

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4007478号
(P4007478)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 1 D 3/30 (2006.01)
 C 1 1 D 1/12 (2006.01)
 C 1 1 D 1/18 (2006.01)
 C 1 1 D 1/75 (2006.01)
 C 1 1 D 1/83 (2006.01)

C 1 1 D 3/30
 C 1 1 D 1/12
 C 1 1 D 1/18
 C 1 1 D 1/75
 C 1 1 D 1/83

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-552231 (P2000-552231)
 (86) (22) 出願日 平成11年2月5日(1999.2.5)
 (65) 公表番号 特表2002-517549 (P2002-517549A)
 (43) 公表日 平成14年6月18日(2002.6.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/002553
 (87) 国際公開番号 W01999/063034
 (87) 国際公開日 平成11年12月9日(1999.12.9)
 審査請求日 平成13年6月5日(2001.6.5)
 (31) 優先権主張番号 60/087,693
 (32) 優先日 平成10年6月2日(1998.6.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 590005058
 ザ プロクター アンド ギャンブル カ
 ンパニー
 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)
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ジアミンを含む食器洗剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 1, 3 - ペンタンジアミン、1, 3 - ビス(メチルアミン) - シクロヘキサン、およびその混合物からなる群から選択される有機ジアミンと、

b) 陰イオン界面活性剤と、

c) アミノオキシド界面活性剤と、

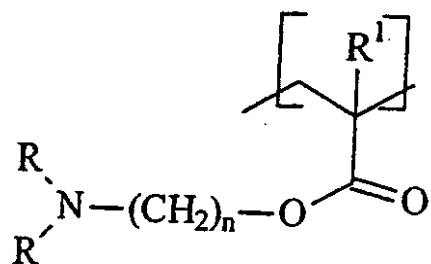
を含む手洗い食器洗剤組成物であって、

前記組成物はマグネシウム塩およびカルシウム塩を本質的に含有せず、前記組成物の 10% 水溶液における pH は 5.0 ~ 12.5 であり、前記陰イオン界面活性剤：前記アミノオキシド：前記ジアミンのモル比は 27 : 8 : 1 ~ 11 : 3 : 1 である、手洗い食器洗

【請求項 2】

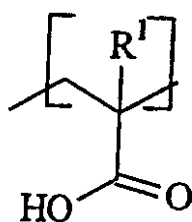
i) 式：

【化 1】



(式中、各 R は、独立して水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、およびその混合物であり、 R^1 は 10
 、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、およびその混合物であり、 n は 2 ~ 6 である) を有する (N, N - ジアルキルアミノ) アルキルアクリレートエステルのホモポリマー、および
 ii) (i) と式:

【化 2】



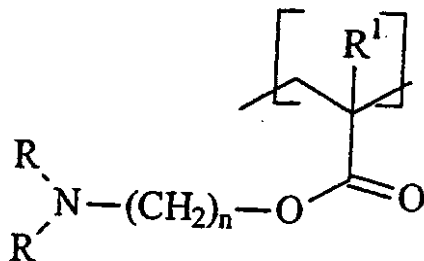
(式中、(ii) : (i) の比が 2 : 1 ~ 1 : 2 である場合、 R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、およびその混合物である) とのコポリマー
 からなる群から選択される高分子気泡安定剤をさらに含み、前記高分子気泡安定剤は 1, 000 ~ 2, 000, 000 ダルトンの分子量である、請求項 1 に記載の手洗い食器洗剤組成物。

【請求項 3】

手洗いによる食器洗浄への使用に適切な洗剤組成物であって、前記組成物は、

- a) 0.1 重量% ~ 5 重量% の、1, 3 - ペンタンジアミン、1, 3 - ビス(メチルアミン) - シクロヘキサン、およびその混合物からなる群から選択される有機ジアミンと、 30
- b) 5 重量% ~ 50 重量% の陰イオン界面活性剤と、
- c) 0.5 重量% ~ 10 重量% のアミノオキシド界面活性剤と、
- d) 0.001 重量% ~ 2 重量% の香料と、
- e) i) 式:

【化 3】



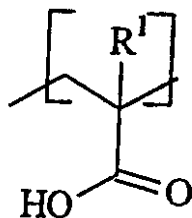
(式中、各 R は、独立して水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、およびその混合物であり、 R^1 は
 、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、およびその混合物であり、 n は 2 ~ 6 である) を有する (N, N - ジアルキルアミノ) アルキルアクリレートのエステルのホモポリマー、および
 ii) (i) と式:

20

30

40

【化 4】



(式中、(i i) : (i) の比が 2 : 1 ~ 1 : 2 である場合、 R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、およびその混合物である) とのコポリマー

からなる群から選択される 0.01 重量% ~ 5 重量% の高分子気泡安定剤と、を含み、前記高分子気泡安定剤は 1,000 ~ 2,000,000 ダルトンの分子量を有し、前記組成物はマグネシウム塩およびカルシウム塩を本質的に含有せず、前記組成物の 10% 水溶液における pH は 5.0 ~ 12.5 であり、前記陰イオン界面活性剤：前記アミノオキシド：前記ジアミンのモル比は 27 : 8 : 1 ~ 11 : 3 : 1 である、洗剤組成物。

【請求項 4】

ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、ベタイン、スルホベタイン、アルキルポリグリコシド、アルキルエトキシレート、およびその混合物からなる群から選択される非イオン界面活性剤をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の手洗い食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 5】

前記陰イオン界面活性剤は、直鎖アルキルベンゼンスルホネート、 α オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート、メチルエステルスルホネート、アルキルスルフェート、アルキルアルコキシスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルアルコキシ化スルフェート、サルコシネート、タウリネート、アルキルアルコキシカルボキシレート、およびその混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の手洗い食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 6】

ポリカルボキシレートビルダーをさらに含む、前記ポリカルボキシレートビルダーは、クエン酸、マレイン酸、コハク酸の誘導体、およびそ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 1 項に記載の手洗い食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 7】

汚れ放出ポリマー、高分子分散剤、多糖類、研磨剤、殺菌剤、曇り止め剤、ビルダー、酵素、染料、香料、増粘剤、抗酸化剤、加工助剤、起泡増進剤、緩衝液、抗真菌剤またはカビ調節剤、昆虫忌避薬、防食助剤、およびキレート剤から選択される 1 つまたは複数の洗剤添加物をさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の手洗い食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 8】

液体形態の、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の手洗い食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 9】

前記有機ジアミンは、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサンである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

0.1 重量% ~ 15 重量% の $pK_a 7 \sim pK_a 10$ の緩衝液をさらに含む、前記緩衝液は、炭酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ金属塩、リジン、トリ(ヒドロキシメチル)アミノメタン、およびその混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の手洗い食器洗浄洗剤組成物。

【請求項 11】

食卓用食器類の洗浄方法であって、前記方法は、洗浄の必要がある汚れた食卓用食器類を請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の組成物の水溶液と接触させることを含む、食卓用食器類の洗浄方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の分野]

本発明は、低分子量の有機ジアミンを含む洗剤組成物に関する。より詳細には、本発明は、改良された油脂除去能および泡立ちにおける利点を有する手洗い食器洗浄用洗剤組成物に関する。本発明の洗剤はまた、改良された低温での安定特性および優れた溶解特性ならびに改良された食品の染み除去および抗菌特性を有する。

【0002】

手洗い食器洗浄洗剤に処方された場合、ジアミンは、食器洗浄分野において長期にわたり既知の界面活性増進剤 (booster) としての Ca / Mg イオンを低レベルで使用するた

10

【0003】

[発明の背景]

典型的な市販の手洗い食器洗浄組成物は、軟水における適切な油脂除去能を確実にするために二価のイオン (Mg 、 Ca) が組込まれている。しかし、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、または別の界面活性剤 (例えば、アミノオキシド、アルキルエトキシレート、アルカノイルグルコースアミド、アルキルベタイン) を含む処方物中の二価のイオンの存在により、製品の水との混合速度が遅くなり (よって、泡立ちが不十分になる)、すすぎが不十分になり、低温での安定特性が不十分になる。さらに、 Ca / Mg を含む安

20

【0004】

[背景技術]

米国特許第4,556,509号および特開昭第63-131124号公報 (1988年6月3日)。

【0005】

[発明の要旨]

特定のモル比でのアミノオキシドと陰イオン界面活性剤と組み合わせた、一定の有機ジアミンの使用 (詳細は以下に説明する) により、従来の洗剤組成物中の Mg または Ca イオンの使用と比較して、頑固な食物汚れの洗浄および油脂 / 油の除去が改良されることが見出された。思いがけず、これらの有機ジアミンはまた、汚れ (特に、脂肪酸およびタンパク質を含む汚れ) の存在下での気泡安定性が改良されている。

40

【0006】

さらに、本明細書中で考察されたジアミンの強い油脂除去能は、油脂性能における利点を維持しながら処方物由来の Mg / Ca イオンの除去を可能にする。さらに、 Mg / Ca 除去により、溶解、すすぎ、および低温での製品の安定性における利点が改善される。

【0007】

本発明の第1の態様による洗剤組成物は、

a) pK_1 および pK_2 を有する低分子量の有機ジアミンであって、前記ジアミンの pK_1 および pK_2 は共に約8.0 ~ 約11.5の範囲である有機ジアミンと、

b) 陰イオン界面活性剤と、

50

c) アミノオキシド界面活性剤と、
 を含み、前記組成物はマグネシウム塩およびカルシウム塩を本質的に含有せず、前記組成物の10%水溶液におけるpHは約5.0～約12.5であり、前記陰イオン界面活性剤：前記アミノオキシド：前記ジアミンのモル比は約100：40：1～約9：0.5：1である。

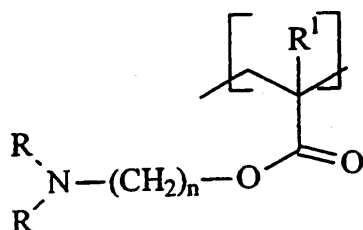
【0008】

本発明の第2の態様では、手洗いによる食器洗浄への使用に適切な洗剤組成物であって、前記組成物は、

- a) 400g/mol以下の分子量を有する約0.1重量%～約5重量%のジアミンと、
- b) 約5重量%～約50重量%の陰イオン界面活性剤と、
- c) 約0.5重量%～約10重量%のアミノオキシド界面活性剤と、
- d) 約0.001重量%～約2重量%の香料と、
- e) i) 式：

