、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 1 9】

前記食器はマルチサイクルにかけられる、請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、自動食器洗浄の分野に属する。特に、効果的な洗浄をもたらし、自動食器洗浄中に発生し得る汚れを減少又は消失させることが可能な組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

食器洗浄組成物の目的は 2 つあり、汚れた物品を洗浄し、及び物品に汚れを残さずに光沢を残すというものである。典型的には、水が表面の水跡から乾燥する際に、しみ又は汚れが残る。これらの水跡は、水中に溶解した固形物として存在していた、表面に残った鉱物の沈着物 (例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン及びナトリウムイオン及びこれらの塩) から水が蒸発することによるものか、又は水に含まれる汚れの沈着物であるか、更には、例えば石鹼カスなどの洗浄製品の残留物であり得る。この問題は、洗浄プロ

10

20

30

40

50

セス中、濯ぎ後に水が排水されずに表面上に個別の液滴又はビーズを形成し、表面を改質するいくつかの洗浄組成物によってしばしば悪化する。これらの液滴又はビーズは、乾燥して、水跡として既知の目立った汚れ又は跡を残す。この問題は、セラミック、銅、プラスチック、ガラス又は着色された表面において特に明白である。この問題は、食器がマルチサイクルに供された後に更に悪化し、場合によっては、食器が1回のみ又は2回自動食器洗浄にかけられる場合には、被膜又は汚れは酷くはないが、食器がマルチサイクルにかけられた後には悪化する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、食器が単回サイクル～複数回サイクル（マルチサイクル）に供された後、洗浄品を洗浄して汚れを消失させ、光沢を残す食器洗浄組成物をもたらすことである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の第1の態様によると、効果的な洗浄をもたらし、自動食器洗浄中に発生し得る汚れを減少又は消失させることが可能な自動食器洗浄組成物が提供される。

【0005】

本発明の目的において、「食器」は、食卓用食器、調理器具、及び調理及び／又は飲食に使用される任意の食物保持／取り扱い品を包含する。

【0006】

典型的な自動食器洗浄製品は、製品の1%溶液が、25℃で9～11.5のpHを有するように処方される。これは、食器洗浄機内にある物品を効果的に洗浄し、機械フィルターにおける残留物の数を最少化するためであり、自動食器洗浄製品は、汚れを効果的に水和及び膨潤させ、漂白剤が有効となるpH範囲（ヒドロペルオキシドアニオンは、自身が、若しくはT A E Dなどの漂白活性化剤を過加水分解する手段として、有用な漂白種である）、及びトリグリセリドの油汚れを効果的に加水分解するpHをもたらすために高pHで処方される。かかる組成物は、洗浄品上の被膜を洗浄して消失させるのに十分に最適化されているが、洗浄品には、洗浄不足を含み得る汚れが存在し得る。

【0007】

驚くべきことに、特定のエステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤を含む、中性又は酸性の自動食器洗浄洗剤組成物を処方することによって、単回サイクル及びマルチサイクルの条件下において、組成物が、優れた洗浄及び優れた仕上げ（被膜及び汚れの減少など）を提供することが見出された。

【0008】

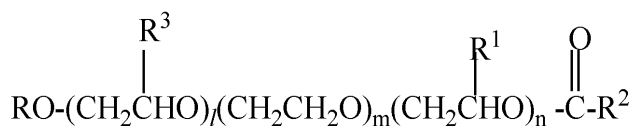
本明細書において、中性又は酸性組成物は、1%蒸留水溶液中で5～7.5、好ましくは5.5～7、より好ましくは5.5～6.6のpHを有する組成物であると理解される。組成物は、優れた洗浄及び光沢を提供する。

【0009】

本発明の洗剤組成物は、一般式（I）

【0010】

【化1】



（式中、

Rは、8～16個、好ましくは10～16個、及びより好ましくは12～15個の炭素原子を有する分岐又は非分岐アルキル基であり、

R³、R¹は、互いに独立して、水素、又は1～5個の炭素原子を有する分岐又は非分

10

20

30

40

50

岐アルキル基であり、好ましくは、R a 及び R 1 は水素であり、

R 2 は、5～17個の炭素原子を有する非分岐アルキル基であり、好ましくは、6～14個の炭素原子を有し、

l、nは、互いに独立して、1～5の数であり、

mは、13～35の数である)のエステル化アルキルアルコキシル化物を含む。

【0011】

好ましくは、Rは、12～15個、好ましくは13個の炭素原子を有し、R 3 及び R 1 は水素であり、lは5であり、nは1であり、mは15～25、好ましくは22であり、R 2 は、6～14個の炭素原子を有する。

【0012】

本発明の洗剤組成物は、エステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤が以下のとおりである場合に、汚れ減少が特に優れている：Rは、12～15個、好ましくは13個の炭素原子を有し、R 3 及び R 1 は水素であり、lは5であり、nは1であり、mは15～25、好ましくは22であり、R 2 は、6～14個の炭素原子を有する。

【0013】

好ましくは、本発明の組成物は、「実質的にビルダーを含まない」。本発明の目的のため、「実質的にビルダーを含まない組成物」は、組成物の10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1重量%未満、特に0.1重量%未満のビルダーを含む組成物である。ビルダーは、自動食器洗浄洗剤、特にアルカリ性組成物において広く使用されている洗浄活性物質である。市販されている自動食器洗浄洗剤の多くは、全てではないが、アルカリ性であり、ビルダーを含む。アルカリ性条件下でビルダーとして作用する化合物は、恐らく本発明の組成物の低pH条件下では良好なビルダーではない。ビルダーは、カルシウム及び他の鉄を、汚れ及び水から隔離して、洗浄に大いに寄与する。ビルダーを使用する上での欠点は、沈殿して、洗浄品に被膜及び汚れを生じさせ得ることである。本発明の組成物で使用される処方アプローチは、被膜及び汚れの問題を克服する。洗浄品、特にガラス及び金属品は、曇りなく光沢を残している。

【0014】

自動食器洗浄プロセスの間に洗浄液に入れた汚れは、洗浄液のpHを大きく変化し得る。最適な洗浄を提供するため、洗浄液のpHは、過度に変化すべきではない。これは、洗浄液のpHを所望する範囲内に保つのを助けるpH調節系の存在によって、本発明の組成物で達成される。

【0015】

本発明の組成物は、pH調節系を含む。pH調節系によって、狭い範囲で洗浄液に適切なpHが提供され、そのpHが維持される。本明細書における「狭い範囲」とは、2pH単位未満、より好ましくは1pH単位未満のpHの変化を意味する。

【0016】

好ましくは、pH調節系は、有機酸及びその塩、好ましくはカルボン酸、より好ましくはポリカルボン酸及びその塩を含む。本明細書で使用するのに特に好ましいpH調節系は、クエン酸及びクエン酸塩を含む。

【0017】

組成物が、エステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤に加えて、非イオン性界面活性剤を更に含む場合、特に、非イオン性界面活性剤が、以下：

a) 式： $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ (式中、Rはイソ-C₁₃H₂₇であり、xは7である)の非イオン性界面活性剤；

b) 式： $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ (式中、RはC₆～C₁₄アルキルであり、x及びyは5～20である)の非イオン性界面活性剤；及び

c) これらの混合物、からなる群から選択される場合、優れた汚れ減少が達成され得る。

【0018】

特に、非イオン性界面活性剤がa)とb)との混合物である場合である。

10

20

30

40

50

【0019】

好ましくは、非イオン性界面活性剤及びエステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤は、約1：1～約10：1、好ましくは約1：1～約4：1の重量比である。

【0020】

本発明の組成物中に存在する漂白剤は、予想よりもはるかに高い漂白効果をもたらすことも見出された。漂白は、従来のアルカリ性洗剤を使用するよりも、より早くより低温で起こることも見出された。理論に束縛されるものではないが、洗浄液中に存在する鉄イオン（茶、牛肉などの汚れによってもたらされる、洗剤組成物及び／又は水中の不純物）は、漂白剤の触媒として作用して、漂白ラジカルを生成すると考えられている。この効果は、鉄キレート剤が使用される場合に最も明白であり、これは、鉄キレート剤が鉄と結合して、*in situ*で金属触媒を生成することによるものと考えられ、漂白剤と組み合わせた場合、優れた漂白洗浄を行うことができる。

10

【0021】

本発明の組成物は、好ましくは鉄キレート剤を含み得る。鉄キレート剤を含む組成物は、漂白剤がない場合、又は漂白剤の濃度が低い場合であっても、漂白可能なしみの良好な洗浄を提供する。理論に束縛されるものではないが、鉄キレート剤は、漂白可能なしみの一部を形成する重金属を除去するため、しみの緩和に寄与すると考えられている。しみは、それ自体を汚れた基材から分離させる傾向がある。洗浄は、性能ポリマー、好ましくは、しみの懸濁を助ける汚れ懸濁ポリマーの存在によって更に助長され得る。本発明の組成物によって提供される低pH条件下において、重金属が漂白可能なしみから取り除かれた場合、しみは、本質的により微粒子状になることが可能であり、ポリマーは、しみの懸濁を助け得る。本明細書で使用するのに好ましい鉄キレート剤は、カテコールジスルホン酸ジナトリウム及びヒドロキシピリジンN-酸化物、特に、カテコールジスルホン酸ジナトリウムであることが見出されている。

20

【0022】

本発明の組成物は、好ましくはアミラーゼ及びプロテアーゼを含み、より好ましくは、アミラーゼは低温アミラーゼである。好ましくは、組成物は、汚れ懸濁ポリマーを更に含む。アミラーゼ、エステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び汚れ懸濁ポリマーは、相乗的に働いて非常に優れた洗浄及び光沢を提供すると考えられる。理論に束縛されるものではないが、非イオン性界面活性剤及び汚れ懸濁ポリマーは、汚れ（特に油性汚れ）を保持し、汚れのデンプン部分を露出して懸濁され、これによってアミラーゼがデンプンに近づくことが促進されると考えられる。本明細書で使用するのに好ましい汚れ懸濁ポリマーは、アルコキシル化ポリアルキレンイミンである。

30

【0023】

本発明の組成物によって提供される洗浄は、組成物が結晶成長抑制剤、特にHEDPを含む場合、更に改善される。好ましくは、組成物は分散剤ポリマーを含み、より好ましくは、更に被膜減少に貢献するカルボキシル化／スルホン化ポリマーを含む。好ましくは、組成物は、更に汚れ減少に貢献する表面改質表面直接作用ポリマーを更に含む。

