



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0048777
 (43) 공개일자 2015년05월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C11D 3/386</i> (2006.01) <i>C11D 3/395</i> (2006.01)
 <i>C12N 9/54</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C11D 3/38609</i> (2013.01)
 <i>C11D 3/395</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7006734</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년08월13일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년03월17일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/056605</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/030097
 국제공개일자 2014년02월27일</p> <p>(30) 우선권주장
 102012215107.9 2012년08월24일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자
 아이팅, 토마스
 독일 40589 뒤셀도르프 임 베젠탈 15
 무쓰만, 니나
 독일 47877 빌리히 암 쿠부쉬 109
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 이귀동</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 프로테아제 성능을 갖는 고체 식기세척 세제**

(57) 요약

특히 커스터드 얼룩에 대해 개선된 세정력을 갖는 고체 식기세척 세제를 제공한다. 고체 식기세척 세제는 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열로 구성된 프로테아제를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C12N 9/54 (2013.01)

(72) 발명자

벤다, 콘스탄틴

독일 40589 뒤셀도르프 크론프린젠스트라쎄 131

바스티그카이트, 토르스텐

독일 42279 부페르탈 겐네브레커 스트라쎄 248

오코넬, 티모시

독일 40547 뒤셀도르프 페터-로오스-스트라쎄 16

명세서

청구범위

청구항 1

서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 포함하는 프로테아제를 포함하는 사전투입형의 본질적으로 고체인 식기세척 세제.

청구항 2

제1항에 있어서, 50 중량% 미만의 액체 분획을 포함하는 식기세척 세제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 과산화수소 공급원 및 표백 촉매를 추가로 포함하며, 여기서 표백 촉매는 표백-촉진 전이 금속 염, 및 바람직하게는 망가니즈와 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me-TACN) 또는 1,2,4,7-테트라메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me/Me-TACN)과의 착물 군으로부터의 전이 금속 착물 군으로부터 선택되고, 과산화수소 공급원은 과탄산나트륨, 과붕산나트륨 4수화물 또는 과붕산나트륨 1수화물 또는 그의 조합인 식기세척 세제.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 프로테아제를 프로테아제의 총 단백질 함량 기준으로 1×10^{-8} -10 중량%의 양으로 포함하고/거나,

표백 촉매를 0.0025-1 중량%의 양으로 포함하고/거나,

과산화수소 공급원을 2-30 중량%의 양으로 포함하는

식기세척 세제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 표백 활성화제, 특히 TAED를 바람직하게는 0.1-10 중량%의 양으로 추가로 포함하는 식기세척 세제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 기계 식기세척 세제인 식기세척 세제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 유동성 분말 또는 성형체, 특히 정제의 형태인 식기세척 세제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 빌더, 계면활성제, 음이온성 중합체 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가의 성분을 포함하고/거나,

1종 이상의 추가의 효소, 특히 프로테아제, 아밀라제, 셀룰라제, 펙틴-절단 효소, 헤미셀룰라제, 만난아제, 탄나제, 크실라제, 크산타나제, β -글루코시다제, 카라기나제, 피히드롤라제, 옥시다제, 옥시도리덕타제 또는 리파제, 및 그의 조합, 특히 프로테아제와 아밀라제, 프로테아제와 리파제, 프로테아제와 셀룰라제, 프로테아제와 만난아제, 아밀라제와 리파제, 아밀라제와 셀룰라제, 아밀라제와 만난아제, 리파제와 셀룰라제, 리파제와 만난아제, 리파제와 셀룰라제, 프로테아제와 아밀라제와 리파제, 프로테아제와 아밀라제와 셀룰라제, 프로테아제와 아밀라제와 만난아제, 아밀라제와 리파제와 셀룰라제, 아밀라제와 리파제와 만난아제, 리파제, 셀룰라제와 만난아제, 프로테아제와 아밀라제와 리파제와 셀룰라제, 프로테아제와 아밀라제와 셀룰라제와 만난아제로부터 선택된 조합을 포함하는

식기세척 세제.

청구항 9

(a) 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 식기세척 세제를 포함하는 세정액과 경질 표면을 접촉시키는 단계, 또는

(b) 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 포함하는 프로테아제를 포함하는 세정액과 경질 표면을 접촉시키는 단계

중 하나를 포함하는, 경질 표면, 특히 식기 상의 얼룩, 특히 커스터드 얼룩을 제거하는 방법.

청구항 10

경질 표면 상의 얼룩, 특히 커스터드 얼룩을 제거하기 위한 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 식기세척 세제, 또는 경질 표면 상의 얼룩, 특히 커스터드 얼룩을 제거하기 위한 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 포함하는 프로테아제의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 식기세척 세제 분야의 것이다. 본 발명은 특히 프로테아제를 포함하는 사전투입형의 본질적으로 고체인 식기세척 세제, 및 이러한 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이러한 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 식기세척 세제는 다수의 공급 형태로 소비자에게 이용가능하다. 종래의 액체 손세척 세제 뿐만 아니라, 가정 식기세척기의 확산으로 특히 기계 식기세척 세제의 중요성이 커지고 있다. 이들 기계 식기세척 세제는 전형적으로 고체 형태, 예를 들어 분말 또는 정제로서 소비자에게 공급된다. 점점, 이는 소비자에게 사전투입형으로, 즉 소비자가 따로 투입할 필요는 없지만 통상적으로 단순히 기계에 1회 세척 사이클용 조성물의 사전투입형 단위를 넣도록, 이용가능하게 제조된다.

[0003] 기계 세제 제조자의 주요 목표 중 하나는 이들 조성물의 세정력을 개선하는 것이다. 그러나 특정 얼룩, 특히 커스터드 얼룩, 및 이와 관련하여 특정한 정도로 눌러붙은 커스터드 얼룩은 종종 만족할 만한 정도로 제거되지 않는 완고한 얼룩을 구성한다. 오늘날의 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 종종 이러한 얼룩을 제거하는 것과 관련하여 설정 요건을 충족시키지 못한다. 따라서, 식기세척 세제, 및 그 중 특히 이러한 얼룩을 신뢰할 만하게 제거하는 기계 식기세척 세제에 대한 필요성은 여전히 존재한다. 이는 특히 이러한 조성물의 사전투입형의 본질적으로 고체인 세제 변형물에 적용된다.

[0004] 유럽 특허 명세서 EP 1921147 B1은 세탁 세제 뿐만 아니라, 경질 표면, 예를 들어 식기의 기계 세정에도 사용될 수 있는 프로테아제를 개시한다. 이들 프로테아제는 다른 아미노산과 함께 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (Glu, E)을 가질 수 있는 것을 특징으로 한다. 상응하는 프로테아제가 공개 명세서 WO 2011/032988, WO 2011/141358, WO 2012/080201 및 WO 2012/080202에 상응하는 조성물의 세정-활성 성분으로서 개시되어 있지만, 이는 단지 액체 조성물, 특히 세탁 세제에 대한 것이다. 사전투입형의 본질적으로 고체인 식기세척 세제에서 상응하는 프로테아제의 용도는 선행 기술에서 분명하지 않다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은 커스터드 얼룩, 특히 눌러붙은 커스터드 얼룩에 대해 세정력이 개선된, 사전투입형의 본질적으로 고체인 식기세척 세제를 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명은 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산

글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 포함하는 프로테아제를 포함하는 사전투입형의 본질적으로 고체인 식기세척 세제를 제공한다.