【0009】

【化7】

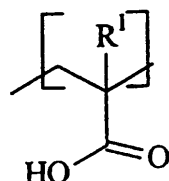


【0010】

(式中、各Rは、独立して水素、C₁～C₈アルキル、およびその混合物であり、R¹は、水素、C₁～C₆アルキル、およびその混合物であり、nは2～約6である)を有する(N, N-ジアルキルアミノ)アルキルアクリレートエステルホモポリマー、およびii)(i)と式：

【0011】

【化8】



【0012】

(式中、(ii)：(i)の比が約2：1～約1：2である場合、R¹は、水素、C₁～C₆アルキル、およびその混合物である)とのコポリマーからなる群から選択される約0.01重量%～約5重量%の高分子気泡安定剤と、
 を含み、前記高分子気泡安定剤は約1,000～約2,000,000ダルトンの分子量を有し、前記組成物はマグネシウム塩およびカルシウム塩を本質的に含有せず、前記組成物の10%水溶液におけるpHは約5.0～約12.5であり、前記陰イオン界面活性剤：前記アミノオキシド：前記ジアミンのモル比は約27：8：1～約11：3：1である。

【0013】

本発明の第3の態様では、手洗い食器洗浄への使用に適切な洗剤組成物であって、前記組成物は、

- a) pK₁およびpK₂を有する低分子量の有機ジアミンであって、前記ジアミンのpK₁およびpK₂は共に約8.0～約11.5の範囲である有機ジアミンと、

b) 陰イオン界面活性剤と、
を含み、前記組成物はマグネシウム塩およびカルシウム塩を本質的に含有せず、前記組成物の10%水溶液におけるpHは約5.0～約12.5であり、前記陰イオン界面活性剤：前記ジアミンのモル比は9：1を超える。

【0014】

本明細書中で使用した全ての部、百分率、および比は、他で特記していない限り、重量%で示す。全ての引例は、関連部分において、本明細書中で参考として援用される。

【0015】

[発明の詳細な説明]

定義

10

本発明の洗剤組成物は、本明細書中で定義された「有効量」または「油脂除去改良量」の各成分を含む。「有効量」の本明細書中のジアミンおよび本明細書中の添加成分は、少なくともいくつかの標的の汚れ(soils)および染み(stains)に対する清浄組成物の性能を直接的または90%の信頼水準で有意に改良するのに十分な量を意味する。従って、組成物の標的には、一定の油脂染みが含まれ、処方者は、このような染みに対して少なくとも直接的に清浄性能を改良するために十分なジアミンを使用し得る。重要なことには、以下に示した実施例から認められるように、十分に処方された洗剤では、ジアミンは、広範な種々の汚れおよび染みに対する少なくとも直接的な清浄能の改良が得られるレベルで使用することができる。

【0016】

20

上記のように、本明細書では、清浄性能の少なくとも直接的な改良を達成するために有効なレベルで、洗浄性界面活性剤と組み合わせた洗剤組成物においてジアミンが使用される。手洗い食器洗浄組成物において、このような「使用レベル」は、汚れおよび染みのタイプおよび強さだけでなく、洗浄水の温度、洗浄水の容積、および食器類を洗浄水に接触させる時間の長さに依存して変化し得る。

【0017】

洗剤組成物の使用者の癖および習慣は非常に差があるので、組成物は、組成物の重量に対して好ましくは、少なくとも約0.1%、より好ましくは少なくとも約0.2%、さらにより好ましくは少なくとも約0.25%、さらにより好ましくは少なくとも約0.5%のジアミンを含む。組成物はまた、組成物の重量に対して、好ましくは約15%以下、より好ましくは約10%以下、さらにより好ましくは約6%以下、さらにより好ましくは、約5%以下、さらにより好ましくは約1.5%以下のジアミンを含む。

30

【0018】

そのいくつかの態様のうちの1つでは、本発明は、本発明の特定のジアミンと界面活性剤との組み合わせによって、脂/油汚れの除去を促進する手段を提供する。「毎日」の脂/油汚れは、トリグリセリド、脂質、複合多糖類、脂肪酸、無機塩類、およびタンパク質物質の混合物である。

【0019】

理論に拘束されないが、強い油脂除去能の利点は、軟水における油脂除去能を強化するために、広範な硬度(CaCO_3 として約1,000ppmまで)にわたる有機ジアミンが手洗い食器洗浄洗剤中の二価のイオンの必要性を取り除くことによって達成されると考えられる。明らかに、従来の手洗い食器洗浄処方物からの二価のイオンの除去により、製品と水との混合速度(「溶解」という)、泡立ち、すすぎ、および低温での安定性において、利点がもたらされる。

40

【0020】

消費者の好みに依存して、本明細書の組成物を、約50センチポイズ以上、好ましくは約100センチポイズ以上、より好ましくは約100～約400センチポイズの粘度に処方してもよい。欧州の処方物では、組成物を、約1000センチポイズまでの粘度に処方することができる。

【0021】

50

さらに、二価のイオンの除去によって達成されるより優れた溶解速度は、優れた溶解および清浄能を維持しながら、従来の処方物よりもさらに顕著に高い粘度（例えば、1,000センチポイズまたはそれ以上）で、処方者が手洗い食器洗浄洗剤を特にコンパクトな処方物に作製可能にする。これは、許容可能な溶解性を維持しながら、より高い粘度のコンパクトな製品を作製するための有意で潜在的な利点を有する。「コンパクト」または「ウルトラ」は、従来の液体洗剤と比較して、水のレベルが低い洗剤処方物を意味する。水のレベルは、洗剤組成物に対して50重量%未満、好ましくは、30重量%未満である。前記濃縮製品は、少量で製品使用をすることができる消費者にも、輸送費が安くなる製造者にも利点をもたらす。

【0022】

ジアミン

本発明で使用されるジアミンは実質的に不純物を含有しないことが好ましい。すなわち、「実質的に含有しない」とは、ジアミンが95%を超えて純粋、すなわち、好ましくは97%、より好ましくは99%、さらにより好ましくは99.5%、不純物なしであることを意味する。例として、市販のジアミン中に存在し得る不純物には、2-メチル-1,3-ジアミノブタンおよびアルキルヒドロピリミジンが挙げられる。さらに、ジアミンが分解してアンモニアを形成するのを回避するように、ジアミンは酸化反応物を含有すべきではないと考えられている。さらに、アミンオキシドおよび/または他の界面活性剤が存在している場合、アミンオキシドまたは界面活性剤は、特に、組成物が酵素を含んでいる場合、過酸化水素を含むべきではない。アミンオキシドまたはアミンオキシドの界面活性剤ペースト中の好ましい過酸化水素レベルは、0~40ppm、より好ましくは、0~15ppmである。アミンオキシドおよびベタイン中にアミン不純物が存在する場合、アミン不純物は、過酸化水素に対して、上記レベルに最小化すべきである。しかし、従来のアミンオキシド（すなわち、過酸化水素を含有しないアミンオキシド）を、本発明の組成物中で使用することができる。

【0023】

組成物が酵素を含む場合、過酸化水素を含まない組成物を作製することが重要である。過酸化水素は、酵素と反応して、酵素が組成物に与える有利な如何なる能力をも破壊し得る。少量の過酸化水素でさえも、酵素を含む処方物に問題を起こし得る。しかし、ジアミンは、存在する如何なる過酸化物とも反応し、酵素安定剤として作用し、酵素と過酸化水素との反応を妨害し得る。ジアミンによる酵素のこの安定性の唯一の欠点は、生成された窒素化合物がジアミン含有組成物中に存在し得る悪臭を発生すると考えられていることである。ジアミンが酵素安定剤として作用することにより、ジアミンの本来の作用による組成物への利点（すなわち、油脂清浄、泡立ち、溶解および低温での安定性）も妨げられる。従って、悪臭を放つ化合物が生成されてその重要な役割を果たすために存在するジアミンの量が減少する可能性があるので、実質的に過酸化水素を含まない組成物を使用することにより、および/またはジアミンが酵素安定剤として作用し得る場合の非ジアミン抗酸化剤の使用のいずれかによって、本発明の組成物中の不純物として存在する過酸化水素の存在量を最少にすることが好ましい。

【0024】

さらに、本発明の組成物が「悪臭」を発生しないことが好ましい。すなわち、ヘッドスペースの臭いにより、消費者からの否定的な嗅覚反応がもたらされることがない。これは、多くの方法によって達成することができ、これには任意の不快感な臭いを隠すための香料の使用、抗酸化剤、キレート剤などの安定剤の使用、および/または実質的に不純物を含まないジアミンの使用が含まれる。理論に拘束されることを望まないが、ジアミン中に存在する不純物が本発明の組成物中のほとんどの悪臭の原因となると考えられる。これらの不純物は、ジアミンの調製および保存中に形成され得る。それらはまた、本発明の組成物の調製および保存中に形成され得る。抗酸化剤およびキレート剤などの安定剤の使用により、調製期間から最終的に消費者が使用するまで、および、これを超えて、組成物中のこれらの不純物の形成が阻害および/または妨害される。従って、香料、安定剤の添加、およ

10

20

30

40

50

び／または本質的に不純物を含まないジアミンの使用によって、これらの悪臭の発生を除去、抑制、および／または妨害することが最も好ましい。

【 0 0 2 5 】

好ましい有機ジアミンは、 pK_1 および pK_2 が約 8.0 ～ 約 11.5 の範囲、好ましくは、約 8.4 ～ 約 11 の範囲、さらにより好ましくは約 8.6 ～ 約 10.75 の範囲であるものである。能力および供給を考慮すると、好ましい物質は、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン、1,3-プロパンジアミン($pK_1 = 10.5$ 、 $pK_2 = 8.8$)、1,6-ヘキサレンジアミン($pK_1 = 11$ 、 $pK_2 = 10$)、1,3-ペンタンジアミン(Dytek EP)($pK_1 = 10.5$ 、 $pK_2 = 8.9$)、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン(Dytek A)($pK_1 = 11.2$ 、 $pK_2 = 10.0$)である。他の好ましい物質は、 $C_4 \sim C_8$ の範囲のアルキレンスペーサーを有する第一級／第一級ジアミンである。一般に、第一級ジアミンが、第二級および第三級ジアミンよりも好ましいと考えられている。