【0024】

好ましくは、本発明の組成物は、非イオン性界面活性剤、より好ましくは、以下：

40

a) 式： $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ （式中、Rはイソ-C₁₃H₂₇であり、xは7である）の非イオン性界面活性剤；と

b) 式： $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ （式中、RはC₆～C₁₄アルキルであり、x及びyは5～20である）の非イオン性界面活性剤（アルコキシル化アルコール界面活性剤）；との混合物を含む。

【0025】

驚くべきことに、これらの2つの界面活性剤（a）及びb）の混合物を含む自動食器洗浄洗剤は、2つの界面活性剤のいずれかを単独で含む組成物よりも良好な汚れ減少を提供することが見出された。

【0026】

50

好ましい組成物は、更にプロテアーゼを含む。特に、プロテアーゼは、

- (i) メタロプロテアーゼ、
- (ii) システインプロテアーゼ、
- (iii) 中性セリンプロテアーゼ、
- (iv) アスパラギン酸プロテアーゼ、及び
- (v) これらの混合物、からなる群から選択される。

【0027】

これらのプロテアーゼは、本発明の低pH組成物において良好に機能する。従来のアルカリ性洗剤中に存在するいくつかのプロテアーゼは、本発明の組成物のpHにおいては十分に機能しない。好ましくは約4～約9、より好ましくは約4.5～約6.5の等電位点を有するエンドプロテアーゼも好ましい。これらの等電点を有するプロテアーゼを含む組成物は、本発明の低pH組成物において非常に良好に機能する。

10

【0028】

本発明による好ましい組成物は、

(i) 組成物の1重量%～10重量%のエステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤組成物；

(ii) 組成物の15重量%～55重量%のpH調節系であって、クエン酸及びクエン酸塩の混合物を含むpH調節系；

(iii) 組成物の5重量%～20重量%の漂白剤、好ましくは過炭酸ナトリウム；

(iv) 組成物の0.1重量%～10重量%のHEDP；

20

(v) 5～15%の界面活性剤、好ましくは非イオン界面活性剤；

(vi) 任意であるが、好ましくは0.5～15%のカルボキシル化／スルホン化ポリマー；

(vii) 任意であるが、好ましくは0.5～10%、5～15%の汚れ懸濁ポリマー、好ましくは、アルコキシル化ポリアルキレンイミン；

(viii) アミラーゼ及びプロテアーゼ、好ましくはメタロプロテアーゼ；を含み、組成物は、ビルダーを含まないか又は本質的に含まない。

【0029】

一般的には、漂白は、アルカリ性条件下で行われるべきであると考えられている。理論に束縛されるものではないが、本発明の組成物は、漂白剤と、酵素、界面活性剤及び汚れ懸濁ポリマーとの組み合わせであり、洗浄性能に大いに貢献するものであると考えられている。洗浄機序は、アルカリ性条件下における洗浄とは異なると思われる。しみは、酵素と漂白剤とを組み合わせた界面活性剤によって除去される。界面活性剤、汚れ懸濁ポリマー及び酵素は、汚れの分解及び懸濁に寄与すると思われ、漂白剤は、分解した汚れに作用すると思われる。

30

【0030】

本発明の組成物は、非常に効果的であり、食器洗浄機に使用するのに少量のみ必要として優れた結果を提供するため、非常に小さな組成物が可能となる。本発明の組成物は、1回の洗浄当たり、好ましくは約5～約25グラム、より好ましくは約7～約20グラム、特に約7～約15グラムで使用される。

40

【0031】

本発明の第2の態様によると、本発明の組成物を使用して、自動食器洗浄機中の食器における汚れを減少させる方法が提供される。本方法は、マルチサイクル条件下であっても非常に良好な結果をもたらす。本発明の組成物の使用によって、好ましくはマルチサイクル、すなわち、食器を2回を超えるサイクル、より好ましくは10回を超えるサイクル、特に20回を超えるサイクルに供する条件下で、食器における汚れの減少が提供される。本発明の第1の態様による組成物は、変更すべきところは変更して第2及び第3の態様に適用される。

【発明を実施するための形態】

【0032】

50

本発明は、エステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤を含む、中性又は酸性の自動食器洗浄洗剤組成物を構想するものである。本組成物は、優れた洗浄及び光沢（被膜及び汚れの減少）を提供する。本発明は、自動食器洗浄において汚れを減少させる方法、及び自動食器洗浄において汚れを減少させる組成物の使用も提供する。

【0033】

自動食器洗浄洗剤組成物

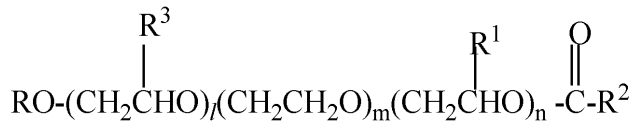
エステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤

本発明の洗剤組成物は、一般式（I）

【0034】

【化2】

10



（式中、

Rは、8～16個の炭素原子を有する分岐又は非分岐アルキル基であり、

R³、R¹は、互いに独立して、水素、又は1～5個の炭素原子を有する分岐又は非分岐アルキル基であり、

R²は、5～17個の炭素原子を有する非分岐アルキル基であり、

l、nは、互いに独立して、1～5の数であり、

20

mは、13～35の数である）のエステル化アルキルアルコキシル化物を含む。

【0035】

好ましくは、R基は、9～16個、より好ましくは10～13個の炭素原子を有する分岐アルキル基である。分岐度は、好ましくは1～3である。本発明の目的にとって、用語「分岐度」は、メチル基の数－1を意味するものとして理解される。

【0036】

更に好ましくは、R^a、R¹は、互いに独立して、水素、メチル及びエチルである。R³、R¹がより高い頻度で生じる場合には、それぞれは、更なるR³又はR¹とは独立して選択することができる。それゆえに、R^a、R¹は、ブロック式に、又は、ランダム分布で、生じ得る。

30

【0037】

R²は、好ましくは、5～13個の炭素原子を有する分岐又は非分岐アルキル基である。

【0038】

好ましくは、n = 1、l = 5であり、mは、好ましくは13～34、より好ましくは13～33、更により好ましくは13～30、最も好ましくは17～27の数である。

【0039】

更に好ましくは、平均分子量は、950～2300 g/molの範囲である。特に好ましくは、平均分子量は、1200～1900 g/molの範囲である。

【0040】

40

本発明のエステル化アルキルアルコキシル化界面活性剤は、低起泡性界面活性剤である。エステル化界面活性剤は、アルカリ性環境で安定である。好ましくは、エステル化界面活性剤は、25℃よりも高い、より好ましくは35℃よりも高い融点を有する。

【0041】

本発明のエステル化界面活性剤は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許公開第2008/0167215号の段落[0036]～[0042]に記載されるとおりに合成され得る。

【0042】

本発明の組成物は、中性又は酸性pHを有する。自動食器洗浄における優れた洗浄及び光沢に加えて、このpHは、洗浄品に対して非常に優しく、一般的に使用されるアルカリ

50

性組成物ほど刺激がないため、ガラス、模様付き食器などの洗浄品を長期にわたって新しい見た目に保つ。

【0043】

本発明の組成物は、固体、液体、及びゲル形態などの任意の物理的形態であり得る。本発明の組成物は、単位用量形態、特に多区画パックの形態、更に具体的には、異なる物理的形態の組成物を持つ区画を含む多区画パック、例えば固体形態の組成物を含む区画及び液体形態の組成物を含む別の区画での提供に非常に良く適している。組成物の有効性のため、パックは、小型であり得る。

【0044】

pH調節系

本発明の組成物によってもたらされる利点は、洗浄液の低pHに関連する。脱イオン水に溶解したときに低pHを示す組成物を提供するだけでは不十分であり、重要なのは、組成物の低pHが、洗浄時間中、維持されることである。

【0045】

食器洗浄のプロセスにおいて、水及び汚れからくる異なるイオンは、組成物のpHを不安定な状態にする可能性がある。組成物を低pHに維持するため、洗浄中に低pHを維持可能なpH調節系が必要とされる。pH調節系は、適切なpHをもたらし、このpHを維持する緩衝能を有する。pH調節系は、酸とそのアニオンとの混合物、例えばクエン酸塩及びクエン酸を使用するか、又は酸形態（クエン酸）とアルカリ性源（水酸化物、重炭酸塩、若しくは炭酸塩など）との混合物を使用するか、又は酸性源（硫酸水素ナトリウムなど）を持つアニオン（クエン酸ナトリウム）を使用するか、のいずれかによって作製され得る。好適なpH調節系は、有機酸の混合物、好ましくはポリカルボン酸及びその塩、より好ましくはクエン酸及びクエン酸塩を含む。

【0046】

好ましくは、本発明の組成物は、組成物の約1重量%～約60重量%、より好ましくは、約10重量%～約40重量%のpH調節系を含み、好ましくは、クエン酸、クエン酸塩、及びこれらの混合物から選択される。

【0047】

ビルダー

好ましくは、本発明の組成物は、実質的にビルダーを含まない、すなわち、組成物の約10重量%未満、好ましくは約5重量%未満、より好ましくは約1重量%未満、特に約0.1重量%未満のビルダーを含む。ビルダーは、硬度イオン、特にカルシウム及び／又はマグネシウムを隔離する物質である。強カルシウムビルダーは、カルシウムの結合において特に効果的な種であり、強カルシウム結合定数を、特に高pHで呈する。

【0048】

本特許の目的のため、「ビルダー」は、強カルシウムビルダーである。強カルシウムビルダーは、0.05mMの鉄（III）及び2.5mMのカルシウム（II）を含有する溶液中に0.5mMで存在する場合、pH6.5、又は8、又は10.5のうちの1つ以上で、鉄の前にカルシウムを選択的に結合するであろうビルダーで構成され得る。具体的には、ビルダーは、0.05mMの鉄（III）及び2.5mMのカルシウム（II）を含有する溶液中に0.5mMで存在する場合、25℃で測定した際に、pH6.5又は8のうちの1つ又は好ましくは2つ以上で、50%未満、好ましくは25%未満、より好ましくは15%未満、より好ましくは10%未満、より好ましくは5%未満、より好ましくは2%未満、特に1%未満の鉄（III）と結合するであろう。ビルダーはまた、好ましくは、25℃で測定した際に、pH6.5、又は8、又は10.5のうちの1つ以上で、少なくとも0.25mMのカルシウム、好ましくは少なくとも0.3mM、好ましくは少なくとも0.4mM、好ましくは少なくとも0.45mM、好ましくは少なくとも0.49mMのカルシウムと結合する。