- [0007] 놀랍게도, 이러한 프로테아제를 포함하는 이러한 유형의 식기세척 세제가 매우 우수한 세정력을 갖고, 따라서 완고한 얼룩, 특히 커스터드 얼룩에 대해, 및 이와 관련하여 눌러붙은 커스터드 얼룩에 대해 특정한 정도로 매우 우수한 세정력을 나타내는 것으로 확립되었다. 본 발명에 따른 조성물의 바람직한 실시양태는 저온 및/또는 짧은 세척 사이클에서도 이러한 유리한 세정력을 나타낸다. 본 발명의 문맥에서, 저온은 바람직하게는 10°C 내지 50°C, 바람직하게는 15°C 내지 45°C 및 특히 바람직하게는 20°C 내지 40°C이다. 짧은 세척 사이클은 바람직하게는 길어야 60분, 45분 또는 단지 길어야 30분 지속된다.
- [0008] 세정력은 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제가 존재하는 얼룩을 부분적으로 또는 완전히 제거하는 능력을 기재한다. 본 발명의 문맥에서, 프로테아제를 포함하는 식기세척 세제 및/또는 이러한 조성물에 의해 형성된 세정액 둘 다, 뿐만 아니라 프로테아제 그 자체는 특정한 세정력을 갖는다. 따라서, 효소의 세정력은 조성물의 세정력 또는 조성물에 의해 형성된 세정액의 세정력에 기여한다.
- [0009] 세정액은 경질 표면에 작용하여 그에 의해 경질 표면 상에 존재하는 얼룩과 접촉하게 되는 식기세척 세제를 포함하는 사용 용액을 의미하는 것으로 이해된다. 통상적으로 세정액은 세정 과정을 시작할 때 형성되고, 식기세척 세제는 예를 들어 식기세척기 내에서 또는 또 다른 적합한 용기 내에서 물로 희석된다.
- [0010] 사전투입형 식기세척 세제는 소비자가 세척 사이클 이전에 더 이상 투입하지 않아도 되도록 설계된 모든 제제 형태를 포함한다. 따라서 조성물은 소비자에게 바람직하게는 분할된 형태로, 특히 소비자가 세정 과정 전에 조성물의 한 부분만을 제공하도록 제공된다. 사전투입형 조성물은 따라서 조립식 투입 단위의 형태로 존재한다. 특히 바람직한 사전투입형 변형물은 정제이다. 추가의 특히 바람직한 사전투입형 변형물은 예를 들어 포장 단위 내에 제공되는 규정된 양의 분말이다. 예를 들어, 세척 사이클에 요구되는 분말의 양은 세척 과정 시작시에 용해된 후 식기세척 세제를 방출하는 수용성 필름으로 밀봉된다. 이러한 유형의 제제 변형물은 종종 파우치로 지칭된다.
- [0011] 식기세척 세제는 본질적으로 고체이다. 이는 식기세척 세제가 액체 분획을 포함할 수 있더라도 액체가 우세하지 않고, 전반적으로 비-액체 외양을 갖는다는 것을 의미한다. 통상적으로, 조성물은 50 중량% 미만의 액체 분획을 포함한다. 보다 바람직하게는, 조성물은 60 중량% 미만, 70 중량% 미만, 80 중량% 미만, 85 중량% 미만, 90 중량% 미만, 95 중량% 미만 및 특히 바람직하게는 99 중량% 미만의 액체 분획을 포함한다. 매우 특히 바람직하게는, 오직 고체 분획만을 포함한다. 이와 관련하여, 고체 분획은 임의의 고체 제제 형태, 예를 들어 분말, 과립, 압출물 또는 정제 또는 다른 성형체를 포함한다.
- [0012] 본 발명에 따른 세척 또는 세정 조성물 중에 존재하는 프로테아제는 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 포함한다. 보다 바람직하게는, 아미노산 서열은 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% 이상 및 매우 특히 바람직하게는 99% 동일하다. 서열 1은 바실루스 렌투스(Bacillus lentus) DSM 5483으로부터의 완성형 (성숙) 알칼리성 프로테아제의 서열이며, 이는 국제 특허 출원 WO 92/21760에 개시되어 있고 그의 개시내용은 본원에 분명하게 참고된다.
- [0013] 본 발명에 따른 매우 특히 바람직한 프로테아제는 위치 1-98 및 100 내지 269에서의 아미노산 서열이 서열 1과 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E)을 갖는 아미노산 서열을 갖는다. 이러한 유형의 프로테아제는 서열 2로 주어진다.
- [0014] 본 발명에 따른 매우 특히 바람직한 추가의 프로테아제는 위치 1-98 및 100 내지 269에서의 아미노산 서열이 서열 1과 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 갖는다. 이러한 유형의 프로테아제는 서열 3으로 주어진다.
- [0015] 핵산 또는 아미노산 서열의 동일성의 결정은 서열 비교에 의해 이루어진다. 이러한 비교는 뉴클레오티드 서열 또는 아미노산 서열에서 유사한 서열을 서로에 대해 할당함으로써 이루어진다. 이러한 서열 비교는 바람직하게는 관례적으로 사용되고 선행 기술에서 확립되어 있는 BLAST 알고리즘에 기초하여 이루어지고 (예를 들어, 문헌 [Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local alignment search tool." J. Mol. Biol. 215:403-410, 및 Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, pp.3389-3402] 참조), 원칙

적으로 핵산 또는 아미노산 서열에서 유사한 뉴클레오티드 또는 아미노산의 서열을 서로에 대해 할당함으로써 수행된다. 관련 위치의 관형 할당은 정렬로 지칭된다. 선행 기술의 이용가능한 추가의 알고리즘은 FASTA 알고리즘이다. 서열 비교 (정렬), 특히 다중 서열 비교는 통상적으로 컴퓨터 프로그램에 의해 생성된다. 예를 들어 클러스탈 시리즈 (예를 들어, 문헌 [Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500] 참조), T-커피(Coffee) (예를 들어, 문헌 [Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217] 참조) 또는 이들 프로그램 또는 알고리즘에 기초한 프로그램이 종종 사용된다. 본 발명의 목적상, 서열 비교 및 알고리즘은 바람직하게는 컴퓨터 프로그램 벡터 NTI(Vector NTI)® 스위트(Suite) 10.3 (인비트로젠 코퍼레이션(Invitrogen Corporation), 미국 캘리포니아주 칼스배드, 패러데이 에비뉴 1600)에 의해 사전 정의된 표준 (디폴트) 파라미터를 사용하여 생성된다.