10

【 0 0 2 6 】

pK_1 および pK_2 の定義

本明細書中で使用される場合、「 pK_{a1} 」および「 pK_{a2} 」は、当業者に集合的な型「 pK_a 」として既知の数量である。 pK_a は、本明細書中で、化学分野の当業者に一般的に既知なものと同一の様式で使用される。本明細書中で参照される値は、文献(例えば、「Critical Stability Constant:第2巻、アミン」、Smith and Martel, Plenum press、NY and London、1975)から得ることができる。 pK_a についての更なる情報は、ジアミンの販売元であるDupontからの情報などのような関連会社の文献から得ることができる。

20

【 0 0 2 7 】

本明細書中での実際的な定義として、ジアミンの pK_a を全て 25 の水溶液で、0.1 Mと0.5 Mとの間のイオン強度に特定する。 pK_a は、温度およびイオン強度により変化し得る平衡定数である。従って、測定法および測定条件に依存するので、文献で報告している値とは一致しない場合がある。あいまいさを取り除くために、関連条件および／または本発明の pK_a に使用した基準は、本明細書中で定義したものかまたは「Critical Stability Constants、第2巻、アミン」での定義とする。典型的な測定法の1つは、「The Chemist's Ready Reference Handbook」(Shugar and Dean, McGraw Hill, NY, 1990)に記載および参照されている適切な方法による、水酸化ナトリウムを用いた酸の電位差滴定および pK_a の決定である。

30

【 0 0 2 8 】

pK_1 および pK_2 を約 8.0 未満に低くする置換基および構造的改変は望ましくなく、性能を失う原因となることが判明した。これには、エトキシ化ジアミン、ヒドロキシエチル置換ジアミン、スペーサー基中の窒素の β 位(および稀に γ 位)に酸素を有するジアミンを誘導する置換が含まれ得る(例えば、Jeffamine EDR 148)。さらに、エチレンジアミンを基本とした物質も不適切である。

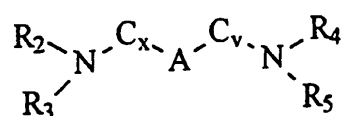
【 0 0 2 9 】

本明細書中で有用なジアミンは以下の構造によって定義され得る：

40

【 0 0 3 0 】

【化9】



【 0 0 3 1 】

(式中、 $R_2 \sim R_5$ は、独立して、H、メチル、 $-CH_3CH_2-$ 、およびエチレンオキシドか

50

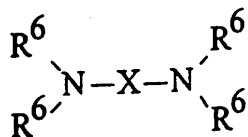
ら選択され、 C_x および C_y は、独立して、メチレン基または分枝アルキル基から選択され、 $x + y$ は約3～約6であり、Aは場合によって存在し、所望の範囲にジアミンの pK_a を調整するために選択された電子供与部分または求引部分から選択される)。Aが存在する場合、XおよびYは共に1またはそれ以上でなければならない。

【0032】

あるいは、好ましいジアミンは、400 g/mol以下の分子量を有するものであり得る。前記ジアミンが少なくとも pK_a 約8を有するならば、これらのジアミンは、以下の式を有することが好ましい：

【0033】

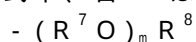
【化10】



10

【0034】

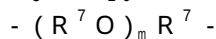
(式中、各 R^6 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖または分枝のアルキル、式：



(式中、 R^7 は $C_2 \sim C_4$ 直鎖または分枝アルキレンおよびその混合物であり、 R^8 は水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルおよびその混合物であり、 m は1～約10である)を有するアルキレンオキシからなる群から選択され、Xは以下から選択された単位である：

20

i) $C_3 \sim C_{10}$ 直鎖アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ 分枝アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ 環状アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ 分枝環状アルキレン、式：



(式中、 R^7 および m は、上記定義と同じである)を有するアルキレンオキシアルキレン、

ii) $C_3 \sim C_{10}$ 直鎖アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ 分枝直鎖アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ 環状アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ 分枝環状アルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン(ここで、前記単位は、前記ジアミンが8を超える pK_a を有するように1つまたは複数の電子供与部分または電子求引部分を含む)と、

30

iii) (i)と(ii)との混合物。

例として、好ましいジアミンは、以下の式を含む：

【0035】

【化11】

ジメチルアミノプロピルアミン：
CN(C)CCCCN ;

1,6-ヘキサンジアミン：
NCCCCCCN ;

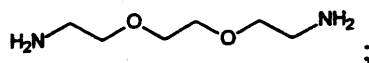
1,3-プロパンジアミン：
NCCCN ;

2-メチル1,5-ペンタンジアミン：
NC(C)CCCCN ;

1,3-ペンタンジアミン、Dytek EPの商品名で入手可能
NCCC(C)CN ;

1,3-ジアミノブタン：
NCC(C)CCN ;

1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、
 (Jeffamin EDR 148としても既知)－



【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】

イソホロンジアミン：
NC1C(C)(C)CC(C)(C)CC1CCN ;

1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン
 及びこれらの混合物。
CNCC1CCCCC1CCN ;

【 0 0 3 7 】

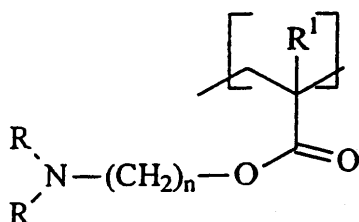
高分子気泡安定剤

本発明の組成物は、場合によって、高分子気泡安定剤を含み得る。これらの高分子気泡安定剤は、液体洗剤組成物の油脂を切断する能力を犠牲にすることなく、気泡の体積および気泡の持続時間を増加させる。これらの高分子気泡安定剤は、

i) 式：

【 0 0 3 8 】

【 化 1 3 】



10

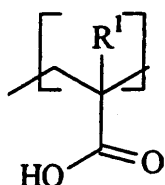
【 0 0 3 9 】

(式中、各 R は、独立して水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、およびその混合物であり、 R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、およびその混合物であり、 n は 2 ~ 約 6 である) を有する (N, N - ジアルキルアミノ) アルキルアクリレートエステルのホモポリマー、および

ii) (i) と式：

【 0 0 4 0 】

【 化 1 4 】



20

【 0 0 4 1 】

(式中、(ii) : (i) の比が約 2 : 1 ~ 約 1 : 2 である場合、 R^1 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、およびその混合物である) とのコポリマーからなる群から選択される。従来のゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した高分子起泡増進剤の分子量は、約 1,000 ~ 約 2,000,000、好ましくは約 5,000 ~ 約 1,000,000、より好ましくは約 10,000 ~ 約 750,000、より好ましくは約 20,000 ~ 約 500,000、さらにより好ましくは約 35,000 ~ 約 200,000 である。高分子気泡安定剤は、場合によって無機塩または有機塩のいずれかの塩の形態で存在しうる (例えば、(N, N - ジメチルアミノ) アルキルアクリレートエステルのクエン酸塩、硫酸塩、または硝酸塩)。

30

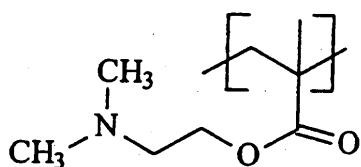
【 0 0 4 2 】

1 つの好ましい高分子気泡安定剤は (N, N - ジメチルアミノ) アルキルアクリレートエステル、つまり、次のものである：

40

【 0 0 4 3 】

【 化 1 5 】



【 0 0 4 4 】

50

組成物中に存在する場合、高分子起泡増進剤は、組成物中に約 0.01 重量% ~ 約 15 重量%、好ましくは約 0.05 重量% ~ 約 10 重量%、より好ましくは約 0.1 重量% ~ 約 5 重量% で存在し得る。

【0045】

陰イオン界面活性剤

本発明で有用な陰イオン界面活性剤は、直鎖アルキルベンゼンスルホネート、 α オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート、アルキルエステルスルホネート、アルキルスルフェート、アルキルアルコキシスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルアルコキシカルボキシレート、アルキルアルコキシ化スルフェート、サルコシネート、タウリネート、およびその混合物からなる群から選択されることが好ましい。本発明では、有効量、典型的には、約 0.5 重量% ~ 約 90 重量%、好ましくは約 5 重量% ~ 約 50 重量%、より好ましくは約 10 重量% ~ 約 30 重量% の陰イオン洗浄界面活性剤が使用され得る。

10

【0046】

アルキルスルフェート界面活性剤は、本明細書中での使用に重要な別の型の陰イオン界面活性剤である。ポリヒドロキシ脂肪酸（以下を参照のこと）と組み合わせて使用した場合の広範な温度領域にわたる良好な脂/油洗浄、洗浄濃度、および洗浄時間を含む全体的に優れた洗浄能力に加えて、アルキルスルフェートが溶解することができ、液体洗剤処方物における改良された処方能 (formulability) は、式 $\text{R O S O}_3 \text{M}$ （式中、R は、好ましくは $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{24}$ ヒドロカルビル、好ましくは $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ アルキル成分を有するアルキルまたはヒドロキシアルキル、より好ましくは $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、M は、H またはカチオンである（例えば、アルカリ（IA 族）金属カチオン（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム）、置換または非置換アンモニウムカチオン（例えば、メチル、ジメチル、およびトリメチルアンモニウム）、第四級アンモニウムカチオン（例えば、テトラメチルアンモニウムおよびジメチルピペルジニウム）、およびアルカノールアミン（エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど）由来のカチオン、並びにその混合物など）の水溶性の塩または酸である。典型的には、低い洗浄温度（例えば、約 50 未満）には $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{16}$ のアルキル鎖が好ましく、高い洗浄温度（例えば、約 50 を超える）には $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$ のアルキル鎖が好ましい。