【0049】

最も好ましい強カルシウムビルダーは、等量のカルシウム及びビルダーが、25℃で測

10

20

30

40

50

定した際に、pH 6.5、又は8、又は10.5のうちの1つ以上で、0.5 mMの濃度で混合される場合、カルシウムを、2.5 : 1未満のモル比（ビルダー：カルシウム）で、好ましくは2 : 1未満で、好ましくは1.5 : 1未満で、及び最も好ましくは可能な限り1 : 1に近いモル比で結合するであろうビルダーである。

【0050】

強カルシウムビルダーの例としては、トリポリリン酸ナトリウムなどのリン酸塩、アミノ酸系化合物などのアミノ酸系ビルダー、特にMGDA（メチルグリシン二酢酸）並びにその塩及び誘導体、GLDA（グルタミン-N, N-二酢酸）並びにその塩及び誘導体、IDS（イミノニコハク酸）並びにその塩及び誘導体、カルボキシメチルイヌリン並びにその塩及び誘導体、並びにこれらの混合物が挙げられる。

10

【0051】

他のビルダーとしては、アミノ酸系化合物又はコハク酸塩系化合物が挙げられる。他の好適なビルダーは、米国特許第6,426,229号に記載される。1つの態様では、好適なビルダーとしては、例えば、アスパラギン酸-N-酢酸（ASMA）、アスパラギン酸-、-二酢酸（ASDA）、アスパラギン酸-N-モノプロピオン酸（ASMP）、イミノニコハク酸（IDA）、N-（2-スルホメチル）アスパラギン酸（SMA S）、N-（2-スルホエチル）アスパラギン酸（SEAS）、N-（2-スルホメチル）グルタミン酸（SMGL）、N-（2-スルホエチル）グルタミン酸（SEGL）、N-メチルイミノ二酢酸（MIDA）、 α -アラニン-N, N-二酢酸（ α -ALDA）、セリン-、-二酢酸（SEDA）、イソセリン-N, N-二酢酸（ISDA）、フェニルアラニン-N, N-二酢酸（PHDA）、アントラニル酸-N, N-二酢酸（ANDA）、スルファニル酸-N, N-二酢酸（SLDA）、タウリン-N, N-二酢酸（TUDA）及びスルホメチル-N, N-二酢酸（SMDA）、並びにこれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が挙げられる。

20

【0052】

ポリカルボン酸及びこれらの塩は、本発明のpHでビルダーとして作用しないため、本発明の意義の範囲内でビルダーとして見なされない。ポリカルボン酸及びこれらの塩は、本発明の意義の範囲内でpH調節系として見なされる。

【0053】

鉄キレート剤

30

本発明の組成物は、好ましくは、組成物の約0.1重量%～約5重量%、好ましくは約0.2重量%～約2重量%、より好ましくは約0.4重量%～約1重量%の濃度で鉄キレート剤を含む。

【0054】

洗剤分野において通常理解されるように、キレート化は、本明細書において、二座配位子又は多座配位子の結合又は錯化を意味する。多くの場合有機化合物であるこれらの配位子は、キレート剤、キレター、キレート化剤、及び／又は金属イオン封鎖剤と呼ばれる。キレート剤は、単一金属イオンと多重結合を形成する。キレート剤は、特定の金属イオンと可溶性錯体分子を形成し、これらイオンが他の構成成分又はイオンと正常に反応して沈殿物又はスケールを生成することができないように、これらイオンを不活性化する。配位子は、基質とキレート錯体を形成する。この用語は、金属イオンがキレート剤の2つ以上の原子と結合する錯体のためにある。

40

【0055】

本発明の組成物は、好ましくは、実質的にビルダーを含まず、好ましくは鉄キレート剤を含む。鉄キレート剤は、鉄（III）に対して強い親和性（及び高い結合定数）を有する。

【0056】

キレート剤は、ビルダーとは区別されることを理解されたい。例えば、キレート剤は、専ら有機であり、金属のN、P、O配位部位又はこれらの混合物を介して金属に結合することができる一方、ビルダーは、有機又は無機であり得、有機である場合、一般的に、金

50

属のO配位部位を介して金属に結合する。更には、キレート剤は、典型的には、カルシウム及びマグネシウムよりもはるかに強く遷移金属に結合する；つまりは、キレート剤の遷移金属結合定数対カルシウム／マグネシウム結合定数の比率は、非常に高い。対照的に、本明細書のビルダーは、遷移金属の結合に対する選択性ははるかに低く、上記の定義された比率は、一般的により低い。

【0057】

本発明の組成物中のキレート剤は、カルシウムが鉄に対して、少なくとも10：1、好ましくは20：1より大きい比率で過剰に存在する典型的な洗浄環境において、カルシウムに対して鉄（III）に優先的に結合する選択的な強鉄キレート剤である。鉄キレート剤は、0.05mMの鉄（III）及び2.5mMのカルシウム（II）を含有する溶液中に0.5mMで存在する場合、25℃にて測定した際に、pH6.5又は8のうちの1つ又は好ましくは2つ以上で、少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、より好ましくは少なくとも98%、特に少なくとも99%の鉄（III）と完全に結合するであろう。バインダー又はキレート剤に結合する鉄（III）及びカルシウム（II）の量は、本明細書の以下で説明されるとおりである。

【0058】

競合結合の測定方法

鉄（III）及びカルシウム（II）などの、特定の配位子の特定の金属イオンへの選択的結合を測定するために、金属イオン－配位子錯体の結合定数は、利用可能な場合は参照表を介して得られ、そうでない場合は実験的に測定される。その後、分類モデルのシミュレーションを行って、金属イオン－配位子錯体が特定の条件下でどのような結果になるかを定量的に測定することができる。

【0059】

本明細書で使用するとき、用語「結合定数」は、錯体を形成するための金属イオンと配位子との間の結合のような、結合の平衡状態の指標である。結合定数 K_{bc} （25℃、0.1モル／Lのイオン強度（I））は、以下の式：

$$K_{bc} = [ML_x] / ([M][L]^x)$$

（式中、 $[L]$ は、モル／Lでの配位子の濃度であり、 x は、金属に結合する配位子の数であり、 $[M]$ は、モル／Lでの金属イオンの濃度であり、 $[ML_x]$ は、モル／Lでの金属／配位子錯体の濃度である）を使用して算出される。

【0060】

結合定数の特定値は、National Institute of Standards and Technology（「NIST」）、R. M. Smith、及びA. E. Martell, NIST Standard Reference Database 46, NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 8.0, May 2004, U. S. Department of Commerce, Technology Administration, NIST, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD. の公共データベースから得られる。特定の配位子における結合定数がデータベースから得られない場合には、実験的に測定される。

【0061】

適切な結合定数が得られると、分類モデルのシミュレーションを行って、金属イオン－配位子錯体が、配位子濃度、金属イオン濃度、pH、温度、及びイオン強度を含む特定の条件下でどのような結果になるかを定量的に測定することができる。シミュレーション目的のため、25℃でのNIST値、及びバックグラウンド電解質としてナトリウムを持つ0.1モル／Lのイオン強度（I）を使用する。NISTに値が載っていない場合、値は、実験的に測定される。US Geological SurveyによるPHREEQ C、<http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC>

—coupled/phreeqc—. PHREEQCは、分類モデルのシミュレーションのために使用される。

【0062】

鉄キレート剤には、シデロホア、カテコール、エンテロバクチン、ヒドロキサメート、及びヒドロキシピリジノン又はヒドロキシピリジンN-オキシドから選択されるものが挙げられる。好ましいキレート剤には、アニオン性カテコール類、特にカテコールスルホン酸塩類、ヒドロキサメート、及びヒドロキシピリジンN-オキシドが挙げられる。好ましい強キレート剤には、本発明の組成物における使用に最も好ましいものとして、タイロン、HPNO、及びこれらの混合物を持つ、ヒドロキシピリジンN-オキシド（HPNO）、オクトピロックス、及び／又はタイロン（二ナトリウム4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸）が挙げられる。本発明の文脈内では、HPNOは、置換又は非置換であり得る。数多くの潜在的かつ実際の共鳴構造及び互変異性体が存在し得る。特定の構造は、妥当な共鳴構造及び互変異性体の全てを包むことを理解されたい。

10

【0063】

漂白剤

本発明の組成物は、好ましくは組成物の1重量%～40重量%の漂白剤、より好ましくは組成物の5重量%～15重量%の漂白剤を含む。過炭酸ナトリウム（Sodium percarbonate）は、本明細書で使用するのに好ましい漂白剤である。

【0064】

無機及び有機漂白剤が、本明細書での使用に適している。無機漂白剤には、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過硫酸塩及び過ケイ酸塩等の過水和塩が挙げられる。無機過水和塩は、通常、アルカリ金属塩である。無機過水和塩は、追加の保護無しの結晶性固体として含まれ得る。あるいは、塩は被覆されていてもよい。好適なコーティングには、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、及びこれらの混合物が挙げられる。本コーティングは、表面に塗布される混合物として塗布されるか、又は順次積層して塗布され得る。

20

【0065】

アルカリ金属過炭酸塩、特に過炭酸ナトリウムは、本明細書での使用に好ましい漂白剤である。過炭酸塩は、最も好ましくは、製品内安定性を提供するコーティングされた形態で製品に配合される。

30

【0066】

過酸化モノ過硫酸カリウムは、本明細書で有用な別の無機過水和塩である。

【0067】

典型的な有機漂白剤は、有機ペルオキシ酸、とりわけジペルオキシドデカン二酸、ジペルオキシテトラデカン二酸、及びジペルオキシヘキサデカン二酸である。モノ及びジペルアゼライン酸、モノ及びジペルブラシル酸も本明細書において好適である。ジアシル及びテトラアシル過酸化物、例えば過酸化ジベンゾイル及び過酸化ジラウロイルは、本発明の趣旨において使用可能な他の有機過酸化物である。