[0016] 이러한 비교는 비교되는 서열들의 서로에 대한 유사성을 밝혀낸다. 이는 통상적으로 퍼센트 동일성, 즉 정렬시 동일한 위치 또는 서로 상응하는 위치에서의 동일한 뉴클레오티드 또는 아미노산 라디칼의 분획으로 주어진다. 상동성의 보다 광범위하게 해석되는 용어는 아미노산 서열에 대한 보존적 아미노산 대체, 즉 유사한 특성을 갖는 아미노산 대체를 고려한 것을 포함하며, 이들은 단백질 내에서 거의 유사한 활성 또는 기능을 수행하기 때문이다. 따라서, 비교되는 서열의 유사성은 퍼센트 상동성 또는 퍼센트 유사성으로 주어질 수도 있다. 동일성 및/또는 상동성 데이터는 전체 폴리펩티드 또는 유전자에 의해 또는 단지 개별적인 영역을 통해 영향을 받을 수 있다. 따라서 상이한 핵산 또는 아미노산 서열의 상동체 및 동일한 영역은 서열에서의 합치에 의해 규정된다. 이들은 종종 동일하거나 유사한 기능을 갖는다. 이는 소형일 수 있거나, 단지 소수의 뉴클레오티드 또는 아미노산만을 포함할 수 있다. 종종, 이러한 소형 영역은 단백질의 전반적인 활성에 대해 필수적인 기능을 수행한다. 따라서, 서열 일치율 단지 개별적인, 아마도 소형의 영역에 대해서만 관련시키는 것이 유용할 수 있다. 그러나 달리 언급되지 않는 한, 본원에서의 동일성 및 상동성 데이터는 각 경우에 언급된 핵산 또는 아미노산 서열의 전체 길이에 대해 지칭한다.

[0017] 본 발명의 이러한 대상의 추가 실시양태에서, 세척 또는 세정 조성물은 프로테아제가 상기 언급된 바와 같은 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 동일하고 단일 또는 다중 보존적 아미노산 치환에 의해 서열 1에 따른 프로테아제로부터 수득되거나 수득될 수 있는 아미노산 서열을 포함하고, 프로테아제가 위치 99에서 상기 기재된 바와 같은 이러한 위치에 대해 의도되는 아미노산 중 하나를 여전히 갖는 것을 특징으로 한다. 용어 "보존적 아미노산 치환"은 아미노산 라디칼이 상이한 아미노산 라디칼로 교환(치환)되고, 이러한 교환이 교환된 아미노산의 위치에서 극성 또는 전하의 변화를 야기하지 않는 것, 예를 들어 비극성 아미노산 라디칼의 상이한 비극성 아미노산 라디칼에 의한 교환을 의미한다. 본 발명의 문맥에서, 보존적 아미노산 치환은 예를 들어 G=A=S, I=V=L=M, D=E, N=Q, K=R, Y=F, S=T, G=A=I=V=L=M=Y=F=W=P=S=T를 포함한다.

[0018] 본 발명에 따른 식기세척 세제는 프로테아제의 총 단백질 함량 기준으로 프로테아제를 보다 바람직하게는 1 x 10⁻⁸-10 중량%, 0.00001-2 중량%, 0.001-1 중량%, 0.007 내지 0.8 중량%, 0.025 내지 0.5 중량% 및 특히 바람직하게는 0.04 내지 0.38 중량%의 양으로 포함한다. 단백질 농도는 공지된 방법, 예를 들어 BCA 방법 (비신코닌산; 2,2'-비퀴놀릴-4,4'-디카르복실산) 또는 뷰렛 방법 (A. G. Gornall, C. S. Bardawill and M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), pp. 751-766)의 도움으로 결정될 수 있다.

[0019] 프로테아제는 또한 그것이 조기에 불활성화되는 것을 보호하기 위해, 담체에 흡수되고/거나 코팅 물질 내에 포매될 수 있다. 이어서 세정액 중에서, 즉 적용 조건 하에서, 효소가 방출되어 그의 촉매 효과를 전개할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 식기세척 세제의 추가 실시양태는 표백 활성화제를 추가로 포함한다. 물질은 바람직하게는 표백-촉진 전이 금속 염 또는 전이 금속 착물, 예컨대 예를 들어 Mn-, Fe-, Co-, Ru- 또는 Mo-살렌 착물 또는 -카르보닐 착물이다. N-함유 트리포드 리간드와의 Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V 및 Cu 착물 및 또한 Co-, Fe-, Cu- 및 Ru-암민 착물이 표백 촉매로서 또한 사용될 수 있다.

[0021] 공여자 관능 N, NR, PR, O 및/또는 S를 갖는 하나 이상의 마크로시클릭 리간드(들)를 바람직하게 포함하는 산화상태 II, III, IV 또는 IV의 망가니즈 착물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 질소 공여자 관능을 갖는 리간드를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 거대분자 리간드로서 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me-TACN), 1,4,7-트리아자시클로노난 (TACN), 1,5,9-트리메틸-1,5,9-트리아자시클로도데칸 (Me-TACD), 2-메틸-1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me/Me-TACN) 및/또는 2-메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me/TACN)을 포함하는, 본 발명에 따른 조성물 중에서 표백 촉매(들)를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 적합

한 망가니즈 착물은 예를 들어 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ 및 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ 이다.

[0022] 표백-촉진 전이 금속 염, 및 바람직하게는 망가니즈와 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me-TACN) 또는 1,2,4,7-테트라메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me/Me-TACN)과의 착물의 균으로부터의 전이 금속 착물의 균으로부터 선택된 표백 촉매를 포함하는 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 특히 세정 결과가 상기 언급된 표백 촉매에 의해 유의하게 개선될 수 있기 때문에 본 발명에 따라 바람직하다.

[0023] 상기 언급된 표백-촉진 전이 금속 착물, 특히 중심 원자가 Mn 및 Co인 것은 표백-촉매-함유 조성물의 총 중량을 기준으로 각각의 경우에 바람직하게는 5 중량% 이하, 특히 0.0025 중량% 내지 1 중량% 및 특히 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.30 중량%의 양으로 사용된다. 그러나 특정 경우에는, 더 많은 표백 촉매가 또한 사용될 수 있다.

[0024] 이러한 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 식기세척 세제는 과산화수소 공급원을 추가로 포함한다. 이들은 수중에서 H₂O₂를 생성하거나 또는 생성할 수 있는 화합물이다. 과산화수소 공급원은 바람직하게는 표백제이며, 산소 표백제가 본 발명에 따라 바람직하다.

[0025] 표백제로서 작용하는 수중에서 H₂O₂를 생성하는 화합물 중에서, 과탄산나트륨, 과붕산나트륨 4수화물 및 과붕산나트륨 1수화물이 특히 중요하다. 사용될 수 있는 추가의 표백제는 예를 들어 퍼옥시피로포스페이트, 시트레이트 과수화물, 및 H₂O₂-생산 과산 염 또는 과산, 예컨대 퍼벤조에이트, 퍼옥소프탈레이트, 디퍼아젤라산, 프탈로이미노과산 또는 디퍼도데칸디오산이다.

[0026] 또한, 유기 표백제 균으로부터의 표백제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 전형적인 유기 표백제는 디아실 퍼옥시드, 예컨대 예를 들어 디벤조일 퍼옥시드이다. 추가의 전형적인 유기 표백제는 퍼옥시산이며, 구체적으로 그 예는 알킬퍼옥시산 및 아릴퍼옥시산이다.

[0027] 바람직하게는, 과산화수소 공급원은 식기세척 세제의 총 중량을 기준으로 각각의 경우에 본 발명에 따른 식기세척 세제 중에 2-30 중량% 및 보다 바람직하게는 4-25 중량%, 5-20 중량% 및 특히 바람직하게는 6-15 중량%의 양으로 존재한다. 바람직한 식기세척 세제는 또한 식기세척 세제가 식기세척 세제의 총 중량을 기준으로 각각의 경우에 2 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 18 중량% 및 특히 4 내지 15 중량%의 과탄산나트륨을 포함하는 것이다.