20

【0047】

アルキルアルコキシ化スルフェート界面活性剤は、有用な陰イオン界面活性剤の別のカテゴリーである。これらの界面活性剤は、典型的には、式 $\text{R O (A)}_m \text{S O}_3 \text{M}$ （式中、R は、非置換 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{24}$ アルキルまたは $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{24}$ アルキル成分を有するヒドロキシアルキル基、好ましくは $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{20}$ アルキルまたはヒドロキシアルキル、より好ましくは $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、A はエトキシ単位またはプロポキシ単位であり、m は 0 より多く（典型的には、約 0.5 と約 6 との間、より好ましくは約 0.5 と約 3 との間）、M は H または金属カチオン（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウムなど）であり得るカチオン、アンモニウムカチオンまたは置換アンモニウムカチオン）の水溶性の塩または酸である。本発明では、アルキルエトキシ化スルフェートならびにアルキルプロキシ化スルフェートが意図される。特定の例として、置換アンモニウムカチオンには、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、第四級アンモニウムカチオン（例えば、テトラメチルアンモニウムおよびジメチルピペルリニウム）、およびアルカノールアミン（例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど）由来のカチオン、並びにその混合物が含まれる。例として、界面活性剤は、 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ アルキルポリエトキシレート（1.0）スルフェート、 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ アルキルポリエトキシレート（2.25）スルフェート、 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ アルキルポリエトキシレート（3.0）スルフェート、および $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ アルキルポリエトキシレート（4.0）スルフェート（式中、M はナトリウムおよびカリウムから適宜選択される）である。本明細書中で使用される界面活性剤は、天然または合成アルコール原料から作製することができる。鎖長は、平均的な炭化水素の配置（分枝を含む）を示す。

30

40

50

【 0 0 4 8 】

例として、適切な陰イオン界面活性剤は、「Surface Active Agents and Detergents」(第I巻および第II巻、Schwartz、Perry and Berch)に記載されている。このような種々の界面活性剤はまた、一般に、Laughlin et al.に付与された1975年12月30日に発行の米国特許第3,929,678号の第23欄58行目～第29欄23行目に開示されている。

【 0 0 4 9 】

アミノオキシド

アミノオキシドは半極性非イオン界面活性剤であり、約10～約18個の炭素原子の1つのアルキル部分と約1～約3個の炭素原子を含むアルキル基およびヒドロキシアルキル基からなる群から選択される2つの部分とを含む水溶性アミノオキシド；約10～約18個の炭素原子の1つのアルキル部分と約1～約3個の炭素原子を含むアルキル基およびヒドロキシアルキル基からなる群から選択される2つの部分とを含む水溶性ホスフィンオキシド；並びに、約10～約18個の炭素原子の1つのアルキル部分と約1～約3個の炭素原子を含むアルキル部分およびヒドロキシアルキル部分からなる群から選択される部分とを含む水溶性スルホキシドが含まれる。

10

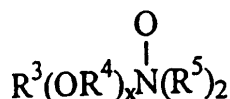
【 0 0 5 0 】

半極性非イオン洗剤界面活性剤には、式：

【 0 0 5 1 】

【 化 1 6 】

20



【 0 0 5 2 】

(式中、 R^3 は、約8個～約22個の炭素原子を含むアルキル基、ヒドロキシアルキル基若しくはアルキルフェニル基、またはその混合物であり、 R^4 は、約2個～約3個の炭素原子を含むアルキレン基若しくはヒドロキシアルキル基、またはその混合物であり、 x は0～約3であり、各 R^5 は、約1個～約3個の炭素原子を含むアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、または約1個～約3個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)を有するアミノオキシド界面活性剤が含まれる。 R^5 基は、例えば酸素原子または窒素原子を介して互いに連結して環状構造を形成することができる。

30

【 0 0 5 3 】

特に、これらのアミノオキシド界面活性剤には、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ アルキルジメチルアミノオキシドおよび $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミノオキシドが含まれる。

【 0 0 5 4 】

好ましくは、アミノオキシドは、組成物中に有効量、より好ましくは約0.1重量%～約20重量%、さらにより好ましくは約0.1重量%～約15重量%、さらにより好ましくは約0.5重量%～約10重量%で存在する。例として、適切なアミノオキシド界面活性剤は、「Surface Active Agents and Detergents」(第I巻および第II巻、Schwartz、Perry and Berch)に記載されている。

40

【 0 0 5 5 】

第2の界面活性剤

第2の洗剤界面活性剤は、非イオン、陽イオン、両性、双性イオン性、およびその混合物からなる群から選択することができる。本明細書中に開示の添加成分と共に、洗剤界面活性剤の型および量を選択することにより、本発明の洗剤組成物は、洗濯清浄または他の異なる清浄への適用(特に、食器洗浄を含む)下において、使用されるように処方することができる。従って、最終消費によって、特定の界面活性剤の使用は非常に大きく変化する可能性がある。適切な第2の界面活性剤を、以下に示す。例として、適切な非イオン、陽イオン、両性、および双性イオン性界面活性剤は、「Surface Active Agents and Deterg

50

ents」(第I巻および第II巻、Schwartz、Perry and Berch)に記載されている。

【0056】

非イオン洗剤界面活性剤。適切な非イオン洗剤界面活性剤は、一般に、Laughlin et al. に付与された1975年12月30日に発行の米国特許第3,929,678号(本明細書中で参考として援用される)の第13欄14行目~第16欄6行目に開示されている。例として、有用な非イオン界面活性剤のクラスには、アルキルエトキシレート、アルカノイルグルコースアミド、アルキルベタイン、スルホベタイン、およびその混合物が含まれるが、これらに限定されない。

【0057】

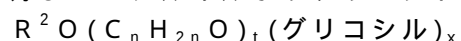
アルキルフェノールのポリエチレン縮合物、ポリプロピレン縮合物、およびポリブチレンオキシド縮合物。一般に、ポリエチレンオキシド縮合物が好ましい。これらの化合物には、約6~約12個の炭素原子を含み、直鎖または分岐配置のいずれかのアルキル基を有するアルキルフェノールとアルキレンオキシドとの縮合生成物が含まれる。好ましい実施形態では、エチレンオキシドは、1モルのアルキルフェノールあたり約5モル~約25モルに等しい量で存在する。この型の市販の非イオン界面活性剤には、Igepal(商品名)C O - 630(GAF Corporationから市販されている)、Triton(商品名)X - 45、X - 114、X - 100、およびX - 102(全てRohm&Haas Companyから市販されている)が含まれる。これらの化合物は、一般に、アルキルフェノールアルコキシレート(例えば、アルキルフェノールエトキシレート)と呼ばれている。

【0058】

脂肪族アルコールと約1モル~約25モルのエチレンオキシドとの縮合生成物。脂肪族アルコールのアルキル鎖は、第一級または第二級の直鎖または分岐鎖のいずれかであることができ、一般に、約8個~約22個の炭素原子を含む。約10個~約20個の炭素原子を含むアルキル基を有するアルコールとアルコール1モルあたり約2モル~約18モルのエチレンオキシドとの縮合生成物が特に好ましい。例として、この型の市販の非イオン界面活性剤には、Tergitol(商品名)15-S-9(C₁₁~C₁₅直鎖の第二のアルコールと9モルのエチレンオキシドとの縮合生成物)、Tergitol(商品名)24-L-6NMV(C₁₂~C₁₄の第一のアルコールと、6モルの狭い低分子量分布のエチレンオキシドとの縮合生成物)(共にUnion Carbide Corporationから市販されている)、Neodol(商品名)45-9(C₁₄~C₁₅直鎖アルコールと9モルのエチレンオキシドとの縮合生成物)、Neodol(商品名)23-6.5(C₁₂~C₁₃直鎖アルコールと6.5モルのエチレンオキシドとの縮合生成物)、Neodol(商品名)45-7(C₁₄~C₁₅直鎖アルコールと7モルのエチレンオキシドとの縮合生成物)、Neodol(商品名)45-4(C₁₄~C₁₅直鎖アルコールと4モルのエチレンオキシドとの縮合生成物)(Shell Chemical Companyから市販されている)、Kyro(商品名)EOB(C₁₃~C₁₅アルコールと9モルのエチレンオキシドとの縮合生成物)(The Procter&Gamble Companyから市販されている)が含まれる。他の市販の非イオン界面活性剤には、Dobanol91-8(商品名)(Shell Chemical Companyから市販されている)およびGenapol UD-080(商品名)(Hoechstから市販されている)が含まれる。この非イオン界面活性剤のカテゴリーを、一般に、「アルキルエトキシレート」という。

【0059】

好ましいアルキルポリグリコシドは、式：



(式中、R²は、アルキル基が約10個~約18個、好ましくは約12個~約14個の炭素原子を含むアルキル、アルキル-フェニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルキルフェニル、およびその混合物からなる群から選択され、nは2または3(好ましくは2)であり、tは0~約10(好ましくは0)であり、xは約1.3~約10(好ましくは約1.3~約3、最も好ましくは約1.3~約2.7)である)を有する。グリコシルは、グルコース由来であることが好ましい。これらの化合物を調製するために、アルコールまたはアルキルポリエトキシアルコールを最初に形成させ、その後グルコースまたはグルコース供給源と反応させてグリコシドを形成する(1位への結合)。さらなるグリコシル単

10

20

30

40

50

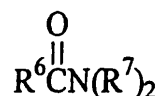
位を、その 1 位とその前のグリコシル単位 2 位、3 位、4 位および / または 6 位（好ましくは、主に 2 位）との間に結合させることができる。

【0060】

式：

【0061】

【化17】



10

【0062】

（式中、 R^6 は、約 7 個～約 21 個（好ましくは約 9 個～約 17 個）の炭素原子を含むアルキル基であり、各 R^7 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロキシアルキル、および $-(\text{C}^2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ （ x は約 1～約 3 で変化する）からなる群から選択される）を有する脂肪酸アミド界面活性剤。

好ましいアミドは、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ アンモニアアミド、モノエタノールアミド、ジエタノールアミド、およびイソプロパノールアミドである。

【0063】

組成物中に存在する場合、非イオン界面活性剤は、好ましくは有効量、より好ましくは約 0.1 重量％～約 20 重量％、さらにより好ましくは約 0.1 重量％～約 15 重量％、さらにより好ましくは約 0.5 重量％～約 10 重量％で存在する。

20

【0064】

ポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤

本発明の洗剤組成物はまた、有効量のポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤を含み得る。「有効量」とは、組成物の処方者が洗剤組成物の清浄性能を改良する組成物に組込まれるポリヒドロキシ脂肪酸アミドの量を選択することができることを意味する。一般に、従来のレベルでは、約 1 重量％のポリヒドロキシ脂肪酸アミドの組み込みが清浄性能を促進させる。

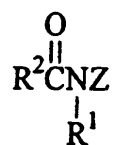
【0065】

本明細書中の洗剤組成物は、典型的には、重量基準として約 1％のポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤、好ましくは約 30 重量％～約 30 重量％のポリヒドロキシ脂肪酸アミドを含み得る。ポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤成分は、構造式：