【0068】

更なる典型的な有機漂白剤としてはペルオキシ酸が挙げられ、具体例は、アルキルペルオキシ酸及びアリールペルオキシ酸である。好ましい代表例は、（a）ペルオキシ安息香酸及びその環置換の誘導体、例えばアルキルペルオキシ安息香酸の他、ペルオキシ- α -ナフトエ酸及びモノペルフタル酸マグネシウム、（b）脂肪族又は置換脂肪族ペルオキシ酸、例えばペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、 ϵ -フタルイミドペルオキシカプロン酸〔フタロイミノペルオキシヘキサン酸（PAP）〕、 α -カルボキシベンズアミドペルオキシカプロン酸、N-ノネニルアミドペルアジピン酸及びN-ノネニルアミドペルスクシネート、並びに（c）脂肪族及び芳香脂肪族ペルオキシジカルボン酸、例えば1,12-ジペルオキシカルボン酸、1,9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシセバシン酸、ジペルオキシブラシル酸、ジペルオキシフタル酸、2-デシルジペルオキシブタン-1,4-二酸、N,N-テレフタロイルジ（6-アミノペルカプロン酸）であ

40

50

る。

【0069】

好ましくは、本発明の組成物中の漂白剤の濃度は、組成物の約0～約10重量%、より好ましくは約0.1～約5重量%、更により好ましくは約0.5～約3重量%である。

【0070】

結晶成長抑制剤

結晶成長抑制剤は、炭酸カルシウム結晶に結合して、アラゴナイト及び方解石などの種の更なる成長を防止することができる材料である。

【0071】

効果的な結晶成長抑制剤の例には、ホスホン酸、ポリホスホン酸、イヌリン誘導体、及び環状ポリカルボキシレートが挙げられる。

【0072】

好適な結晶成長抑制剤は、HEDP（1-ヒドロキシエチリデン1,1-ジホスホン酸）、カルボキシメチルイヌリン（CMI）、トリカルバリル酸、及び環状カルボキシレートを含む群から選択されてもよい。本発明の目的のため、用語カルボキシレートは、アニオン形態及びプロトン化したカルボン酸形態の両方を包含する。

【0073】

環状カルボキシレートは、少なくとも2つ、好ましくは3つ、又は好ましくは少なくとも4つのカルボキシレート基を含み、環状構造は、単環若しくは二環アルカン又は複素環に基づく。好適な環状構造には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロヘキサン若しくはシクロペンタン若しくはシクロヘプタン、ビスシクロヘプタン若しくはビスシクロオクタン、及び／又はテトラヒドロフランが挙げられる。好ましい結晶成長抑制剤の1つは、シクロペンタンテトラカルボキシレートである。

【0074】

少なくとも75%、好ましくは100%のカルボキシレート基を、素環の三次元構造の同じ側か、又は「シス」位に有する環状カルボキシレートは、本明細書での使用に好ましい。

【0075】

素環の同じ側にある2つのカルボキシレート基は、直接隣接しているか、又は「オルト」位にあることが望ましい。

【0076】

好ましい結晶成長抑制剤には、HEDP、トリカルバリル酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸（THFTCA）、及びシクロペンタンテトラカルボン酸（CPTCA）が挙げられる。THFTCAは、好ましくは2c, 3t, 4t, 5c配置であり、CPTCAは、シス, シス, シス, シス配置である。

【0077】

結晶成長抑制剤は、好ましくは、組成物の約0.01～約10重量%、好ましくは約0.02～約5重量%、特に0.05～3重量%の量で存在する。

【0078】

性能ポリマー

好ましくは、本発明の組成物は、組成物の0.1重量%～約5重量%、好ましくは約0.2重量%～約3重量%の性能ポリマーを含む。好適なポリマーとしては、汚れ懸濁ポリマー、好ましくはアルコキシル化ポリアルキレンイミン、分散ポリマー、好ましくはカルボキシル化／スルホン化ポリマー、表面改質表面直接作用（surface-substantive）ポリマー及びこれらの混合物が挙げられる。

【0079】

性能ポリマーは、汚れ及び被膜、分散、洗浄、並びに漂白可能なしみの洗浄の領域の1つ以上において利点をもたらすように含まれ得る。漂白可能なしみの洗浄に関して、本明細書での使用に好ましい性能ポリマーは、アルコキシル化ポリアルキレンイミンである。

【0080】

10

20

30

40

50

アルコキシル化ポリアルキレンイミン

アルコキシル化ポリアルキレンイミンは、ポリアルキレンイミン主鎖及びアルコキシ鎖を有する。好ましくは、ポリアルキレンイミンは、ポリエチレンイミンである。好ましくは、アルコキシル化ポリアルキレンイミンは、四級化されていない。

【0081】

本発明の組成物での使用が好ましいアルコキシル化ポリアルキレンイミンにおいて、

i) ポリアルキレンイミン主鎖は、アルコキシル化ポリアルキレンイミンの0.5重量%～40重量%、好ましくは1重量%～30重量%、特に2重量%～20重量%に相当し、

ii) アルコキシ鎖は、アルコキシル化ポリアルキレンイミンの60重量%～99重量%、好ましくは50重量%～約95重量%、より好ましくは60重量%～90重量%に相当する。

【0082】

好ましくは、アルコキシ鎖は、平均約1～約50、より好ましくは約2～約40、より好ましくは約3～約30、特に約3～約20、更に特に約4～約15のアルコキシ単位、好ましくはエトキシ単位を有する。本明細書で使用される他の好適なポリアルキレンイミンにおいて、アルコキシ鎖は、平均約0～30、より好ましくは約1～約12、特に約1～約10、更に特に約1～約8のプロポキシ単位を有する。特に好ましいのは、アルコキシル化ポリエチレンイミンであって、アルコキシ鎖は、エトキシ及びプロポキシ鎖の組み合わせを含み、特にポリエチレンイミンは、4～20のエトキシ単位及び0～6のプロポキシ単位の鎖を含む。

【0083】

好ましくは、アルコキシル化ポリアルキレンイミンは、アルコキシル化から得られ、出発ポリアルキレンイミンは、約100～約60,000、好ましくは約200～約40,000、より好ましくは約300～約10,000 g/molの重量平均分子量を有する。好ましい例としては、NH当たり20EO基までエトキシ化されている600 g/molのポリエチレンイミンコアであり、BASFより入手可能である。

【0084】

本明細書で使用される他の好適なポリアルキレンイミンには、次の一般構造、ビス((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)—N⁺—C_xH_{2x}—N⁺—(CH₃)—ビス((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n) (式中、nは、20～30であり、xは、3～8である)で表される化合物、又はその硫酸化若しくはスルホン化変異型が挙げられる。

【0085】

カルボキシル化／スルホン化ポリマー

本明細書に記載される好適なカルボキシル化／スルホン化ポリマーは、約100,000 Da以下、好ましくは約75,000 Da以下、より好ましくは約50,000 Da以下、より好ましくは約3,000 Da～約50,000、特に約5,000 Da～約45,000 Daの重量平均分子量を有し得る。

【0086】

好ましいカルボン酸モノマーには、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、メタクリル酸、又はアクリル酸のエトキシレートエステルの中の1つ以上が挙げられ、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。好ましいスルホン化モノマーには、(メタ)アリルスルホン酸ナトリウム、スルホン酸ビニル、フェニル(メタ)アリルエーテルスルホン酸ナトリウム、又は2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸の中の1つ以上が挙げられる。好ましい非イオン性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル、メチル(メタ)アクリルアミド、エチル(メタ)アクリルアミド、*t*-ブチル(メタ)アクリルアミド、スチレン、又は α -メチルスチレンの中の1つ以上が挙げられる。

【0087】

ポリマー中、全ての又は幾つかのカルボン酸基又はスルホン酸基が中和形態で存在して

いてよく、すなわち幾つか又は全ての酸性基中のカルボン酸基及び／又はスルホン酸基の酸性水素原子が、金属イオン、好ましくはアルカリ金属イオン、特にナトリウムイオンと置き換えられ得る。

【0088】

好ましい市販のポリマーとしては：Alco Chemicalから供給されるAlcosperse 240、Aquatreat AR 540及びAquatreat MPS；Rohm & Haasから供給されるAcumer 3100、Acumer 2000、Acusol 587G及びAcusol 588G；BF Goodrichから供給されるGoodrich K-798、K-775及びK-797；及びISP technologies Inc. から供給されるACP 1042；が挙げられる。特に好ましいポリマーは、Rohm&Haasにより供給されるAcusol 587G及びAcusol 588G、Versaflex Si（商標）（Alco Chemical（Tennessee，USA）により販売）、並びに米国特許第5,308,532号及び国際公開第2005/090541号に記載されるものである。

【0089】

好適なスチレンコポリマーは、Alco Chemical（Tennessee，USA）により商品名Alcosperse（登録商標）729及び747で供給されているものなどの、1,000～50,000の、又は更には2,000～10,000の範囲の平均分子量を有する、アクリル酸、及び任意選択的にスルホン酸基を有する、スチレンコポリマーを含む群から選択され得る。

【0090】

非イオン性界面活性剤

非イオン性界面活性剤が本明細書での使用に好適であり、これらは、再付着防止剤として作用することができる。好ましくは、組成物は、蒸留水中1%の濃度で測定されるときに、40～70℃、好ましくは45～65℃の転相温度を有する非イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤系を含む。「非イオン性界面活性剤系」とは、本明細書では、2つ以上の非イオン性界面活性剤の混合物を意味する。本明細書での使用に好ましいのは、非イオン性界面活性剤系である。これらは、単一の非イオン性界面活性剤と比べると、改善された洗浄及び仕上がり特性並びに製品中の安定性を有すると考えられる。

【0091】

転相温度は、それより低い温度で、界面活性剤又はその混合物が、優先的には、油膨張ミセルとして水性相に分割し、それより高い温度で、優先的には、水膨張逆ミセルとして油性相に分割する温度である。転相温度は、混濁が生じる温度を識別することによって視覚的に判断することができる。

【0092】

非イオン性界面活性剤又は系の転相温度は、以下のように判断することができる：蒸留水中、溶液の1重量%の対応する界面活性剤又は混合物を含有する溶液を調製する。溶液を軽く攪拌した後、転相温度を分析して、プロセスが化学平衡中で行われていることを確実にする。転相温度は、熱安定性の浴槽内で、75mm密封試験管中の溶液を浸漬することによって測定する。漏れがないことを確保するために、転相温度の測定の前後に試験管を秤量しておく。温度が予め予測した転相温度より数度下に達するまで、温度は、1℃/分未満の速度で徐々に増加する。転相温度は、濁りが初めて見られた時点で視覚的に判断される。