[0028] 따라서 본 발명에 따른 식기세척 세제의 특히 바람직한 실시양태는 표백 촉매가 표백-촉진 전이 금속 염, 및 바람직하게는 망가니즈와 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me-TACN) 또는 1,2,4,7-테트라메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me/Me-TACN)과의 착물의 균으로부터의 전이 금속 착물의 균으로부터 선택되고, 과산화수소 공급원이 과탄산나트륨, 과붕산나트륨 4수화물 또는 과붕산나트륨 1수화물 또는 그의 조합인 것이다. 매우 특히 바람직하게는, 표백 촉매는 망가니즈와 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me-TACN)과의 착물, 특히 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, 또는 1,2,4,7-테트라메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 (Me/Me-TACN) 또는 그의 혼합물이고, 과산화수소 공급원은 과탄산나트륨이다. 명시된 조합 중, 표백 촉매 및 과산화수소 공급원은 바람직하게는 각각의 경우에 상기 명시된 양으로 존재한다.

[0029] 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는, 예를 들어 60°C 이하의 온도에서 세정할 경우에 개선된 표백 효과를 달성하기 위해, 표백 활성화제를 또한 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 표백 활성화제는 과가수분해 조건 하에서 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자, 특히 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 퍼옥소카르복실산, 및/또는 임의로 치환된 퍼벤조산을 생성하는 화합물이다. 언급된 개수의 탄소 원자의 0- 및/또는 N-아실 기 및/또는 임의로 치환된 벤조일 기를 보유하는 물질이 적합하다. 폴리아실화 알킬렌 디아민이 바람직하며, 테트라아세틸에틸렌디아민 (TAED)이 특히 적합한 것으로 입증되었다.

[0030] 이들 표백 활성화제, 특히 TAED는 표백-활성화제-함유 조성물의 총 중량을 기준으로 각각의 경우에 바람직하게는 0.1-10 중량%, 특히 0.1-8 중량%, 특별히 2-8 중량% 및 특히 바람직하게는 2-6 중량%의 양으로 사용된다.

- [0031] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 식기세척 세제는 기계 식기세척 세제이다. 본원에 따르면, 기계 식기세척 세제는 기계 식기세척 과정에서 오염된 식기를 세정하는데 사용될 수 있는 조성물을 지칭하는데 사용되는 용어이다. 따라서, 본 발명에 따른 기계 식기세척 세제는 예를 들어 항상 기계 식기세척 세제와 조합되어 사용되고 그 자체로 세정 작용을 전개하지 못하는 기계 린스 보조제와는 다르다.
- [0032] 기계-세척된 식기는 종종 손으로 세척된 식기보다 요구사항이 더 높다. 예를 들어, 기계 세정 후, 식기는 음식 잔류물이 없어야 할 뿐만 아니라, 예를 들어 물의 경도나 또는 습윤제의 부족으로 인해 건조된 물방울로부터 유래된 다른 무기 염에 기초한 어떠한 백색빛 흔적도 없어야 한다. 오늘날의 기계 식기세척 세제는 세정 및/또는 관리 및/또는 연수화 및/또는 린스-보조 활성 성분의 통합을 통해 이러한 요구사항을 충족시키고, 이는 예를 들어 소비자에게 "2in1"- 또는 "3in1"-식기세척 세제로서 공지되어 있다. 세정 및 린스 보조 성공을 위해 필수적인 구성성분으로서, 기계 식기세척 세제는 빌더를 포함한다. 이들 빌더는 일차적으로 세정액의 알칼리도를 증가시키고, 알칼리도의 증가에 따라 지방 및 오일을 유화 및 비누화하고, 이차적으로 수성액 중에 존재하는 칼슘 이온의 착물화의 결과로서 세정액의 물 경도를 감소시킨다.
- [0033] 본 발명의 추가 실시양태에서, 식기세척 세제는 쏟아부을 수 있는 분말로서 또는 성형체로서, 특히 정제로서 존재한다.
- [0034] 쏟아부을 수 있는 분말은 바람직하게는 300 g/l 내지 1200 g/l, 특히 500 g/l 내지 900 g/l 또는 600 g/l 내지 850 g/l의 벌크 밀도를 갖는다.
- [0035] 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 바람직하게는 성형체, 특히 콤팩트, 주로 정제의 형태이다. 그러나 성형체는 예를 들어 백 또는 캐스트 금형 내에 존재하는 과립일 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 조성물은 단일-상 또는 다중상 제품으로서 제제화될 수 있다. 특히 1, 2, 3 또는 4개의 상을 갖는 기계 식기세척 세제가 바람직하다. 2개 이상의 상을 갖는 조립식 투입 단위의 형태인 기계 식기세척 세제가 특히 바람직하다. 특히 2- 또는 다중상 정제, 예를 들어 2-층 정제, 특히 2-층 정제에 오목한 자국이 있고 오목한 자국 내에 성형체가 위치한 것이 특히 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따른 기계 식기세척 세제는 바람직하게는 투입 단위로서 사전제제화된다. 이들 투입 단위는 바람직하게는 1회 세정 사이클을 위해 필요한 세척- 또는 세정-활성 물질의 양을 포함한다. 바람직한 투입 단위는 12 내지 30 g, 바람직하게는 14 내지 26 g 및 특히 15 내지 22 g의 중량을 갖는다.
- [0038] 상기 언급된 투입 단위의 부피 및 그의 3-차원 형상은 식기세척기의 투입 챔버를 통해 사전제제화된 단위의 투입가능성이 보장되도록 특히 바람직하게 선택된다. 따라서 투입 단위의 부피는 바람직하게는 10 내지 35 ml, 바람직하게는 12 내지 30 ml 및 특히 15 내지 25 ml이다.
- [0039] 본 발명에 따른 기계 식기세척 세제, 특히 사전-제조된 투입 형태는 한 바람직한 실시양태에서 수용성 코팅을 갖는다.
- [0040] 본 발명에 따른 고체 조성물의 제조는 어렵지 않고 공지된 방식으로, 예를 들어 분무-건조 또는 과립화에 의해 이루어질 수 있으며, 효소 및 가능한 다른 열 감수성 성분, 예컨대 예를 들어 표백제는 임의로 추후에 개별적으로 첨가될 수 있다. 증가된 벌크 밀도, 특히 650 g/l 내지 950 g/l 범위의 벌크 밀도를 갖는 본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위해, 압출 단계를 갖는 과정이 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 따른 성형체, 특히 세정 조성물 정제의 제조는 바람직하게는 통상의 기술자에게 공지된 방식으로 미립자 출발 물질을 압축하는 것에 의해 수행된다. 정제를 제조하기 위해, 프리믹스를 2개의 펀치 사이의 소위 다이 내에서 콤팩트화하여 고체 콤팩트를 생성한다. 이하에서 간단히 정제화로도 지칭되는 이러한 작업은 4개의 섹션으로 나뉜다: 투입, 콤팩트화 (탄성 변형), 소성 변형 및 배출. 정제화는 바람직하게는 소위 회전 프레스 상에서 수행된다.
- [0042] 회전 프레스에 의한 정제화의 경우에, 정제의 가능한 중량 변화가 가장 낮은 정제화를 수행하는데 유리한 것으로 입증되었다. 이러한 방식으로, 정제의 경도 변화를 감소시키는 것이 또한 가능하다. 중량 변동은 다음과 같은 방식으로 최소화할 수 있다:
- [0043] - 낮은 두께 허용오차를 갖는 플라스틱 인레이의 사용
- [0044] - 로터의 낮은 회전 속도