30

【0066】

【化18】



【0067】

（式中、 R^1 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロカルビル、2 - ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、またはその混合物であり（好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、より好ましくは C_1 または C_2 アルキル、最も好ましくは C_1 アルキル（すなわち、メチル））、 R^2 は、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{31}$ ヒドロカルビル、好ましくは直鎖 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{19}$ アルキルまたはアルケニル、より好ましくは直鎖 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{17}$ アルキルまたはアルケニル、最も好ましくは直鎖 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{15}$ アルキルまたはアルケニル、またはその混合物であり、 Z は、鎖に直接連結した少なくとも 3 つのヒドロキシルを有する直鎖ヒドロカルビル鎖を有するポリヒドロキシヒドロカルビルまたはそのアルコキシル化誘導体（好ましくはエトキシル化またはプロポキシル化）である）の化合物を含む。 Z は、好ましくは還元アミノ化反応における還元糖由来であり、より好ましくは Z はグリシチルである。適切な還元糖には、グルコース、フルクトース、マル

40

50

トース、ラクトース、ガラクトース、マンノース、およびキシロースが含まれる。上記の個々の糖と同様に、原料として、高デキストロースコーンシロップ、高フルクトースコーンシロップ、および高マルトースコーンシロップを利用することができる。これらのコーンシロップは、糖成分Zの混合を生じ得る。他の適切な原料を排除することを目的としていないことが理解されるべきである。Zは、好ましくは、 $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$ 、 $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ 、 $-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')(CHOH)-CH_2OH$ 、およびそのアルコキシル化誘導体からなる群から選択され、nは3～5の整数を含み、R'はHまたは環状もしくは脂肪族単糖類である。nが4のグリシチル、特に $-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$ が最も好ましい。

【0068】

R'は、例えば、N-メチル、N-エチル、N-プロピル、N-イソプロピル、N-ブチル、N-2-ヒドロキシエチル、またはN-2-ヒドロキシプロピルであることができる。

【0069】

$R^2-CO-N<$ は、例えば、コカミド、ステアラミド、オレアミド、ラウラミド、ミリスタミド、カプリカミド、パルミタミド、獣脂(タロウ)アミドなどであることができる。

【0070】

Zは、1-デオキシグルシチル、2-デオキシフルクチチル、1-デオキシマルチチル、1-デオキシラクチチル、1-デオキシガラクチチル、1-デオキシマンニチル、1-デオキシマルトリオチチルなどであることができる。

【0071】

ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの作製法は、当該分野で既知である。一般に、それらは、アルキルアミンと還元糖とを還元アミン化反応において反応させて、対応するN-アルキルポリヒドロキシアミンを形成させ、次いで、縮合/アミド化工程においてN-アルキルポリヒドロキシアミンと脂肪酸エステルまたはトリグリセリドとの反応によりN-アルキル、N-ポリヒドロキシ脂肪酸アミド生成物を形成させることにより作製される。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドを含む組成物の作製法は、例えば、Thomas Hedley&Co.,Ltdに付与された1959年2月18日公開の英国特許明細書第809,060号、E.R.Wilsonに付与され、1960年12月20日発行の米国特許第2,965,576号、Anthony M.Schwartzに付与され、1955年3月8日発行の米国特許第2,703,798号、およびPiggottに付与され、1934年12月25日発行の米国特許第1,985,424号(これらはそれぞれ、本明細書中で参考として援用される)に開示されている。

【0072】

陰イオン：アミノオキシド：ジアミンの比

本発明の組成物のいくつかの態様では、陰イオン界面活性剤：アミノオキシド：ジアミンのモル比は、約100：40：1～約9：0.5：1、好ましくは約27：8：1～約11：3：1である。この特定のモル比範囲での陰イオン界面活性剤、アミノオキシド、およびジアミンを含む洗剤組成物が、12.5未満のpHで、低温での安定性をもたらし、より良好な油脂除去、および頑固な食品染みの清浄利益ならびに改良された硬水清浄を与えることが見出された。

【0073】

本発明の別の態様では、9：1より高く、好ましくは、20：1より高い陰イオン界面活性剤：ジアミンのモル比が、低温での安定性、より良好な油脂の除去、および頑固な食物染みの清浄、および硬水での清浄を改善することを見出した。

【0074】

ビルダー

本発明の組成物は、ビルダー系をさらに含むことができる。従来の任意のビルダー系は、本明細書中での使用に適切であり、これには、アルミノケイ酸塩物質、ケイ酸塩、ポリカルボキシレート、および脂肪酸、エチレンジアミンテトラアセテート、金属イオン封鎖剤

10

20

30

40

50

(アミノポリホスホネートなど)、特にエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸およびジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸などの物質が含まれる。明確な環境への理由によりあまり好ましくないが、ホスフェートビルダーも本明細書中で使用することができる。

【0075】

本明細書での使用に適切なポリカルボキシレートビルダーには、クエン酸、好ましくは水溶性の塩の形態のもので、式 $R - CH(COOH)CH_2(COOH)$ (式中、Rは $C_{10} \sim C_{20}$ アルキルまたはアルケニル、好ましくは $C_{12} \sim C_{16}$ であるか、Rはヒドロキシ、スルホ、スルホキシル、またはスルホン置換基で置換することができる)のコハク酸の誘導体が含まれる。特定の例として、ラウリルスクシネート、ミリスチルスクシネート、パルミチルスクシネート、2 - ドデセニルスクシネート、2 - テトラデセニルスクシネートが含まれる。スクシネートビルダーは、好ましくは、水溶性の塩形態(ナトリウム、カリウム、アンモニウム、およびアルカノールアンモニウム塩を含む)で使用される。

10

【0076】

他の適切なポリカルボキシレートは、米国特許第4,663,071号などに記載のオキソジスクシネートおよびコハク酸の酒石酸塩とニコハク酸の酒石酸塩との混合物である。

【0077】

特に、本明細書中の液体の実例では、本明細書での使用に適切な脂肪酸ビルダーは、飽和または不飽和 $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪酸ならびにそれに相当するセッケンである。飽和脂肪酸は、12個~16個の炭素原子をアルキル鎖に有することが好ましい。非置換脂肪酸はオレイン酸であることが好ましい。液体組成物用の好ましい他のビルダー系は、コハク酸ドデシルおよびクエン酸に基づいている。

20

【0078】

洗剤ビルダーの塩は、通常、組成物の重量に対して3重量%~50重量%、好ましくは5重量%~30重量%、最も通常には5重量%~25重量%含まれる。

【0079】

任意選択の洗剤成分

酵素

本発明の洗剤組成物は、清浄性能における利点を提供する1つまたは複数の酵素をさらに含むことができる。このような酵素には、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ペルオキシダーゼ、プロテアーゼ、グルコアミラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、クチナーゼ、ペクチナーゼ、キシラナーゼ、レダクターゼ、オキシダーゼ、フェノールオキシダーゼ、リポキシゲナーゼ、リグニナーゼ、プルラナーゼ、タンナーゼ、ペントサナーゼ、マラナーゼ、βグルカナーゼ、アラビノシダーゼ、またはその混合物から選択される酵素が含まれる。好ましい組み合わせは、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、クチナーゼ、および/またはセルラーゼのような従来の適用可能な酵素のカクテルを有する洗剤組成物である。組成物中に存在する場合、酵素は、洗剤組成物の重量に対して活性酵素の約0.0001%~約5%である。

30

【0080】

タンパク質分解酵素

タンパク質分解酵素は、動物、植物、または微生物(好ましい)由来であり得る。本明細書中での洗剤組成物に使用されるプロテアーゼには、トリプシン、サブチリシン、キモトリプシン、およびエラスターゼ型プロテアーゼが含まれるが、これらに限定されない。本発明での使用では、サブチリシン型タンパク質分解酵素が好ましい。Bacillus subtilis および/またはBacillus licheniformisから得た細菌セリントタンパク質分解酵素が特に好ましい。

40

【0081】

適切なタンパク質分解酵素には、市販のNovo Industri A/S Alcalase(商品名)(好ましい)、Esperase(商品名)、Sauinase(商品名)(Copenhagen, Denmark)、Gist-brocad

50

es' Maxatase (商品名)、Maxacal (商品名)、およびMaxapem15 (商品名) (Maxacal (商品名)のタンパク質を操作したもの) (Delft, Netherlands)、およびサブチリシン B P N および B P N' (好ましい)が含まれる。タンパク質分解酵素はまた、改変細菌セリンプロテアーゼ例えば (Genencor International, Inc. (San Francisco, California)で製造されているもの)であることが好ましく、これは、1994年12月28日に付与された欧州特許第251,446B号 (特に、17、24、および98頁)に記載されており、本明細書中で「Protease B」とも呼ぶ。1991年7月9日発行のVenegasに付与された米国特許第5,030,378号は、本明細書中で「Protease A」(B P N' と同一)と呼ばれている改変細菌セリンプロテアーゼ酵素 (Genencor International) を記載している。特に、Protease A およびその変異形のアミノ酸配列を含む完全な記載は、米国特許第5,030,378号の第2欄および第3欄を参照のこと。他のプロテアーゼは、以下の商標で市販されている、Primase、Durazym、Opticlean、およびOptimase。タンパク質分解酵素は、Alcalase (商品名) (Novo Industri A/S)、B P N'、Protease A および Protease B (Genencor)、およびその混合物からなる群から選択されることが好ましい。Protease B が最も好ましい。

【0082】

本明細書中で用いるのに特に問題とされるのは、米国特許第5,470,733号に記載のプロテアーゼである。

本発明者らの同時係属中の米国出願番号第08/136,797号に記載のプロテアーゼもまた、本発明の洗剤組成物に含まれる。

【0083】

他の好ましいプロテアーゼ (「プロテアーゼD」という) は、カルボニルヒドロラーゼの+76位に相当する位置で、好ましくはGenencor Internationalに付与され、1995年4月20日に公開されたW095/10615号 (1994年10月13日に提出された米国特許出願第08/322,676号のBaeck et al. 「Protease-Containing Cleaning Compositions」) に記載のBacillus amyloliquefaciens のサブチリシンの番号付けによる+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からなる群から選択される位置に相当する1つまたは複数のアミノ酸残基の位置とも組み合わせ、複数のアミノ酸残基と異なるアミノ酸との置換によって前駆体カルボニルヒドロラーゼから誘導された、自然界に存在しないアミノ酸配列を有するカルボニルヒドロラーゼの変異形である。