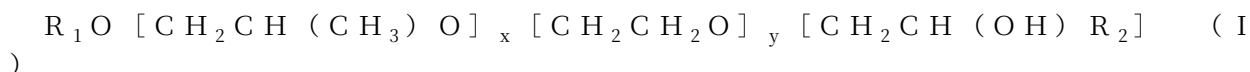
【0093】

好適な非イオン性界面活性剤としては、i) 6～20個の炭素原子を有するモノヒドロキシアルカノール又はアルキルフェノール（alkyphenol）と、アルコール又はアルキルフェノール1モル当たり、好ましくは少なくとも12モル、特に好ましくは少なくとも16モル、更により好ましくは少なくとも20モルのエチレンオキシドと、の反応によって調製されるエトキシ化非イオン性界面活性剤、ii) 6～20個の炭素原子及び少なくとも1つのエトキシ基及びプロポキシ基を有するアルコールアルコキシ化界面活

性剤が挙げられる。本明細書での使用に好ましいのは、界面活性剤 i) と ii) との混合物である。

【0094】

別の好適な非イオン性界面活性剤は、次式で表されるエポキシキャップされたポリ（オキシアルキル化）アルコールである。



（式中、 R_1 は、4～18個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状の脂肪族炭化水素ラジカルであり、 R_2 は、2～26個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状の脂肪族炭化水素ラジカルであり、 x は、0.5～1.5の平均値を有する、より好ましくは約1の整数であり、 y は、少なくとも15、より好ましくは少なくとも20の値を有する整数である。

【0095】

好ましくは、本明細書において再付着防止剤として使用するための非イオン性界面活性剤及び／又は非イオン性界面活性剤系は、Draves濡れ性方法（25℃の温度にて3gのフック、5g綿糸、0.1重量%の水溶液という条件を使用する標準方法ISO 8022）により測定されるとき、360秒未満、好ましくは200秒未満、より好ましくは100秒未満、特に60秒未満のDraves濡れ時間を有する。

【0096】

本明細書で使用するのに好ましい非イオン性界面活性剤は、

a) 式： $RO(CH_2CH_2O)_xH$ （式中、 R はイソ-C₁₃H₂₇であり、 x は7である）の非イオン性界面活性剤；

b) 式： $RO(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2CH_2O)_yH$ （式中、 R はC₆～C₁₄アルキルであり、 x 及び y は5～20である）の非イオン性界面活性剤；及び

c) これらの混合物、からなる群から選択される場合、優れた汚れ減少が達成され得る。

【0097】

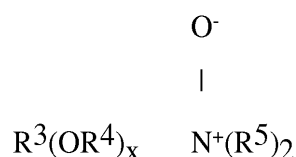
a) と b) との混合物は、本明細書で使用するのに特に好ましい。

【0098】

アミノオキシド界面活性剤もまた、再付着防止界面活性剤として本発明において有用であり、式：

【0099】

【化3】



（式中、 R^3 は、アルキル、ヒドロキシアルキル、アシルアミドプロピル及びアルキルフェニル基、又はこれらの混合物から選択され、8～26個の炭素原子、好ましくは8～18個の炭素原子を含み、 R^4 は、2～3個の炭素原子、好ましくは2個の炭素原子を含むアルキレン若しくはヒドロキシアルキレン基、又はこれらの混合物であり、 x は、0～5、好ましくは0～3であり、各 R^5 は、1～3個、好ましくは1～2個の炭素原子を含むアルキル若しくはヒドロキシアルキル基か、又は1～3つ、好ましくは1つのエチレンオキシド基を含むポリエチレンオキシド基である）を有する直鎖及び分岐状の化合物が挙げられる。 R^5 基は、例えば、酸素又は窒素原子を通して、互いに結合して、環構造を形成することができる。

【0100】

これらのアミノオキシド界面活性剤は特に、C₁₀～C₁₈アルキルジメチルアミノオキシド及びC₈～C₁₈アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミノオキシドを含む。このような物質の例としては、ジメチルオクチルアミノオキシド、ジエチルデシルアミノオキシド

、ビスー（２－ヒドロキシエチル）ドデシルアミンオキシド、ジメチルドデシルアミンオキシド、ジプロピルテトラデシルアミンオキシド、メチルエチルヘキサデシルアミンオキシド、ドデシルアミドプロピルジメチルアミンオキシド、セチルジメチルアミンオキシド、ステアリルジメチルアミンオキシド、タロージメチルアミンオキシド及びジメチルー２－ヒドロキシオクタデシルアミンオキシドが挙げられる。C₁₀～C₁₈アルキルジメチルアミンオキシド、及びC₁₀～₁₈アシルアミドアルキルジメチルアミンオキシドが好ましい。

【０１０１】

非イオン性界面活性剤は、組成物の０～２０重量％、好ましくは１重量％～１５重量％、及び最も好ましくは２重量％～１２重量％の量で存在し得る。

【０１０２】

アニオン性界面活性剤

アニオン性界面活性剤としては、その分子構造中に一般に８～２２個の炭素原子又は一般に８～１８個の炭素原子を含む有機疎水基と、水溶性化合物を形成するための、好ましくはスルホネート、サルフェート、及びカルボキシレートから選択される少なくとも１つの水可溶化基と、を含有する、界面活性化合物が挙げられるが、これらに限定されない。通常、疎水性基は、C₈～C₂₂アルキル、又はアシル基を含むこととなる。かかる界面活性剤は、水溶性塩の形態で用いられ、塩形成カチオンは、通常、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、及びモノー、ジー、又はトリールアルカノールアンモニウムから選択され、ナトリウムカチオンが通常選択されるものである。

【０１０３】

アニオン性界面活性剤は、単一の界面活性剤又はアニオン性界面活性剤の混合物であり得る。好ましくはアニオン性界面活性剤は、サルフェート界面活性剤、より好ましくはアルキルサルフェート、アルキルアルコキシサルフェート及びこれらの混合物からなる群から選択されるサルフェート界面活性剤を含む。本明細書に用いるのに好ましいアルキルアルコキシサルフェートは、アルキルエトキシサルフェートである。

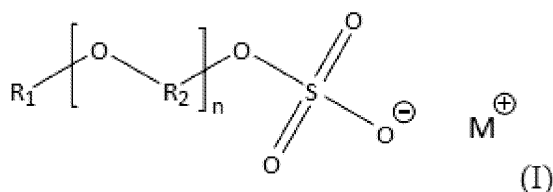
【０１０４】

アルキルエーテル硫酸塩（AES）界面活性剤

アルキルエーテル硫酸塩界面活性剤は、一般式（I）：

【０１０５】

【化４】



を有し、約０．１～約８、０．２～約５、更により好ましくは約０．３～約４、更により好ましくは約０．８～約３．５、特に約１～約３の平均アルコキシル化度（n）を有する。

【０１０６】

アルコキシ基（R₂）は、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、又は更には高級アルコキシ基、及びこれらの混合物から選択され得る。好ましくは、アルコキシ基はエトキシである。アルキルエーテル硫酸塩界面活性剤が界面活性剤の混合物である場合、アルコキシル化度は、混合物の全成分の重量平均アルコキシ化度（重量平均アルコキシ化度）である。重量平均アルコキシル化度の計算では、アルコキシル化基を有さないアルキルエーテル硫酸塩界面活性剤成分の重量も含まれるべきである。

【０１０７】

重量平均アルコキシル化度 $n = (x_1 \cdot \text{界面活性剤 1 のアルコキシル化度} + x_2 \cdot \text{界面活性剤 2 のアルコキシル化度} + \dots) / (x_1 + x_2 + \dots)$

（式中、x₁、x₂は、混合物の各アルキルエーテル硫酸塩界面活性剤の量（グラム）

であり、アルコキシ化度は、各アルキルエーテル硫酸塩界面活性剤におけるアルコキシ基の数である）。

【0108】

疎水性アルキル基（ R_1 ）は、直鎖又は分岐状であり得る。本発明の洗剤に使用される最も好適なアルキルエーテル硫酸塩界面活性剤は、分岐アルキルエーテル硫酸塩界面活性剤であり、約5%～約40%、好ましくは約10%～約35%、より好ましくは約20%～約30%の分岐のレベルを有する。好ましくは、分岐基はアルキルである。典型的には、アルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、環状アルキル基及びこれらの混合物から選択される。単一又は複数のアルキル分岐は、本発明の洗剤に使用されるアルキルエーテル硫酸塩界面活性剤を生成するために使用される出発アルコール（類）の主なヒドロカルビル鎖上に存在し得る。

10

【0109】

分岐アルキルエーテル硫酸塩界面活性剤は、単一の硫酸塩界面活性剤又は硫酸塩界面活性剤の混合物であり得る。単一の硫酸塩界面活性剤の場合、分岐率は、硫酸塩界面活性剤が誘導される元のアルコール中で分岐したヒドロカルビル鎖の重量パーセントを指す。

【0110】

硫酸塩界面活性剤混合物の場合、分岐率は、重量平均であり、次式：

分岐の重量平均（%）＝ $\left[\left(x_1 \cdot \text{アルコール1中の分岐アルコール1の重量\%} + x_2 \cdot \text{アルコール2中の分岐アルコール2の重量\%} + \dots \right) / \left(x_1 + x_2 + \dots \right) \right]$

20

（式中、 x_1 、 x_2 は、本発明の洗剤のAES界面活性剤の出発物質として使用されたアルコールの全アルコール混合物中の各アルコールの量（グラム）である）に従って定義される。重量平均分岐度の計算では、分岐基を有さないAES界面活性剤成分の重量も含まれるべきである。

【0111】

好ましくは、本発明のアニオン性界面活性剤は、直鎖アルコールに純粋に基づかないが、ある程度の分岐を含むいくつかのアルコール含有量を有する。理論に束縛されるものではないが、分岐した界面活性剤は、特にアミラーゼと組み合わせて使用される場合、その表面パッキングに基づき、より強力なデンプン洗浄をもたらすと考えられる。

【0112】

アルキルエーテル硫酸塩は、様々な鎖長、エトキシ化、及び分岐度で市販されており、その例としては、例えばShell companyのNeodol alcohol、例えばSasol companyのLial-Isalchem及びSafol、例えばThe Procter & Gamble Chemicals companyの天然アルコールに基づくものである。