- [0045] - 대형 충전 슈
- [0046] - 충전 슈 날개의 회전 속도와 로터의 회전 속도의 매칭
- [0047] - 일정한 분말 높이를 갖는 충전 슈
- [0048] - 충전 슈와 분말 저장소의 분리.
- [0049] 정제화를 위한 성분은 공통 미립자 프리믹스의 형태로 동시에, 또는 개별적인 분리된 분말 또는 과립의 형태로 상이한 시점에 또는 동시에 다리로 도입될 수 있고, 사전제조된 미립자 프리믹스의 투입이 바람직하다.
- [0050] 놀랍게도, 성형체의 제조에 사용되는 과립은 특히 용이하게 압축될 수 있음을 발견하였다. 따라서, 바람직하게는 40 내지 65 kN, 특히 바람직하게는 48 내지 60 kN의 압축력을 사용하는 것은 150 내지 250 N의 범위, 특히 200 내지 230 N의 범위의 경도를 갖는 콤팩트를 수득가능하게 하며, 이는 또한 특히 우수한 쏟아부을 수 있는 특성을 갖는다. 따라서 과립은 상대적으로 낮은 압축력을 사용하여 바람직하게 압축되어 상대적으로 높은 경도를 갖는 콤팩트를 제공할 수 있으며, 이는 또한 바람직하게는 매우 우수한 쏟아부을 수 있는 특성을 갖는다. 따라서, 통상적인 콤팩트를 제조하는 경우보다 상대적으로 낮은 경도의 콤팩트를 제조하기 위해서는 바람직하게는 보다 낮은 압축력을 적용해야 하므로 반대로 유리하다.
- [0051] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물, 특히 성형체는 폴리비닐피롤리돈 입자를 포함한다. 이들 입자는 특히 성형체의 봉해를 용이하게 하고, 이러한 측면에서 봉해 보조제 또는 정제 봉해제로서 작용한다. 본 발명에 따르면, 100 내지 150 μm 의 평균 입자 직경, 특히 110 내지 130 μm 의 평균 입자 직경을 갖는 폴리비닐피롤리돈 입자를 사용하는 것이 특히 유리한 것으로 입증되었다.
- [0052] 본 발명의 문맥에서, 용어 "평균 입자 직경" 또는 "평균 직경"은 부피-평균 D_{50} 입자 직경을 의미하는 것으로서 이해되고, 이는 통상의 방법에 의해 결정될 수 있다. 부피-평균 D_{50} 입자 직경은 입자 크기 분포에서 입자의 50 부피%가 보다 작은 직경을 갖고, 입자의 50 부피%가 보다 큰 직경을 갖는 지점이다. 평균 입자 직경은 특히, 예를 들어 0.01 내지 1 중량%의 입자를 포함하는 희석 현탁액에 대해서 통상적으로 수행되는 동적 광 산란의 도움으로 결정될 수 있다.
- [0053] 특히 바람직하게는, PVP 입자는 평균 입자 직경이 100 내지 150 μm , 특히 110 내지 130 μm 일 뿐만 아니라, 또한 사용된 입자의 입자 크기가 전반적으로 언급된 간격 내에 바람직하게 존재한다. 이는 스크리닝 방법에 의해 수득되는, 언급된 입자 크기를 갖는 입자 크기 분획을 사용하는 것에 의해 보장된다.
- [0054] PVP 입자는 본 발명에 따른 조성물, 특히 성형체 내에, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 양으로, 특히 0.2 내지 3 중량%의 양으로, 특별히 0.3 내지 1.8 중량%의 양으로 존재한다.
- [0055] 봉해제의 효과는 물의 유입시 그의 부피를 증가시키는 것으로 일반적으로 이루어지며, 여기서 한편으로는 고유의 부피가 증가되는 것이지만 (팽윤), 한편으로는 기체의 방출이 정제가 보다 작은 입자로 붕괴되게 하는 압력을 또한 생성할 수 있다. PVP 입자에 더하여 또는 그에 대안적으로, 추가의 봉해제가 본 발명에 따른 조성물, 특히 성형체 내에 존재할 수 있고, 예를 들어 카르보네이트/시트르산계 또는 다른 유기 산과 조합된 카르보네이트, 합성 중합체 또는 천연 중합체 또는 변형된 천연 물질, 예컨대 셀룰로스 및 전분 및 그의 유도체, 뿐만 아니라 알기네이트 또는 카세인 유도체가 존재할 수 있다. 또한, 기체-발생 발포성 시스템이 또한 추가의 봉해제로서 사용될 수 있다. 바람직한 발포성 시스템은 기체 형성과 함께 반응하는 2종 이상의 구성성분, 예를 들어 알칼리 금속 탄산염 및/또는 히드로젠카르보네이트, 및 또한 수용액 중에서 알칼리 금속 염으로부터 이산화탄소를 방출하는데 적합한 산성화제로 이루어진다. 수용액 중에서 알칼리 금속 염으로부터 이산화탄소를 방출하는 산성화제는 예를 들어 시트르산이다.
- [0056] 추가의 봉해 보조제는, 사용되는 경우에, 봉해-보조제-함유 조성물의 총 중량을 기준으로 각각의 경우에 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량% 및 특히 0.5 내지 2 중량%의 양으로 바람직하게 사용된다.
- [0057] 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물의 제시 형태는 또한 복수의 상으로 이루어질 수 있고, 또한 콤팩트화된 또는 비-콤팩트화된 형태로 존재할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 용기, 바람직하게는 공기-밀폐 용기 내에 또한 포장될 수 있고, 여기에서 사용 직전 또는 세정 과정 동안 방출된다.
- [0058] 본 발명의 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 식기세척 세제는 빌디, 계면활성제, 음이온성 중합체 및 또한 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가의 성분을 추가로 포함한다. 본 발명의 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 식기세척 세제는 포스페이트-무함유이다. 본 발명에 따른 포스페이트-무함유 식기세척

세제가 환경적 측면에서 특히 유리하다.