【0084】

有用なプロテアーゼはまた、1995年11月9日にThe Protector and Gamble Companyによって公開されたPCT公開W095/30010号、1995年11月9日にThe Protector and Gamble Companyによって公開されたPCT公開W095/30011号、および1995年11月9日にThe Protector and Gamble Companyによって公開されたPCT公開W095/29979号に記載されている。

プロテアーゼ酵素は、組成物の重量に対して0.0001%~2%の活性酵素のレベルで、本発明の組成物中に組込むことができる。

【0085】

アミラーゼ

炭水化物ベースの染みの除去のために、アミラーゼ (α および/またはβ) を含むことができる。適切なアミラーゼは、Termamyl (商品名) (Novo Nordisk)、Fungamyl (商品名) およびBAN (商品名) (Novo Nordisk) である。酵素は、植物、動物、細菌、カビ、および酵母源などの任意の適切な供給源であり得る。アミラーゼ酵素は、通常、洗剤組成物の重量に対して、約0.0001%~約2%、好ましくは約0.0001%~約0.5%、より好ましくは約0.0005%~約0.1%、さらにより好ましくは約0.001%~約0.05%の活性酵素レベルで洗剤組成物に組込まれる。

【0086】

アミラーゼ酵素には、W095/26397号およびNovo Nordisk PCT/DK96/00056号の同時継続中出願に記載の酵素も含まれる。従って、本発明の洗剤組成物に使用される他の特定のアミラーゼ酵素には、以下が含まれる。

【 0 0 8 7 】

(a) Phadebas (商品名) α - アミラーゼ活性アッセイによって測定した、25 ~ 55 の温度範囲、および8 ~ 10のpH値の範囲でのTermamyl (商品名)の比活性より少なくとも25%高い比活性を有することによって、特徴づけられる α - アミラーゼ。このようなPhadebas (商品名) α - アミラーゼ活性アッセイは、W095/26397号の9 ~ 10頁に記載されている。

【 0 0 8 8 】

(b) 上記の引例に記載の配列表に記載のアミノ酸配列を含む (a) による α - アミラーゼまたは配列表に記載のアミノ酸配列に少なくとも80%相同である α - アミラーゼ。

【 0 0 8 9 】

(c) 以下のN末端アミノ酸配列を含む、好アルカリ性Bacillus種から得た (a) による α - アミラーゼ：His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp。

【 0 0 9 0 】

Lipman and Pearson、Science、227、1985、1435頁に記載などのアルゴリズムの使用によってそれぞれのアミノ酸配列と比較した場合、ポリペプチドは、親アミラーゼにX%相同であると考えられ、X%同一と示される。

【 0 0 9 1 】

(d) α - アミラーゼは、好アルカリ性Bacillus種、特に、菌株NCIB 12289、NCIB 12512、NCIB 12513、およびDSM 935のいずれもから得られる (a ~ c) による α - アミラーゼ。

【 0 0 9 2 】

本発明の下では、用語「から得られる」は、Bacillus株によって産生されたアミラーゼを示すだけでなく、Bacillus株などから単離されたDNA配列によってコードされるアミラーゼおよび前記DNA配列で形質転換された宿主生物が産生したアミラーゼも意図される。

【 0 0 9 3 】

(e) (a ~ d) に記載の α - アミラーゼにそれぞれ対応するアミノ酸配列を有する α - アミラーゼに対して産生された抗体で正の免疫学的交叉反応を示す α - アミラーゼ。

【 0 0 9 4 】

(f) (i) (a ~ e) に記載の α - アミラーゼにそれぞれ対応することが示されたアミノ酸配列の1つを有するか、(i i) 1つまたは複数の前記アミノ酸配列に少なくとも80%相同性を示し、かつ/または前記アミノ酸配列の1つを有する α - アミラーゼに対して産生させた抗体で免疫学的交叉反応を示し、かつ/または前記アミノ酸配列の1つを有する α - アミラーゼをコードするDNA配列と同一のプロープでハイブリダイズするDNA配列によってコードされる、以下の親 α - アミラーゼの変異形で、変異形は：

- 1 . 前記親 α - アミラーゼの少なくとも1つのアミノ酸残基が欠失され、かつ/または
- 2 . 前記親 α - アミラーゼの少なくとも1つのアミノ酸残基が異なるアミノ酸残基で置換され、かつ/または
- 3 . 少なくとも1つのアミノ酸残基が前記親 α - アミラーゼに挿入されており、前記変異形は、 α - アミラーゼ活性を有し、前記親 α - アミラーゼと比較して以下の性質の少なくとも1つを示す：熱安定性の向上、酸化安定性の向上、Caイオン依存の減少、中性 ~ 比較的高いpH値に対する安定性および/または α - アミラーゼ活性の向上、培地のpHに対する α - アミラーゼ変異形についてpI値により良好に適合するための比較的高温および等電点 (p I) の増減での α - アミラーゼ活性の向上。

前記変異形は、特許出願PCT/DK96/00056に記載されている。

【 0 0 9 5 】

本明細書中で適切な他のアミラーゼには、例えば、Novoに付与された英国特許第1,296,839号に記載の α -アミラーゼであるRAPIDASE(商品名)、International Bio-Synthetics, Inc.およびTERMAMYL(商品名)、Novo.が含まれる。Novo.のFUNGAMYL(商品名)が特に有用である。安定性改良(例えば、酸化安定性)のための酵素の操作は公知である。例えば、J.Biological Chem.、第260巻11号、1985年6月、6518~6521頁を参照のこと。本発明の組成物の一定の好ましい実施形態は、自動食器洗浄タイプなどの洗剤における安定性が改良された、特に、1993年の商業的使用におけるTERMAMYL(商品名)の基準点に対して測定した酸化安定性が改良されたアミラーゼを使用することができる。本明細書中のこれらの好ましいアミラーゼは、上記で定義した基準点のアミラーゼに対して測定された、例えば、pH9~10の緩衝化溶液中での過酸化水素/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、一般的な洗浄温度(約60度など)での熱安定性、または、例えば、約8~約11のpHでのアルカリ安定性の1つまたは複数において測定可能な改良によって最小限特徴づけられた「安定性が向上した」アミラーゼの特徴を共有する。安定性は、本技術分野で開示された技術試験のいずれを用いても測定することができる。例えば、W094/02597号に開示の引例を参照のこと。安定性が向上したアミラーゼは、NovoまたはGenencor Internationalから得ることができる。本明細書中で非常に好ましいアミラーゼの1つのクラスは、1つ、2つ、または複数のアミラーゼ菌株が直接的な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(特に、Bacillus α -アミラーゼ)から部位特異的変異誘発を用いて誘導されたという共通性を有する。上記で定義した基準のアミラーゼに対して、酸化安定性が向上したアミラーゼは、特に本明細書中の洗剤組成物の漂白、より好ましくは酸素漂白(塩素漂白とは異なる)において使用することが好ましい。このような好ましいアミラーゼには、(a)アラニンまたはトレオニン(トレオニンが好ましい)を用いてB.licheniformisの α -アミラーゼ(TERMAMYL(商品名)として公知)の197位または類似の親アミラーゼの変異形(B.amyloliquefaciens、B.subtilis、またはB.stearothermophilus)の相同な位置に位置するメチオニン残基が置換された変異体によってさらに例示された、上記で援用したW094/02597号(Novo、1994年2月3日)のアミラーゼ、(b)C.Mitchinsonによって207th American Chemical Society National Meeting、March 13~17頁、1994で発表された、論文タイトル「Oxidatively Resistant alpha-Amylases」のGenencor Internationalによって記載の安定性向上アミラーゼが含まれる。その論文には、自動食器洗浄用洗剤における漂白は α -アミラーゼを不活化するが、GenencorによってB.licheniformis NCIB8061から酸化安定性が向上したアミラーゼを作製したことが特記されていた。メチオニン(Met)を、おそらく改変される残基として同定した。Metを、8位、15位、197位、256位、304位、366位、および438位で一度に1残基ずつ置換することにより、特異的な変異体(特に、M197LおよびM197Tが重要)が誘導され、M197T変種は、最も安定な発現変異体である。安定性をCASCADE(商品名)およびSUNLIGHT(商品名)によって測定した。(c)本明細書中で特に好ましいアミラーゼには、W095/10603A号に記載の直接的な親において更なる改変を有するアミラーゼ変異形が含まれ、これは、譲受人であるNovoのDURAMYL(商品名)から購入することができる。他の特に好ましい酸化安定が向上したアミラーゼには、Genencor InternationalのW094/18314号およびNovoのW094/02597号に記載のものが含まれる。例えば、部位特異的変異誘発によって市販のアミラーゼの公知のキメラ、ハイブリッド、または簡単な変異体の親形態から誘導される他の酸化安定性向上アミラーゼのいずれも使用することができる。他の好ましい酵素改変を利用することができる。NovoのW095/09909号を参照のこと。

【0096】

抗微生物活性を付与する種々のカルボヒドラーゼ酵素もまた、本発明に含まれ得る。このような酵素には、米国特許第5,041,236号、同第5,395,541号、同第5,238,843号、および同第5,356,803号(その開示が本明細書中で参考として援用される)に記載のエンドグリコシダーゼ、II型エンドグリコシダーゼ、およびグルコシダーゼが含まれる。勿論、ペルオキシダーゼ、オキシダーゼ、および種々の他の酵素を含む、抗菌活性を有する他の酵

10

20

30

40

50

素も同様に使用することができる。

任意の酵素が組成物中に存在する場合、本発明の組成物に酵素安定系を含めることも可能である。

【0097】

香料

本発明の組成物およびプロセスに有用な香料および香料成分は、広範な種々の天然および合成化学的成分を含み、これには、アルデヒド、ケトン、エステルなどが含まれるが、これらに限定されない。成分の複雑な混合物（オレンジオイル、レモンオイル、バラ抽出物、ラベンダー、ムスク、パチョリ、芳香性エッセンス、白檀オイル、パインオイル、シダーなど）を含み得る種々の天然抽出物およびエッセンスもまた含まれる。完成品香料は、このような成分の非常に複雑な混合物を含み得る。完成品香料は、典型的には、本明細書中の洗剤組成物に対して約0.01重量%～約2重量%含まれ、各香料成分は、完成した香料組成物に対して約0.0001%～約90%含み得る。