30

【0113】

好ましくは、アルキルエーテル硫酸塩は、組成物の約0.05重量%～約20重量%、好ましくは約0.1重量%～約8重量%、より好ましくは約1重量%～約6重量%、最も好ましくは約2重量%～約5重量%で存在する。

【0114】

抑泡剤

本明細書での使用に好適な抑泡剤には、アルキルリン酸エステル抑泡剤、シリコーン抑泡剤、又はこれらの組み合わせが挙げられる。本明細書で有用な抑泡剤技術及び他の消泡剤は、「Defoaming, Theory and Industrial Applications,」Ed., P. R. Garrett, Marcel Dekker, N. Y., 1973で文書化されており、これは、参照により本明細書に組み込まれている。

40

【0115】

抑泡剤は好ましくは、特に組成物がアニオン性界面活性剤を含む場合、本明細書の組成物中に含まれる。抑泡剤は、組成物の約0.0001重量%～約10重量%、好ましくは

50

約 0.001 重量%～約 5 重量%、より好ましくは約 0.01 重量%～約 1.5 重量%、特に約 0.01 重量%～約 0.5 重量%の濃度で組成物中に含まれる。

【0116】

好ましい抑泡剤は、シリコーン系抑泡剤である。本明細書で有用なシリコーン抑泡剤技術及び他の消泡剤は、「Defoaming, Theory and Industrial Applications,」Ed., P. R. Garrett, Marcel Dekker, N. Y., 1973 (ISBN 0-8247-8770-6)で広範囲にわたって文書化されており、これは、参照により本明細書に組み込まれている。特に、「Foam control in Detergent Products」(Fersch et al)及び「Surfactant Antifoams」(Blease et al)と題された章を参照のこと。米国特許第3,933,672号及び同第4,136,045号もまた参照のこと。好ましいシリコーン系抑泡剤は、トリメチルシリル、又はシリコーンとして末端封鎖単位を有するポリジメチルシロキサンである。これらは、顆粒形態の12%シリコーン/シリカ、18%ステアリルアルコール、及び70%デンプンを含む抑泡剤によって示されるように、シリカと配合されてもよく、かつ/又は界面活性非シリコン化合物と配合されてもよい。シリコーン活性化合物の好適な商業的供給源には、Dow Corning Corp.がある。シリコーン系抑泡剤は、シリカが汚れ及び界面活性剤によって発生した泡を良好に抑制する働きをする点において有用である。

10

【0117】

別の好適なシリコーン系抑泡剤は、固体シリカ、シリコーン流体、又はシリコーン樹脂を含む。シリコーン系抑泡剤は、顆粒又は液体形態であり得る。

20

【0118】

別のシリコーン系抑泡剤は、ジメチルポリシロキサン、側鎖にポリエチレンオキシープロピレンオキシ基を有する親水性ポリシロキサン化合物、及び微粉末シリカを含む。

【0119】

リン酸エステル抑泡剤も使用されてもよい。好適なアルキルリン酸エステルは、16～20個の炭素原子を含む。かかるリン酸エステル抑泡剤は、モノステアリルリン酸、又はモノオレイルリン酸、又はこれらの塩、好ましくはアルカリ金属塩であってもよい。

【0120】

他の好適な抑泡剤は、カルシウム沈殿脂肪酸石鹸である。しかしながら、単純なカルシウム沈殿石鹸は、皿上に堆積する傾向があるので、本組成物において消泡剤として使用することを避けることがわかった。確かに、脂肪酸系石鹸は、そのような問題が全くないわけではなく、配合者は通常、堆積する可能性のある消泡剤の本組成物における含有量を最小限にすることを選ぶ。

30

【0121】

好ましくは、本発明の組成物は酵素を含み、より好ましくはアミラーゼ及びプロテアーゼを含む。

【0122】

酵素に関連する用語

アミノ酸修飾に関する命名法

本明細書の酵素変異体を説明する中で、参照しやすいように以下の学術用語が用いられる：(1つ又は複数の)元のアミノ酸：(1つ又は複数の)位置：(1つ又は複数の)置換アミノ酸。

40

【0123】

この命名法に従うと、例えば、位置195でグルタミン酸をグリシンに置換したものは、G195Eと表示される。同じ位置でグリシンが欠失したものは、G195*と表示され、追加のアミノ酸残基、例えばリジンを挿入したものは、G195GKと表示される。特定の酵素が他の酵素と比較して「欠失」を含有し、このような位置で挿入が行われる場合、これは、位置36におけるアスパラギン酸の挿入については*36Dというように示

50

される。複数の突然変異は、プラスにより分離され、すなわち、S 9 9 G + V 1 0 2 N は、位置 9 9 と 1 0 2 における突然変異が、各々グリシンをセリンに、アスパラギンをバリンに置換することを表す。ある位置（例えば、1 0 2）のアミノ酸が、一群のアミノ酸、例えば、N 及び I からなる群から選択された別のアミノ酸により置換され得る場合、これは、V 1 0 2 N / I と示される。

【0 1 2 4】

全ての場合において、一般に認められた I U P A C の一文字又は三文字アミノ酸略記を採用する。

【0 1 2 5】

複数の突然変異が採用される場合、これらは、「+」又は「/」のいずれかを使用して示されるため、例えば、S 1 2 6 C + P 1 2 7 R + S 1 2 8 D 又は S 1 2 6 C / P 1 2 7 R / S 1 2 8 D のいずれかは、示された特定の突然変異が、位置 1 2 6、1 2 7、及び 1 2 8 のそれぞれに存在することを示す。

【0 1 2 6】

アミノ酸の同一性

2つのアミノ酸配列の間の関連性は、パラメータ「同一性」により説明される。本発明の目的において、2つのアミノ酸配列のアラインメントは、EMBOSS パッケージ (<http://emboss.org>) バージョン 2. 8. 0 内の Needle というプログラムを用いることによって割り出される。Needle プログラムは、Needleman, S. B. and Wunsch, C. D. (1970) J. Mol. Biol. 48, 443~453 に記載のグローバルアラインメントアルゴリズムを実行する。用いる置換マトリクスは、BLOSUM 62 であり、ギャップオープニングペナルティは、10 であり、ギャップエクステンションペナルティは、0. 5 である。

【0 1 2 7】

本明細書で使用される酵素のアミノ酸配列（「本配列」）と異なるアミノ酸配列（「異質配列」）との間の同一性の度合いは、2つの配列のアラインメントにおける完全一致の数を「本配列」の長さ又は「異質配列」の長さのいずれか短い方で除算して、計算される。この結果を同一性（%）として表す。完全一致は、「本配列」及び「異質配列」に、同一のアミノ酸残基が重複部分の同じ位置に備わっている場合に発生する。配列の長さは、配列中のアミノ酸残基の数である。

【0 1 2 8】

プロテアーゼ

本明細書で使用するのに好ましいプロテアーゼは、約 4 ~ 約 9、好ましくは約 4 ~ 約 8、最も好ましくは約 4. 5 ~ 約 6. 5 の等電点を有する。この等電点を有するプロテアーゼは、本発明の組成物により提供される洗浄液中で良好な活性を示す。本明細書で使用するとき、用語「等電点」とは、酵素が以下に記載する方法で算出される正味電荷 0 を有するような、酵素の電気化学的性質を指す。

【0 1 2 9】

好ましくは、本発明の組成物のプロテアーゼは、エンドプロテアーゼであって、本明細書における「エンドプロテアーゼ」とは、末端からペプチド結合を分解するエキソプロテアーゼとは対照的に、非末端アミノ酸のペプチド結合を分解するプロテアーゼと理解される。

【0 1 3 0】

等電点

本明細書で使用するとき、酵素の等電点（IEP 又は pI と称される）は、以下のウェブアドレスで ExPASy サーバから入手可能なオンライン pI ツールに従って測定した理論的等電点を指す：

http://web.expasy.org/compute_pi/

このサイトで使用される方法は、以下の文献に記載される。

Gasteiger E., Hoogland C., Gattiker A., Du

10

20

30

40

50

vaud S., Wilkins M. R., Appel R. D., Bairoch A.; Protein Identification and Analysis Tools on the ExPASy Server;

(In) John M. Walker (ed): The Proteomics Protocols Handbook, Humana Press (2005)。

【0131】

本明細書で使用するのに好ましいプロテアーゼは、メタロプロテアーゼ、システインプロテアーゼ、中性セリンプロテアーゼ、アスパラギン酸プロテアーゼ及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0132】

メタロプロテアーゼ

メタロプロテアーゼは、動物、植物、細菌、又は真菌から誘導され得る。好適なメタロプロテアーゼは、中性メタロプロテアーゼ及びミクソバクターメタロプロテアーゼの群から選択され得る。好適なメタロプロテアーゼは、コラゲナーゼ、ヘビ毒由来の出血性毒素、及び細菌由来のテルモリシンを含み得る。好ましいテルモリシン酵素変異型は、M4ペプチダーゼを含み、より好ましくは、テルモリシン酵素変異型は、PepSY~Peptidase__M4~Peptidase__M4__Cファミリーのメンバーである。

【0133】

好ましいメタロプロテアーゼには、米国特許出願公開第2008/0293610(A1)号に記載されるように、テルモリシン、マトリックスメタロプロテアーゼ、及び枯草菌、バチルス・サーモプロテオリチカス、ゲオバシラス・ステアロサーモフィルス、若しくはゲオバシラスsp.、又はバシラス・アミロリケファシエンスから誘導されたメタロプロテアーゼが挙げられる。特に好ましいメタロプロテアーゼは、ファミリーEC3.4.24.27に属する。

【0134】

更に好適なメタロプロテアーゼは、国際公開第2014/71410号に記載されるテルモリシン変異型である。1つの態様では、メタロプロテアーゼは、親プロテアーゼの変異型であり、この親プロテアーゼは、国際公開第2014/071410号のSEQ ID NO: 3に対して少なくとも50%、又は60%、又は80%、又は85%、又は90%、又は95%、又は96%、又は97%、又は98%、又は99%、又は更には100%の同一性を有し、国際公開第2014/071410号のSEQ ID NO: 3に対して以下の位置のセットのうちの1つ以上において置換を持つものを含む：

(a) 2、26、47、53、87、91、96、108、118、154、179、197、198、199、209、211、217、219、225、232、256、257、259、261、265、267、272、276、277、286、289、290、293、295、298、299、300、301、303、305、308、311及び316；

(b) 1、4、17、25、40、45、56、58、61、74、86、97、101、109、149、150、158、159、172、181、214、216、218、221、222、224、250、253、254、258、263、264、266、268、271、273、275、278、279、280、282、283、287、288、291、297、302、304、307及び312；