- [0059] 바람직하게는, 조성물의 성분은 서로 매칭된다. 세정력 및/또는 세정 린스 성능 및/또는 막화 억제와 관련하여 상승작용하는 것이 바람직하다. 10℃ 내지 60℃의 온도 범위, 특히 10℃ 내지 70℃, 10℃ 내지 60℃, 10℃ 내지 50℃, 15℃ 내지 50℃, 20℃ 내지 45℃ 및 20℃ 내지 40℃의 온도 범위에서 상승작용이 존재하는 것이 특히 바람직하다.
- [0060] 바람직한 빌더 군은 특히 시트레이트 및 카르보네이트 및 유기 공빌더를 포함한다. 명칭 "시트레이트"는 여기서 마찬가지로 시트르산 뿐만 아니라 그의 염, 특히 그의 알칼리 금속 염을 포함한다. 특히 바람직한 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 시트르산 및 시트레이트, 바람직하게는 시트르산나트륨을 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량% 및 특히 15 내지 40 중량%의 양으로 포함한다.
- [0061] 카르보네이트(들) 및/또는 히드록시카르보네이트(들), 바람직하게는 알칼리 금속 탄산염(들), 특히 바람직하게는 탄산나트륨을 식기세척 세제의 중량을 기준으로 각각의 경우에 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량% 및 특히 15 내지 30 중량%의 양으로 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0062] 언급하고자 하는 유기 공빌더는 특히 폴리카르복실레이트/폴리카르복실산 및 포스포네이트이다. 이들 물질 부류는 하기 기재된다.
- [0063] 사용될 수 있는 유기 빌더 물질은 예를 들어 유리 산 및/또는 그의 나트륨 염 형태로 사용될 수 있는 폴리카르복실산이며, 여기서 폴리카르복실산은 1개 초과 의 산 관능기를 보유하는 카르복실산을 의미하는 것으로 이해된다. 예로서, 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 말산, 타르타르산, 말레산, 푸마르산, 당산, 아미노카르복실산, 니트릴로트리아세트산 (NTA) 및 그의 혼합물이 있다. 그의 빌더 효과 이외에도, 유리 산은 또한 전형적으로 산성화 성분의 특성을 가지며, 따라서 또한 본 발명에 따른 조성물의 보다 낮고 보다 온화한 pH를 확립하는 작용을 한다. 특히, 이와 관련하여, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 글루콘산 및 그의 임의의 목적하는 혼합물이 언급된다.
- [0064] 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산 이외에도, 착물-형성 포스포네이트는 일련의 상이한 화합물, 예컨대 예를 들어 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산) (DTPMP)을 포함한다. 본원에서, 특히 히드록시알칸- 또는 아미노알칸포스포네이트가 바람직하다. 히드록시알칸포스포네이트 중에서, 1-히드록시에탄-1,1-디포스포네이트 (HEDP)가 공빌더로서 특히 중요하다. 이는 나트륨 염으로서 바람직하게 사용되며, 여기서 이나트륨 염은 중성 반응을 제공하고, 사나트륨 염은 알칼리 반응 (pH 9)을 제공한다. 적합한 아미노알칸포스포네이트는 바람직하게는 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포네이트 (EDTMP), 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포네이트 (DTPMP), 및 그의 보다 고급의 동족체이다. 이는 바람직하게는 중성 반응 나트륨 염의 형태로, 예를 들어 EDTMP의 육나트륨 염으로서 또는 DTPMP의 칠- 및 팔-나트륨 염으로서 사용된다. 여기서 바람직하게 사용되는 포스포네이트 부류로부터의 빌더는 HEDP이다. 또한, 아미노알칸포스포네이트는 명백한 중금속 결합 능력을 갖는다. 따라서, 특히 조성물이 또한 표백제를 포함하는 경우에, 아미노알칸포스포네이트, 특히 DTPMP, 또는 상기 포스포네이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0065] 본원의 범위 내에서 바람직한 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 하기 군으로부터의 1종 이상의 포스포네이트(들)를 포함한다:
- [0066] a) 아미노트리메틸렌포스포산 (ATMP) 및/또는 그의 염;
- [0067] b) 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스포산) (EDTMP) 및/또는 그의 염;
- [0068] c) 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산) (DTPMP) 및/또는 그의 염;
- [0069] d) 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산 (HEDP) 및/또는 그의 염;
- [0070] e) 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복실산 (PBTC) 및/또는 그의 염;
- [0071] f) 헥사메틸렌디아민테트라(메틸렌포스포산) (HDTMP) 및/또는 그의 염;
- [0072] g) 니트릴로트리(메틸렌포스포산) (NTMP) 및/또는 그의 염.
- [0073] 포스포네이트로서 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산 (HEDP) 또는 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산) (DTPMP)을 포함하는 기계 식기세척 세제가 특히 바람직하다.
- [0074] 또한, 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 2종 이상의 상이한 포스포네이트를 포함할 수

있다.

[0075] 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제의 총 중량 중 포스포네이트의 중량 분획은 바람직하게는 1 내지 8 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 6 중량% 및 특히 1.5 내지 4 중량%이다.

[0076] 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 1종 이상의 계면활성제를 포함할 수 있으며, 특히 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 그의 혼합물이 적합하다.

[0077] 음이온성 계면활성제 중에서, 1개 이상의 술페이트 또는 술포네이트 기를 갖는 것이 바람직하다. 1개 이상의 술페이트 또는 술포네이트 기를 갖는 음이온성 계면활성제는 바람직하게는 지방 알콜 술페이트, 알칸술포네이트 및 알킬벤젠 술포네이트로부터 선택된다. C₁₂-C₁₈-지방 알콜 술페이트 (FAS), 예를 들어 술포폰(Sulfofon) K 35 (코그니스(Cognis), 독일), 2급 C₁₃-C₁₇-알칸술포네이트 (SAS), 예를 들어 호스타푸르(Hostapur) SAS 93 (클라리언트(Clariant), 독일), 뿐만 아니라 선형 C₈-C₁₈-알킬벤젠술포네이트, 특히 도데실벤젠술포네이트 (LAS)가 여기서 바람직하다.

[0078] 본 발명에 따르면, 용어 "술페이트" 및 "술포네이트"는 염 형태로 존재하는 해당 음이온성 화합물 뿐만 아니라, 유리 산, 즉 상응하는 알킬황산 또는 알킬술포산을 포함한다.

[0079] 바람직하게는, 본 발명에 따른 식기세척 세제 중의 1개 이상의 술페이트 또는 술포네이트 기를 갖는 음이온성 계면활성제는 0.1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 2.5 내지 10 중량%의 양으로 존재한다.

[0080] 사용될 수 있는 비이온성 계면활성제는 통상의 기술자에게 공지되어 있는 모든 비이온성 계면활성제이다. 적합한 비이온성 계면활성제는 예를 들어 화학식 R₀(G)_x의 알킬 글리코시드이며, 여기서 R은 8 내지 22개, 바람직하게는 12 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1급 직쇄 또는 메틸-분지형, 특히 2-메틸-분지형 지방족 라디칼이고, G는 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 글리코스 단위, 바람직하게는 글루코스를 의미하는 기호이다. 모노글리코시드 및 올리고글리코시드의 분포를 나타내는 올리고머화도 x는 1 내지 10의 임의의 목적하는 수이며; 바람직하게는 x는 1.2 내지 1.4이다.

[0081] 비이온성 계면활성제 단독으로서 사용되거나 다른 비이온성 계면활성제와 조합되어 사용되는, 바람직하게 사용되는 비이온성 계면활성제의 추가의 부류는 알킬 쇠 내에 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화 또는 에톡실화 및 프로폭실화된 지방산 알킬 에스테르이다.

[0082] 아민 옥시드 유형의 비이온성 계면활성제, 예를 들어 N-코코알킬-N,N-디메틸아민 옥시드 및 N-탈로우-알킬-N,N-디히드록시에틸아민 옥시드, 및 지방산 알칸올아미드 유형의 비이온성 계면활성제가 또한 적합할 수 있다. 이들 비이온성 계면활성제의 양은 바람직하게는 에톡실화 지방 알콜의 양 이하, 특히 그의 절반 이하이다.

[0083] 추가의 적합한 계면활성제는 하기 화학식의 폴리히드록시 지방산 아마이드이며,



[0085] 상기 식에서 R은 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아실 라디칼이고, R¹은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 히드록시알킬 라디칼이고, [Z]는 3 내지 10개의 탄소 원자 및 3 내지 10개의 히드록실 기를 갖는 선형 또는 분지형 폴리히드록시알킬 라디칼이다. 폴리히드록시 지방산 아마이드는 통상적으로 암모니아, 알킬아민 또는 알칸올아민에 의한 환원당의 환원성 아미노화, 및 지방산, 지방산 알킬 에스테르 또는 지방산 클로라이드에 의한 후속 아실화에 의해 수득될 수 있는 공지된 물질이다.