【0098】

例として、本明細書中で有用な香料成分には以下が含まれるが、これらに限定されない：7 - アセチル - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロ - 1, 1, 6, 7 - テトラメチルナフタレン、メチルイオノン、 γ - メチルイオノン、メチルセドリロン、メチルジヒドロジャスモネート、メチル - 1, 6, 10 - トリメチル - 2, 5, 9 - シクロドデカトリエン - 1 - イルケトン、7 - アセチル - 1, 1, 3, 4, 4, 6 - ヘキサメチルテトラリン、4 - アセチル - 6 - tert - ブチル - 1, 1 - ジメチルインダン、p - ヒドロキシ - フェニル - ブタノン、ベンゾフェノン、メチル β - ナフチルケトン、6 - アセチル - 1, 1, 2, 3, 3, 5 - ヘキサメチルインダン、5 - アセチル - 3 - イソプロピル - 1, 1, 2, 6, - テトラメチルインダン、1 - ドデカナール、4 - (4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル) - 3 - シクロヘキサン - 1 - カルボキシアルデヒド、7 - ヒドロキシ - 3, 7 - ジメチルオクタナール、10 - ウンデセン - 1 - アル、イソヘキセニルシクロヘキシルカルボキシアルデヒド、フォルミルトリシクロデカン、ヒドロキシシトロネラルとメチルアントラニレートとの縮合生成物、ヒドロキシシトロネラルとインドールとの縮合生成物、フェニルアセトアルデヒドとインドールとの縮合生成物、2 - メチル - 3 - (p - tert - ブチルフェニル) - プロピオンアルデヒド、エチルバニリン、ヘリオトロピン、ヘキシル桂皮アルデヒド、アミル桂皮アルデヒド、2 - メチル - 2 - (p - イソプロピルフェニル) - プロピオンアルデヒド、クマリン、 γ デカラクトン、シクロペンタデカノリド、16 - ヒドロキシ - 9 - ヘキサデセン酸ラクトン、1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 4, 6, 6, 7, 8, 8 - ヘキサメチルシクロペンタ - γ - 2 - ベンゾピラン、 β - ナフトールメチルエーテル、アンブロキサン、ドデカヒドロ - 3a, 6, 6, 9a - テトラメチルナフト[2, 1b]フラン、セドロール、5 - (2, 2, 3 - トリメチルシクロペンタ - 3 - エニル) - 3 - メチルペンタン - 2 - オール、2 - エチル - 4 - (2, 2, 3 - トリメチル - 3 - シクロペンテン - 1 - イル) - 2 - プテン - 1 - オール、カリオフィレンアルコール、トリシクロデセニルプロピオネート、トリシクロデセニルアセテート、ベンジルサリチレート、セドリルアセテート、およびp - (tert - ブチル)シクロヘキシルアセテート。

【0099】

特に好ましい香料物質は、セルラーゼを含む完成品組成物における臭いを最も効果的に改良するものである。これらの香料には、以下を含むが、これらに限定されない：ヘキシル桂皮酸アルデヒド、2 - メチル - 3 - (p - tert - ブチルフェニル) - プロピオンアルデヒド、7 - アセチル - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロ - 1, 1, 6, 7 - テトラメチルナフタレン、ベンジルサリチレート、7 - アセチル - 1, 1, 3, 4, 4, 6 - ヘキサメチルテトラリン、p - tert - ブチルシクロヘキシルアセテート、メチルジヒドロジャスモネート、 β - ナフトールメチルエーテル、メチル β - ナフチルケトン、2 - メチル - 2 - (p - イソプロピルフェニル) - プロピオンアルデヒド、1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 4, 6, 6, 7, 8, 8 - ヘキサメチル - シクロペン

タ - γ - 2 - ベンゾピラン、ドデカヒドロ - 3 a , 6 , 6 , 9 a - テトラメチルナフト [2 , 1 b] フラン、アニスアルデヒド、クマリン、セドロール、バニリン、シクロペンタデカノリド、トリシクロデセニルアセテート、およびトリシクロデセニルプロピオネート。

【 0 1 0 0 】

他の香料物質には、精油、レシノイド、および以下を含む種々の供給源由来の樹脂が含まれるが、これらに限定されない：ペルーバルサム、乳香レシノイド、スチラックス、ラブダナム樹脂、ナツメグ、カシヤ油、ベンゾイン樹脂、コリアンダー、およびラバンジン。さらに、他の香料化学薬品には、フェニルエチルアルコール、テルピネオール、リナロール、リナリルアセテート、ゲラニオール、ネロール、2 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - シクロヘキサノールアセテート、ベンジルアセテート、およびユーギノールが含まれる。完成した香料組成物中にジエチルフタレートなどのキャリアを使用することができる。

10

【 0 1 0 1 】

キレート剤

本明細書中の洗剤組成物はまた、場合によって1つまたは複数の鉄および/またはマンガンキレート剤を含むことができる。このようなキレート剤は、アミノカルボキシレート、アミノホスホネート、多官能基置換芳香族キレート剤、およびその混合物（全て以下で定義されている）からなる群から選択することができる。理論に拘束されることを意図しないが、これらの物質の利点は、部分的に、可溶性キレートの形成による洗浄溶液からの鉄およびマンガンイオンの優れた除去能力によると考えられる。

20

【 0 1 0 2 】

任意選択的な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プリオネート、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、およびその置換アンモニウム塩および混合物が含まれる。

【 0 1 0 3 】

アミノホスホネートはまた、少なくとも洗剤組成物中の全リンが低レベルで、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホネート）をDEQUESTとして含む場合、本発明の組成物中のキレート剤として用いるのが適切である。これらのアミノホスホネートは、約6つを超える炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基を含まないことが好ましい。

30

【 0 1 0 4 】

多官能基置換芳香族キレート剤はまた、本明細書の組成物中で有用である。Connor et al . に付与され、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。酸性形態におけるこの型の化合物は、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ことが好ましい。

本明細書での使用のための生分解性キレート剤は、エチレンジアミンジスキネート（「EDDS」）、特に、Hartman and Perkinsに付与され、1987年11月3日発行の米国特許第4,704,233号に記載の[S,S]異性体であることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

本明細書中の組成物はまた、キレート剤または共ビルダーとして水溶性メチルグリシン二酢酸（MGDA）塩（または酸形態）を含むことができる。同様に、クエン酸塩などのいわゆる「弱い」ビルダーも、キレート剤として使用することができる。

40

【 0 1 0 6 】

利用する場合、これらのキレート剤は、一般に、本明細書中の洗剤組成物に対して約0.1重量%～約15重量%含まれる。より好ましくは、利用する場合、キレート剤は、このような組成物に対して約0.1重量%～約3重量%で含まれる。

【 0 1 0 7 】

組成物のpH

本発明の食器洗浄組成物は、使用して食物の汚れで発生した酸性ストレスに供する。すな

50

わち、組成物を希釈して汚れた皿に適用した。7を超えるpHの組成物がより有効とする場合、好ましくは、組成物および希釈溶液中の一般的によりアルカリ側のpHを得ることができる緩衝剤を含むべきである（すなわち、組成物の水溶液に対して約0.1重量%～0.4重量%）。この緩衝剤のpKa値は、組成物の所望のpH値未満の約0.5～約1.0pH単位であるべきである（上記のように測定）。好ましくは、緩衝剤のpKaは、約7～約10であるべきである。この条件下で、緩衝剤は、最少量を用いても最高に有効にpHを調節する。

【0108】

緩衝剤は、それ自身が都合のよい活性洗剤であり得るか、アルカリ側のpHを維持するためのみに本組成物中で使用される低分子量の有機または無機物質であり得る。本発明の組成物用の好ましい緩衝剤は、窒素含有物質である。いくつかの例として、リシンなどのアミノ酸またはモノ-、ジ-、およびトリ-エタノールアミンのような低級アルコールアミンが挙げられる。他の好ましい窒素含有緩衝剤は、トリ（ヒドロキシメチル）アミノメタン（ HOCH_2 ）₃CNH₃（TRIS）、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパノール、グルタミン酸二ナトリウム、N-メチルジエタノールアミド、1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-テトラ-メチル-1,3-ジアミノ-2-プロパノール、N,N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）グリシン（ピシン）、およびN-トリス（ヒドロキシメチル）メチルグリシン（トリシン）である。上記のいずれもの混合物もまた可能である。有用な無機緩衝剤/アルカリ源には、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩（炭酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム）が含まれる。他の緩衝液については、McCutcheon's EMULSIFIERS AND DETERGENTS、North American Edition、1997、McCutcheon Division、MC Publishing Company KirkおよびWO 95/07971号（その両方が本明細書中で参考として援用される）を参照のこと。

【0109】

使用する場合、緩衝剤は、組成物に対して、約0.1重量%～15重量%、好ましくは約1重量%～10重量%、最も好ましくは約2重量%～8重量%のレベルで本発明の組成物中に存在する。

【0110】

他の成分

洗剤組成物は、以下から選択される1つまたは複数の洗剤添加物をさらに含むことが好ましい：汚れ放出ポリマー、高分子分散剤、電解液（塩化ナトリウムなど）、多糖類、研磨剤、抗生物質、曇り止め剤、ビルダー、酵素、染料、緩衝液、抗真菌剤またはカビ調節剤、昆虫忌避薬、香料、屈水性誘発物質（ヒドロトロップ）、増粘剤、加工助剤、起泡増進剤、増白剤、防食助剤、安定剤、抗酸化剤、およびキレート剤。洗剤組成物において有用な広範な種々の他の成分が本明細書中の組成物に含まれることができ、これには、他の活性成分、キャリア、屈水性誘発物質、抗酸化剤、加工助剤、染料または色素、液体処方物の溶媒、棒状組成物用の固体充填剤などが含まれる。高い泡立ちが望まれる場合、C₁₀～C₁₆アルカノールアミドなどの起泡増進剤を、典型的には1%～10%のレベルで組成物に組込むことができる。このような起泡増進剤の典型的なクラスとして、C₁₀～C₁₄モノエタノールおよびジエタノールアミドを例示する。アミノオキシドなどの高起泡添加界面活性剤を有するこのような起泡増進剤の使用もまた利点がある。