(c) 5、9、11、19、27、31、33、37、46、64、73、76、79、80、85、89、95、98、99、107、127、129、131、137、141、145、148、151、152、155、156、160、161、164、168、171、176、180、182、187、188、205、206、207、210、212、213、220、227、234、235、236、237、242、244、246、248、249、252、255、270、274、284、294、296、306、309、310、313、314及び315；

(d) 3、6、7、20、23、24、44、48、50、57、63、72、75、

10

20

30

40

50

81、92、93、94、100、102、103、104、110、117、120、134、135、136、140、144、153、173、174、175、178、183、185、189、193、201、223、230、238、239、241、247、251、260、262、269及び285；

(e) 17、19、24、25、31、33、40、48、73、79、80、81、85、86、89、94、109、117、140、141、150、152、153、158、159、160、161、168、171、174、175、176、178、180、181、182、183、189、205、206、207、210、212、213、214、218、223、224、227、235、236、237、238、239、241、244、246、248、249、250、251、252、253、254、255、258、259、260、261、262、266、268、269、270、271、272、273、274、276、278、279、280、282、283、294、295、296、297、300、302、306、310及び312；

(f) 1、2、127、128、180、181、195、196、197、198、199、211、223、224、298、299、300及び316

これらは全て、国際公開第2014/071410号のSEQ ID NO：3に関連する。

【0135】

更なる好適なメタロプロテアーゼは、国際公開第2007/044993号、国際公開第2009/058661号、及び米国特許出願公開第2014/0315775号に記載されるNprE変異型である。1つの態様では、プロテアーゼは、親プロテアーゼの変異型であって、この親プロテアーゼは、米国特許第2014/0315775号のSEQ

ID NO：3に対して少なくとも45%、又は60%、又は80%、又は85%、又は90%、又は95%、又は96%、又は97%、又は98%、又は99%、又は更には100%の同一性を有し、米国特許第2014/0315775号のSEQ ID NO：3に対して以下の位置のセットのうちの1つ以上において置換を持つものを含む：

S23、Q45、T59、S66、S129、F130、M138、V190、S199、D220、K211及びG222。

【0136】

別の好適なメタロプロテアーゼは、親プロテアーゼの変異型であり、この親プロテアーゼは、US第2014/0315775号のSEQ ID NO：3に対して少なくとも60%、又は80%、又は85%、又は90%、又は95%、又は96%、又は97%、又は98%、又は99%、又は更には100%の同一性を有し、US第2014/0315775号のSEQ ID NO：3に対して以下の位置のセットのうちの1つ以上において置換を持つものを含む：

Q45E、T59P、S66E、S129I、S129V、F130L、M138I、V190I、S199E、D220P、D220E、K211V、K214Q、G222C、M138L/D220P、F130L/D220P、S129I/D220P、V190I/D220P、M138L/V190I/D220P、S129I/V190I、S129V/V190I、S129V/D220P、S129I/F130L/D220P、T004V/S023N、T059K/S66Q/S129I、T059R/S66N/S129I、S129I/F130L/M138L/V190I/D220P及びT059K/S66Q/S129V。

【0137】

本明細書での使用に特に好ましいメタロプロテアーゼは、EC分類EC3.4.22又はEC3.4.24に属し、より好ましくは、EC分類EC3.4.22.2、EC3.4.24.28、又はEC3.4.24.27に属する。本明細書での使用に最も好ましいメタロプロテアーゼは、EC3.4.24.27に属する。

【0138】

好適な市販されているメタロプロテアーゼ酵素には、Novozymes A/S (Denmark) による商品名 Neutrase (登録商標)、AB Enzymes による Corolase (登録商標) 2TS、Corolase (登録商標) N、Corolase (登録商標) L10、Corolase (登録商標) LAP、及び Corolase (登録商標) 7089 を含む Corolase (登録商標) 範囲、DuPont (Palo Alto, California) による Protex 14L 及び Protex 15L、Sigma からテルモリシンとして販売されているもの、並びに Amano enzymes からサーモアーゼの範囲 (PC10F 及び C100) 及びテルモリシン酵素として販売されているものが挙げられる。

【0139】

10

本発明の組成物は、好ましくは組成物の 0.001～2 重量%、より好ましくは 0.003～1 重量%、より好ましくは 0.007～0.3 重量%、特に 0.01～0.1 重量% の活性プロテアーゼを含む。

【0140】

アミラーゼ

本明細書で使用されるアミラーゼは、好ましくは低温アミラーゼである。低温アミラーゼを含む組成物は、洗浄性を損なうことのない、エネルギー効率のより優れた食器洗浄プロセスを可能にする。

【0141】

20

本明細書で使用されるとき、「低温アミラーゼ」とは、25℃において、対照アミラーゼの少なくとも 1.2 倍、好ましくは少なくとも 1.5 倍、及びより好ましくは 2 倍の相対活性を示すアミラーゼである。本明細書で使用されるとき、「対照アミラーゼ」とは、バシラス・リケニホルミスの野生型アミラーゼであり、Termamy 1 (商標) (Novozymes A/S) の商品名で市販されている。本明細書で使用するとき、「相対活性」は、アッセイを行った温度における酵素の活性を、pH 9 で測定されたその最適温度におけるその活性で除算することから得られる率である。

【0142】

アミラーゼには、例えば、バシラスから得た α -アミラーゼが挙げられる。本発明のアミラーゼは、好ましくは、いくつかの α -アミラーゼ活性を示す。好ましくは、このアミラーゼは、EC 分類 3.2.1.1 に属する。

30

【0143】

化学的又は遺伝的に修飾された突然変異型 (変異型) などの、本明細書で使用されるアミラーゼは、バシラス・リケニホルミス、バシラス・アミロリケファシエンス、バシラス sp. NCIB 12289、NCIB 12512、NCIB 12513、DSM 9375 (米国特許第 7,153,818 号)、DSM 12368、DSMZ no. 12649、KSM AP 1378 (国際公開第 97/00324 号)、KSM K36 又は KSM K38 (欧州特許第 1,022,334 号) から誘導されるものと、少なくとも 60%、又は 70%、又は 80%、又は 85%、又は 90%、好ましくは 95%、より好ましくは 98%、更により好ましくは 99%、特に 100% の同一性を有する、アミラーゼである。好適なアミラーゼとしては、sp. 707、sp. 722 又は AA560 親野生型から得られるものが挙げられる。

40

【0144】

好ましいアミラーゼとしては、親アミラーゼの変異型が含まれ、この親アミラーゼは、国際公開第 2006/002643 号の SEQ ID NO: 12 に対して少なくとも 60%、好ましくは 80%、より好ましくは 85%、より好ましくは 90%、より好ましくは 95%、より好ましくは 96%、より好ましくは 97%、より好ましくは 98%、より好ましくは 99%、特に 100% の同一性を有する。変異型アミラーゼは、好ましくは、国際公開第 2006/002643 号の SEQ ID NO: 12 に対して以下の位置に 1 つ以上の置換及び/又は欠失を含む：

9、26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、15

50

0、160、178、182、186、193、195、202、203、214、231、256、257、258、269、270、272、283、295、296、298、299、303、304、305、311、314、315、318、319、320、323、339、345、361、378、383、419、421、437、441、444、445、446、447、450、458、461、471、482、484、及び好ましくは、変異型アミラーゼは、183及び184位置のうちの1つ又は両方に欠失を含む。

【0145】

国際公開第2006/002643号のSEQ ID NO:12の位置183及び184と同等の位置の1つ又は両方に欠失を含む。

10

【0146】

本明細書で使用される好ましい市販されているアミラーゼは、STAINZYME（登録商標）、STAINZYME PLUS（登録商標）、STAINZYME ULTRA（登録商標）、EVEREST（登録商標）及びNATALASE（登録商標）（Novozymes A/S）、並びにRAPIDASE、POWERASE（登録商標）及びPREFERENZ S（登録商標）シリーズ（PREFERENZ S100（登録商標）を含む）（DuPont）である。

【0147】

本発明の組成物は、好ましくは組成物の0.001～2重量%、より好ましくは0.003～1重量%、より好ましくは0.007～0.3重量%、特に0.01～0.1重量%の活性アミラーゼを含む。

20

【0148】

他の酵素

好ましくは、本発明の組成物は、 α -アミラーゼ、 β -アミラーゼ、プルラナーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、オキシダーゼ、ホスホリパーゼ、ペルヒドロラーゼ、キシラナーゼ、ペクチン酸リアーゼ、ペクチナーゼ、ガラクトツラナーゼ、ヘミセルラーゼ、キシログルカナナーゼ、マンナナーゼ、及びこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の酵素を更に含む。

【0149】

単位用量形態

30

本発明の組成物は、単位用量形態で提供されるのに適している。単位用量形態での製品としては、タブレット、カプセル、サシェ、パウチ、射出成形容器などが挙げられる。本明細書に使用するのに好ましいのは、タブレット及び水溶性フィルムで包装された洗剤（包装されたタブレット、カプセル、サシェ、パウチなど）及び射出成形容器である。好ましくは、水溶性フィルムは、ポリビニルアルコールであり、好ましくは苦味剤を含む。本発明の洗剤組成物は、好ましくは水溶性多区画パックの形態である。

【0150】

好ましいパックは、他の区画の上に重ねて置かれた少なくとも2つの並んだ区画を含む。この配置は、パックの小型化、丈夫さ、及び強度に貢献し、更にこの配置は、必要とされる水溶性パッキング材料の量を最小化する。3つの区画を形成するのに必要とされる材料は、3片だけである。パックが丈夫であることで、パックの物理的一体性を損なうことなく、非常に薄いフィルム（150マイクロメートル未満、好ましくは100マイクロメートル未満）を使用することも可能になる。パックはまた、区画を折り畳む必要なく固定形状の機械分配器内で使用できることから、非常に使いやすい。パックの少なくとも2つの区画は、2つの異なる組成物を収容する。本明細書では「異なる組成物」とは、少なくとも1つの成分が異なる組成物を意味する。

40

【0151】

好ましくは、区画のうちの少なくとも1つは、好ましくは粉末形態の固体組成物を収容し、他の区画は、水性液体組成物を収容し、これらの組成物の固体対液体の重量比は、好ましくは約20:1～約1:20、より好ましくは約18:1～約2:1、更により好ま