[0086] 폴리히드록시 지방산 아마이드의 균은 하기 화학식의 화합물을 또한 포함하며,



[0088] 상기 식에서 R은 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐 라디칼이고, R¹은 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼이고, R²는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼 또는 옥시-알킬 라디칼이며, 여기서 C₁₋₄-

알킬 또는 페닐 라디칼이 바람직하고, [Z]는 알킬쇄가 2개 이상의 히드록실기로 치환된 선형 폴리히드록시알킬 라디칼, 또는 이러한 라디칼의 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화 또는 프로폭실화 유도체이다.

[0089] [Z]는 바람직하게는 환원 당, 예를 들어 글루코스, 프룩토스, 말토스, 락토스, 갈락토스, 만노스 또는 크실로스의 환원성 아미노화에 의해 취득된다. N-알콕시- 또는 N-아릴옥시-치환된 화합물은 촉매로서 알콕시드의 존재 하에 지방산 메틸 에스테르와의 반응에 의해 목적하는 폴리히드록시 지방산 아마이드로 전환될 수 있다.

[0090] 약한 거품형성 비이온성 계면활성제는 바람직한 계면활성제로서 사용된다. 특히 바람직하게는, 세척 또는 세정 조성물, 특히 식기 세척용 및 이들 중에서 바람직하게는 식기의 기계 세척용 세정 조성물은 알콕실화 알코올의 군으로부터의 비이온성 계면활성제를 포함한다. 사용되는 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 알콕실화, 유리하게는 에톡실화된, 특히 바람직하게는 8 내지 18개의 탄소 원자 및 알코올의 몰당 평균 1 내지 12 mol의 에틸렌 옥사이드 (EO)를 갖는 1급 알코올이며, 여기서 알코올 라디칼은 선형 또는 바람직하게는 2-메틸-분지형일 수 있고/거나, 옥사 알코올 라디칼에 통상적으로 존재하는 바와 같은 선형 및 메틸-분지형 라디칼의 혼합물을 함유할 수 있다. 그러나 특히, 12 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 천연 기원의 알코올, 예를 들어 코코넛, 팜, 탈로우 지방 또는 올리브 알코올로부터의 선형 라디칼, 및 알코올의 몰당 평균 2 내지 8 mol의 EO를 갖는 알코올 에톡실레이트가 바람직하다. 바람직한 에톡실화 알코올은 예를 들어 3 EO 또는 4 EO를 갖는 C₁₂₋₁₄-알코올, 7 EO를 갖는 C₉₋₁₁-알코올, 3 EO, 5 EO, 7 EO 또는 8 EO를 갖는 C₁₃₋₁₅-알코올, 3 EO, 5 EO 또는 7 EO를 갖는 C₁₂₋₁₈-알코올 및 그의 혼합물, 예컨대 3 EO를 갖는 C₁₂₋₁₄-알코올 및 5 EO를 갖는 C₁₂₋₁₈-알코올의 혼합물을 포함한다. 언급된 에톡실화도는 특정 생성물에 대한 정수 또는 분수에 상응할 수 있는 통계적인 평균 값이다. 바람직한 알코올 에톡실레이트는 좁은 동족체 분포 (좁은 범위의 에톡실레이트, NRE)를 갖는다. 이들 비이온성 계면활성제에 더하여, 12 EO를 초과하는 지방 알코올을 사용하는 것이 또한 가능하다. 그의 예는 14 EO, 25 EO, 30 EO 또는 40 EO를 갖는 탈로우 지방 알코올이다.

[0091] 따라서 C₆₋₂₀-모노히드록시알칸올 또는 C₆₋₂₀-알킬페놀 또는 C₁₆₋₂₀-지방 알코올, 및 알코올의 몰당 12 mol 초과, 바람직하게는 15 mol 초과 및 특히 20 mol 초과,의 에틸렌 옥사이드로부터 취득되는 에톡실화 비이온성 계면활성제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 비이온성 계면활성제는 16 내지 20개의 탄소 원자 (C₁₆₋₂₀-알코올), 바람직하게는 C₁₈-알코올, 및 12 mol 이상, 바람직하게는 15 mol 이상 및 특히 20 mol 이상의 에틸렌 옥사이드를 갖는 직쇄 지방 알코올로부터 취득된다. 이들 중, 소위 "좁은 범위의 에톡실레이트"가 바람직하다.

[0092] 또한, 20 내지 30 EO를 갖는 1종 이상의 탈로우 지방 알코올을 포함하는 계면활성제를 실리콘 탈포제와 조합하여 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0093] 실온 초과,의 융점을 갖는 비이온성 계면활성제가 특히 바람직하다. 20°C 초과, 바람직하게는 25°C 초과, 특히 바람직하게는 25 내지 60°C 및 특히 26.6 내지 43.3°C의 융점을 갖는 비이온성 계면활성제(들)가 특히 바람직하다.

[0094] 언급된 온도 범위의 융점 또는 연화점을 갖는 적합한 비이온성 계면활성제는 예를 들어 실온에서 고체 또는 고도로 점성일 수 있는 약한 거품형성 비이온성 계면활성제이다. 실온에서 고도로 점성인 비이온성 계면활성제가 사용될 경우에, 이는 20 Pa·s 초과, 바람직하게는 35 Pa·s 초과 및 특히 40 Pa·s 초과,의 점도를 갖는 것이 바람직하다. 실온에서 왁스-유사 점도를 갖는 비이온성 계면활성제가 또한 바람직하다.

[0095] 알콕실화 알코올의 군으로부터의, 특히 바람직하게는 혼합된 알콕실화 알코올의 군으로부터의 및 특히 EO-AO-EO 비이온성 계면활성제의 군으로부터의 비이온성 계면활성제가 마찬가지로 특히 바람직하게 사용된다.

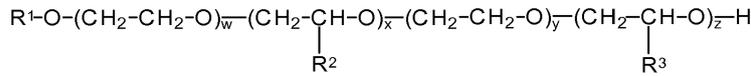
[0096] 실온에서 고체인 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 분자 내에 프로필렌 옥사이드 단위를 갖는다. 바람직하게는, 이러한 PO 단위는 비이온성 계면활성제의 총 물 질량의 25 중량% 이하, 특히 바람직하게는 20 중량% 이하 및 특히 15 중량% 이하를 구성한다. 특히 바람직한 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 단위를 추가로 갖는 에톡실화 모노히드록시알칸올 또는 알킬페놀이다. 이러한 비이온성 계면활성제 분자의 알코올 또는 알킬페놀 모이어티는 여기서 이러한 비이온성 계면활성제의 총 물 질량의 바람직하게는 30 중량% 초과, 특히 바람직하게는 50 중량% 초과 및 특히 70 중량% 초과를 구성한다. 바람직한 조성물은 이들이 에톡실화 및 프로폭실화 비이온성 계면활성제를 포함하며, 여기서 분자 내 프로필렌 옥사이드 단위가 비이온성 계면활성제의 총 물 질량의 25 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 특히 15 중량% 이하를 구성하는 것을 특징으로 한다.