【0111】

抗酸化剤は、場合によって、本発明の洗剤組成物に添加することができる。これらは、洗剤組成物に使用される従来の抗酸化剤のいずれであることができ、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）、カルバミン酸塩、アスコルビン酸塩、チオ硫酸塩、モノエタノールアミン（MEA）、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど）であり得る。存在する場合、抗酸化剤は、約0.001重量%～約5重量%で組成物中に存在することが好ましい。

【0112】

10

20

30

40

50

本発明の組成物中で使用した種々の洗剤成分は、場合によって、多孔質疎水性基質上に前記成分を吸着させ、疎水性被覆物を用いて前記基質を被覆することによってさらに安定化することができる。好ましくは、洗剤成分を界面活性剤と混合し、次に、多孔質基質に吸着させる。使用の際、洗剤成分を基質から水溶性洗浄液に放出し、意図された洗剤機能を働かせる。

【0113】

この技術をより詳細に例示するために、多孔質疎水性シリカ（登録商標SIPERNAT D10、De Gussa）を、3%～5%の $C_{13} \sim C_{15}$ エトキシシル化アルコール（EO7）非イオン界面活性剤を含むタンパク質分解酵素溶液と混合する。典型的には、酵素/界面活性剤溶液は、シリカの重量の2.5倍である。得られた粉末を、シリコンオイル（500～12,500の範囲の種々のシリコンオイル粘度を使用可能）中で撹拌しながら分散させる。得られたシリコンオイル分散物は、乳化されるか最終洗剤マトリクスに添加される。このようにして、上記の酵素、漂白剤、漂白活性剤、漂白触媒、光活性剤、染料、蛍光剤、柔軟剤（fabric conditioner）、および加水分解可能な界面活性剤のような成分が、洗剤の使用（液体洗濯洗剤組成物を含む）のために「保護」されることができる。

10

【0114】

さらに、これらの手洗い食器洗浄洗剤の実施形態は、屈水性誘発物質をさらに含むことが好ましい。適切な屈水性誘発物質には、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、またはトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、クメンスルホン酸、およびキシレンスルホン酸の水溶性置換アンモニウム塩が含まれる。

20

【0115】

本発明の洗剤組成物は、顆粒、ペースト、ゲル、または液体を含む如何なる形態でもあることができる。非常に好ましい実施形態は、液体またはゲル形態である。液体洗剤組成物は、キャリアとしての水および他の溶媒を含むことができる。メタノール、エタノール、プロパノール、およびイソプロパノールによって例示された低分子量の第一、または第二アルコールが適切である。界面活性剤の溶解には1価のアルコールが好ましいが、2個～約6個の炭素原子および2～約6つのヒドロキシ基を含むもののようなポリオール（例えば、1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、グリセリン、および1,2-プロパンジオール）を使用することができる。組成物は、5%～90%、典型的には10%～50%のこのようなキャリアを含むことができる。

30

【0116】

例として、本明細書中の洗剤組成物の顆粒の作製法を、以下に記載する：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、クエン酸、ケイ酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、香料、ジアミンおよび水を添加し、クラッチャーで加熱混合する。得られたスラリーを噴霧乾燥して顆粒状にする。

【0117】

例として、本明細書中の液体洗剤組成物の作製法を以下に記載する：遊離水およびクエン酸塩を添加し溶解する。この溶液に、アミノオキシド、ペタイン、エタノール、屈水性誘発剤、および非イオン界面活性剤を添加する。遊離水が使用できない場合は、上記混合物にクエン酸塩を添加した後溶解するまで撹拌する。この時点で、酸を添加して処方物を中和する。酸をマレイン酸およびクエン酸などの有機酸から選択することが好ましいが、無機酸も同様に使用することができる。好ましい実施形態では、これらの酸を、処方物に添加した後にジアミンを添加する。A E x Sを最後に添加する。

40

【0118】

非水性液体洗剤

非水性キャリア媒体を含む液体洗剤組成物の製造は、米国特許第4,753,570号、同第4,767,558号、同第4,772,413号、同第4,889,652号、同第4,892,673号、英国特許第A-2,158,838号、同第A-2,195,125号、同第A-2,195,649号、米国特許第4,988,462号、同第5,266,233号、欧州特許第A-225,654号（1987年6月16日）、同第A-510,762号（1992年10月28日）、同第A-540,089号（1993年5月5日）、同第A-540,090号（1993年5月5日）、米国特許第4,615,820号、欧

50

州特許第A-565,017号(1993年10月13日)、同第A-030,096号(1981年6月10日)(本明細書中で参考として援用される)の開示によって調製することができる。このような組成物は、安定に懸濁した種々の特定の分散成分を含むことができる。従って、このような非水性組成物は、LIQUID PHASE、および場合によってであるが好ましくはSOLID PHASEを含む(全て以下および引例に詳細に記載されている)。

【0119】

本発明の組成物を使用して、手洗い食器洗浄のための洗浄水溶液を形成することができる。一般に、有効量のこのような組成物を水に添加して水性清浄または浸水溶液を形成させる。このようにして形成された水溶液を次に、食器類、食卓用食器類、および調理器具に接触させる。

10

【0120】

水性清浄溶液を形成させるために水に添加する有効量の本明細書中の洗剤組成物は、水溶液中、約500~20,000ppmの組成物を形成するのに十分な量を構成することができる。より好ましくは、約800ppm~5,000ppmの本明細書中の洗剤組成物が、水性清浄液で提供され得る。

【0121】

以下の実施例は、本発明を例示するものであり、その範囲を制限または規定することの意味しない。本明細書中で使用した全ての部、百分率、および比は、別に特記しない場合、重量%を示す。

以下の実施例では、全てのレベルは、組成物に対する重量%として引用する。

20

【0122】

【表1】

	実施例1	実施例2
AE0.6S ¹	28.80	28.80
アミノキシド ²	7.20	7.20
クエン酸	3.00	—
マレイン酸	—	2.50
起泡増進剤ポリマー ³	0.22	0.22
ナトリウムクメンスルホネート	3.30	3.30
エタノール40B	6.50	6.50
C10E8	—	—
C11E9 ⁴	3.33	3.33
ジアミン ⁵	0.55	0.55
香料	0.31	0.31
水	残余	残余
粘度(70°Fでのcps)	330	330
10%でのpH	9.0	9.0

30

40

【0123】

【表2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
A E 0 . 6 S ¹	26	26	26	26	26
アミノオキシド ²	6.5	6.5	7.5	7.5	7.5
クエン酸	3.0	-	2.5	-	3.0
マレイン酸	-	2.5	-	3.0	-
C 1 0 E 8 ⁶	3	3	4.5	4.5	4.5
ジアミン ⁵	0.5	0.5	1.25	0	1.25
ジアミン ⁷	0	0	0	1	
起泡増進剤 ポリマー ³	0	0.2	0.5	0.5	0.5
ナトリウム クメン スルホネート	3.5	3.5	2	2	2
エタノール	8	8	8	8	8
p H	9	9	9	8	10
モル比 非イオン:アミノオキシド: ジアミン	27:8:1	27:8:1	11:3.5:1	11:3.5:1	11:3.5:1

10

20

【 0 1 2 4 】

【 表 3 】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
A E 0 . 6 S ¹	26.09	26.09	26.09	28.80
アミノオキシド ²	6.50	6.50	6.50	7.20
起泡増進剤 ポリマー ³	0.20	0.20	0.20	0.22
ナトリウム クメン スルホネート	3.50	3.50	3.50	3.90
C 1 0 E 8	3.00	3.00	3.00	3.30
ジアミン ⁵	0.50	0.50	0.50	0.55
水およびその他	残余	残余	残余	残余
粘度(70° F での cps)	150	330	650	330
1 0 % での p H	8.3	9.0	9.0	9.0

1 : 平均 0 . 6 個のエトキシ基を含む C₁₂ ~ C₁₃ アルキルエトキシ
スルホネート、

2 : C₁₂ ~ C₁₄ アミノオキシド、

3 : ポリマーは、(N, N-ジメチルアミノ) エチルメタクリレートの
ホモポリマー、

4 : 9 個のエトキシ基を含む C₁₁ アルキルエトキシル化界面活性剤、

5 : 1, 3-ビス (メチルアミン) -シクロヘキサン、

6 : 8 個のエトキシ基を含む C₁₀ アルキルエトキシル化界面活性剤、

7 : 1, 3-ペンタンジアミン

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I
C 1 1 D	3/06	(2006.01)	C 1 1 D 3/06
C 1 1 D	3/10	(2006.01)	C 1 1 D 3/10
C 1 1 D	3/20	(2006.01)	C 1 1 D 3/20
C 1 1 D	3/33	(2006.01)	C 1 1 D 3/33
C 1 1 D	3/37	(2006.01)	C 1 1 D 3/37

- (72)発明者 ヴィンソン, フィリップ カイル
アメリカ合衆国オハイオ州、フェアフィールド、ウィンダーミア、レーン 5 8 0 3
- (72)発明者 オグリスビー, ジャニス リー
アメリカ合衆国インディアナ州、ウエスト、ハリソン、オーク、ヘイヴン、ドライブ 2 7 0 8
- (72)発明者 シェパー, ウィリアム マイケル
アメリカ合衆国インディアナ州、ローレンスバーグ、ピクニック、ウッズ、ドライブ 2 3 9 3
- (72)発明者 カスツリ, チャンドリカ
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、クリフウッド、コート 1 0 0 4 4
- (72)発明者 オフォス - アサンテ, コフィ
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ベルモント、アベニュー 5 7 5 2
- (72)発明者 オウエンズ, ロバート
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、クレスト、ロード 3 2 9 9
- (72)発明者 カストロ, アルテミオ
アメリカ合衆国オハイオ州、ウエスト、チェスター、コマンチェ、ドライブ 6 3 3 0
- (72)発明者 エンブルトン, ギャリー ケネス
ベルギー国、1 8 5 3 ストロムベーク - ベヴェール、トレフト 6 8 アー
- (72)発明者 クラーク, ジョアンナ マーガレット
ベルギー国、1 0 0 0 ブリュッセル、リユー・ヴァン・カンペンオー 1 2

審査官 中島 庸子

- (56)参考文献 特開昭 6 1 - 0 9 1 2 9 8 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 9 8 2 9 8 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 5 1 0 0 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 7 7 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C11D 1/00 ~ 19/00