50

しくは約15:1～約5:1である。この種類のパックは、パックが広範囲の固体:液体比の値を有する組成物を収容できることから非常に多目的である。本明細書で定義される固体:液体の比は、パック内の全ての固体組成物の重量と全ての液体組成物の重量との間の関係を指す。

【0152】

好ましくは2つの隣り合った区画には、同じものであり得るが、好ましくは異なる液体組成物が収容され、他の区画には、固体組成物が、好ましくは粉末形態で、より好ましくは圧密化粉末で収容される。固体組成物は、パックの強度及び丈夫さに寄与する。

【0153】

ディスペンサーとの適合を理由として、本明細書の単位用量形態製品のパウチは、正方形又は長方形の底面及び約1～約5cm、より好ましくは約1～約4cmの高さを有するべきである。好ましくは、固体組成物の重量は、約5～約20グラム、より好ましくは約10～約15グラムであり、液体組成物の総重量は、約0.5～約5グラム、より好ましくは約1.5～約4グラムである。

【0154】

好ましい実施形態では、異なる区画を形成するフィルムのうちの少なくとも2つは、同一条件下で異なる溶解度を有し、それらのフィルムが部分的又は全体的に包む組成物の内容物を異なる時間に放出する。

【0155】

多区画パウチの成分の制御放出は、フィルムの厚さ及び／又はフィルム材料の溶解度を変えることによって達成することができる。フィルム材料の溶解性は、例えば国際公開第02/102,955号の17及び18ページに記載されているようにフィルムの架橋により、遅らせることができる。すすぎ剤を放出するように設計された他の水溶性フィルムは、米国特許第4,765,916号及び同第4,972,017号に記載されている。フィルムの蝟質コーティング（国際特許公開第WO 95/29982号参照）は、濯ぎ出しに役立てることができる。pH制御された放出手段は、国際特許公開第WO 04/111178号に記載されており、特に、選択的なアセチル化度を有するアミノアセチル化多糖類である。

【0156】

異なる区画を有し、それらの区画が溶解度の異なるフィルムで作られている多区画パウチにより遅延放出を得るその他の手段は、国際特許公開第WO 02/08380号に教示されている。

【0157】

あるいは、液体区画の溶解は、フィルム内に含有される液体の改質によって遅らせることができる。アニオン性界面活性剤、特に水の添加により高度に構造化された相（例えば六角形又は層状）を通過するアニオン性界面活性剤混合物の使用は、区画を含む界面活性剤の溶解を遅らせる。本発明の1つの態様では、1つ以上の区画は、アニオン性界面活性剤を含み、これらの放出が、他の区画に対して遅延される。

【0158】

自動投与送達装置

本発明の組成物は、自動投与装置で使用される投与要素にとって極めて有用である。投与要素は、本発明の組成物を含み、国際公開第2007/052004号及び同第2007/0833141号に記載されるような送達カートリッジ内に配置され得る。投与要素は、細長い形状を有し、国際公開第2007/051989号に記載されるような自動投与分注装置の補充物である送達カートリッジを形成するアレイ内にセットすることができる。送達カートリッジは、国際公開第2008/053191号に記載されるように、自動投与送達装置に配置される。

【実施例】

【0159】

3種の自動食器洗浄組成物を作製し、1つを高pH自動食器洗浄固体組成物（固体組成

10

20

30

40

50

物 1) 及び 1 つを低 pH 自動食器洗浄固体組成物 (固体組成物 2) とした。

【 0 1 6 0 】

【 表 1 】

固体組成物	1
成分	重量%
メチルグリシン二酢酸 (Trilon (登録商標) M)	50
炭酸ナトリウム	26
過炭酸ナトリウム	13
Acusol (商標) 588GF (Dow Chemical によって供給されるスルホン化ポリマー)	3
プロテアーゼ顆粒 (10% 活性)	2
アミラーゼ顆粒 (1.4% 活性)	2
1-ヒドロキシエチリデン (hydroxyethyidene) -1, 1-ジホスホン酸ナトリウム	1
加工助剤、微量物及び充填剤	100% 以下

10

【 0 1 6 1 】

脱イオン水中の組成物 1 の 1% 溶液の pH は、室温で 10.5 であった。

【 0 1 6 2 】

【 表 2 】

固体組成物	2
成分	重量%
クエン酸ナトリウム	23
2-ピリジノール-1-オキシド	3
クエン酸	19
1-ヒドロキシエチリデン (hydroxyethyidene) -1, 1-ジホスホン酸ナトリウム	4
過炭酸ナトリウム	21
プロテアーゼ顆粒 (8.8% 活性)	4
アミラーゼ顆粒 (1.4% 活性)	4
加工助剤、充填剤及び微量物	100% 以下

20

30

【 0 1 6 3 】

脱イオン水中の組成物 2、3 及び 4 の 1% 溶液の pH は、室温で 6.5 であった。

【 0 1 6 4 】

【表 3】

液体組成物	1	2	3
成分	重量%	重量%	重量%
Lutensol(登録商標)TO7(BASFによって供給される非イオン性界面活性剤)	41	36	36
Plurafac(登録商標)SLF180(BASFによって供給される非イオン性界面活性剤)	34	30	0
Plurafac(登録商標)LF7319(BASFによって供給される非イオン性界面活性剤)	0	0	30
Lutensol(登録商標)FP620	0	10	10
加工助剤、充填剤及び微量物	100%以下	100%以下	100%以下

10

【0165】

マルチサイクルによる汚れ防止試験

以下の試験品を使用した：

【0166】

【表 4】

供給元	銘柄	物品
Libbey(又は小売業者)	Libbey Heavy Base 11oz Collins Glass	コリンズグラス
US Acrylic(又は小売業者)	US Acrylic Heavy Base 18oz Water Glass	プラスチックタンブラー

20

【0167】

追加バラス汚れ1

試験に追加に汚れストレスを加えるために、以下に記載の手順で調製した汚れのブレンドを食器洗浄機に加えた。

【0168】

【表 5】

成分	内容量(%)
ジャガイモデンプン	5.6
小麦粉	4.5
植物油	4.4
マーガリン	4.4
ラード	4.4
シングルクリーム	9.0
パン用スプレッド	4.4
大サイズの卵	9.0
全乳	9.0
ケチャップ	3.0
マスタード	4.0
安息香酸>99%	0.8
水(0.26~0.31グラム/リットル(15~18グラム/米ガロン))	37.5
合計	100

40

【0169】

50

汚れ調製

1. ジャガイモデンプンに水を加えて、一晩浸したままにする。次に、ゲル状物が適切に膨張するまでフライパンで加熱する。フライパンを室温で一晩冷却する。
2. 各成分を適量に測り分ける。
3. ケチャップ及びマスタードをボールに加えて、完全に混和されるまで1分間激しく混合する。
4. マーガリン、ラード及びパン用スプレッドを個別に電子レンジで溶かし、室温まで放冷した後、一緒に混合する。
5. 小麦粉及び安息香酸をボールに加え、激しく混合する。
6. 卵をボールに割り入れ、激しく混合する。
7. 植物油を卵に加え、ハンドブレンダーを使用して攪拌する。
8. クリームと乳をボール中で混合する。
9. 全ての成分を大きな容器と一緒に加えて、ブレンダーを使用して10分間混合する。
10. この混合物をプラスチックポットに50gバッチで測り分け、冷凍する。

【0170】

【表6】

試験洗浄手順

自動食器洗い機:	Miele、モデルGSL
洗浄用量:	5000mL
水温:	50°C
水の硬度:	3mmol
洗剤の追加:	最初の予洗が完了した後、自動食器洗浄機の底に追加した。
試験品の位置:	上部ラックに3個のコリンズグラス
	上部ラックに2個の厚底プラスチックタンブラー
追加汚れストレス:	上部ラックに2個の追加パラスト汚れ1の50gポット

【0171】

汚れ防止試験

14. 7gの固体組成物1、及び14gの固体組成物2、及び2.2gの液体組成物1又は4gの液体組成物2及び3を含む洗剤の1回用量を自動食器洗浄機に加えた。

【0172】

【表7】

実施例	組成物
処方A	固体組成物1+液体組成物1
処方B	固体組成物2+液体組成物2
処方C	固体組成物2+液体組成物3

【0173】

処方A、B及びCをそれぞれ使用して洗浄される、上述されるような物品を食器洗浄機に載置した。物品を、上述されるようにそれぞれ5回洗浄した後、汚れ計数用の画像分析システムを使用して、同じ洗剤及び物品を等級化した。

【0174】

【表 8】

	汚れ計数	
	コリンズガラス	厚底プラスチックタンブラー
処方A(比較)	54	206
処方B(比較)	54	136
処方C	11	13
エラー	±13	±23

【0175】

10

上記の汚れ計数データから明白であるように、本発明の処方Cは、ガラス及びプラスチックの両方において、汚れの著しい減少をもたらす。

【0176】

本明細書に開示した寸法及び値は、記載された正確な数値に厳密に限定されるものと理解されるべきではない。むしろ、特に断らない限り、そのような寸法のそれぞれは、記載された値及びその値の周辺の機能的に同等の範囲の両方を意味するものとする。例えば「40mm」として開示される寸法は、「約40mm」を意味するものとする。

フロントページの続き

(72)発明者 リンジー スザンヌ ビューイック

イギリス エヌイー１２ ９ティーエス ニューカッスル アボン タイン ロングベントン ホ
イットリー ロード（番地なし） ニューカッスル イノベーション センター プロクター ア
ンド ギャンブル テクニカル センターズ リミテッド内

(72)発明者 アラン トーマス ブルッカー

イギリス エヌイー１２ ９ティーエス ニューカッスル アボン タイン ロングベントン ホ
イットリー ロード（番地なし） ニューカッスル イノベーション センター プロクター ア
ンド ギャンブル テクニカル センターズ リミテッド内

(72)発明者 フィリップ フランク ソウター

イギリス エヌイー１２ ９ティーエス ニューカッスル アボン タイン ロングベントン ホ
イットリー ロード（番地なし） ニューカッスル イノベーション センター プロクター ア
ンド ギャンブル テクニカル センターズ リミテッド内

Fターム(参考) 4H003 AC08 AC12 AC23 BA18 BA21 DA17 DA19 EA16 EB03 EB12
EB13 EB24 EB28 EC01 EC02 ED02 EE05 FA07 FA21 FA28

【外国語明細書】
2018028056000001.pdf