[0097] 바람직하게 사용되는 계면활성제는 알콕실화 비이온성 계면활성제의 군, 특히 에톡실화 1급 알코올, 및 이들 계면

활성제와 더 복잡한 구조를 갖는 계면활성제, 예컨대 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 ((PO/EO/PO) 계면활성제)의 혼합물로부터 유래된다. 이러한 (PO/EO/PO) 비이온성 계면활성제는 또한 우수한 거품 제어를 특징으로 한다.

[0098] 특히 바람직하게 사용되는 실은 초과와 융점을 갖는 추가의 비이온성 계면활성제는 17 mol의 에틸렌 옥시드 및 44 mol의 프로필렌 옥시드를 갖는 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌의 역 블록 공중합체를 75 중량%, 및 트리메틸올프로판으로 개시되고 트리메틸올프로판의 몰당 24 mol의 에틸렌 옥시드 및 99 mol의 프로필렌 옥시드를 포함하는 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌의 블록 공중합체를 25 중량% 포함하는 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 중합체 블렌드를 40 내지 70% 포함한다.

[0099] 본 발명의 문맥에서, 특히 바람직한 비이온성 계면활성제는 교호 에틸렌 옥시드 및 알킬렌 옥시드 단위를 갖는 약한 거품형성 비이온성 계면활성제인 것으로 입증되었다. 이어서 이들 중에서, 1 내지 10개의 EO 또는 AO 기가 서로 결합된 각각의 경우에 이후 각각의 다른 기의 블록이 뒤따르는 EO-AO-EO-AO 블록을 갖는 계면활성제가 바람직하다. 여기서, 하기 화학식의 비이온성 계면활성제가 바람직하며,



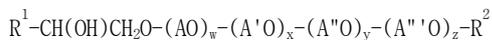
[0100] 상기 식에서 R^1 은 직쇄 또는 분지형, 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 C_{6-24} -알킬 또는 -알케닐 라디칼이고; 각각의 기 R^2 또는 R^3 은 서로 독립적으로 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ 로부터 선택되고, 지수 w, x, y, z는 서로 독립적으로 1 내지 6의 정수이다.

[0102] 상기 화학식의 바람직한 비이온성 계면활성제는 공지된 방법에 의해 상응하는 알콜 R^1-OH 및 에틸렌 옥시드 또는 알킬렌 옥시드로부터 제조될 수 있다. 상기 화학식에서 라디칼 R^1 은 알콜의 기원에 따라 달라질 수 있다. 천연 공급원이 사용되는 경우에, 라디칼 R^1 은 짝수 개의 탄소를 갖고 일반적으로 비분지형이며, 12 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 천연 기원의 알콜로부터의, 예를 들어 코코넛, 팜, 탈로우 지방 또는 올레일 알콜로부터의 선형 라디칼이 바람직하다. 합성 공급원으로부터 접근가능한 알콜은 예를 들어 게르베(Guerbet) 알콜 또는 2-메틸-분지형, 또는 통상적으로 옥소 알콜 라디칼 내에 존재하는 바와 같은 선형 및 메틸-분지형 라디칼의 혼합물이다. 조성물 중에 존재하는 비이온성 계면활성제를 제조하는데 사용되는 알콜의 기원과 관계없이, 상기 화학식에서 R^1 이 6 내지 24개, 바람직하게는 8 내지 20개, 특히 바람직하게는 9 내지 15개 및 특별히 9 내지 11개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼인 비이온성 계면활성제가 바람직하다.

[0103] 프로필렌 옥시드 이외에도, 바람직한 비이온성 계면활성제 중의 에틸렌 옥시드 단위에 대한 대안으로서 존재하는 적합한 알킬렌 옥시드 단위는 특히 부틸렌 옥시드이다. 그러나, R^2 및 R^3 이 서로 독립적으로 $-CH_2CH_2-CH_3$ 또는 $CH(CH_3)_2$ 로부터 선택된 것인 추가의 알킬렌 옥시드가 또한 적합하다. R^2 또는 R^3 이 라디칼 $-CH_3$ 이고, w 및 x가 서로 독립적으로 3 또는 4의 값이고, y 및 z가 서로 독립적으로 1 또는 2의 값인, 상기 화학식의 비이온성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0104] 요약하면, 1 내지 4개의 에틸렌 옥시드 단위에 이어서 1 내지 4개의 프로필렌 옥시드 단위에 이어서 1 내지 4개의 에틸렌 옥시드 단위에 이어서 1 내지 4개의 프로필렌 옥시드 단위를 갖는 C_{9-15} -알킬 라디칼을 갖는 비이온성 계면활성제가 특히 바람직하다. 이들 계면활성제는 수용액 중에서 요구되는 저점도를 갖고, 본 발명에 따라 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

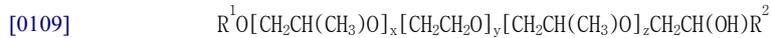
[0105] 하기 화학식의 계면활성제가 본 발명에 따라 특히 바람직하며,



[0107] 상기 식에서 R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 직쇄 또는 분지형, 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 C_{2-40} -알킬 또는 -알케닐 라디칼이고; A, A', A'' 및 A'''는 서로 독립적으로 기 $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ 로부터의 라디칼이고; w, x, y 및 z는 0.5 내지 90의 값이고, 여기서

x, y 및/또는 z는 또한 0일 수 있다.

[0108] 하기 화학식의 비이온성 계면활성제가 여기서 매우 특히 바람직하며,



[0110] 상기 식에서 R^1 은 4 내지 22개, 특히 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, R^2 는 2 내지 26개, 특히 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, x 및 z는 0 내지 40의 값이고, y는 15 이상, 바람직하게는 15 내지 120, 특히 바람직하게는 20 내지 80의 값이다.

[0111] 바람직한 실시양태에서, 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 그의 총 중량을 기준으로 화학식 $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ 의 비이온성 계면활성제를 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 8 중량% 및 특별히 1.0 내지 6 중량%의 양으로 포함한다.

[0112] 화학식 $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ 에 따른 말단 캡핑된 폴리(옥시알킬화) 비이온성 계면활성제가 특히 바람직하며, 상기 식에서 R^1 은 4 내지 22개, 특히 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, R^2 는 2 내지 26개, 특히 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, y는 15 내지 120, 바람직하게는 20 내지 100, 특히 20 내지 80의 값이다. 이들 비이온성 계면활성제 군은 예를 들어 화학식 $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$ 의 히드록시 혼합 에테르, 예를 들어 C_{8-12} 지방 알콜-(EO)₂₂₋₂-히드록시데실 에테르 및 C_{4-22} 지방 알콜-(EO)₄₀₋₈₀-2-히드록시알킬 에테르를 포함한다.

[0113] 사용되는 약한 거품형성 비이온성 계면활성제가 하기 화학식의 계면활성제인 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제가 특히 바람직하며,



[0115] 상기 식에서 R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 2 내지 20개, 특히 4 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼이다.

[0116] 하기 화학식의 계면활성제가 또한 바람직하며,



[0118] 상기 식에서 R^1 은 4 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, R^2 는 2 내지 26개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, x는 0.5 내지 4, 바람직하게는 0.5 내지 1.5의 값이고, y는 15 이상의 값이다.

[0119] 본 발명에 따르면, 하기 화학식의 계면활성제가 또한 바람직하며,



[0121] 상기 식에서 R^1 은 4 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, R^2 는 2 내지 26개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고, x는 1 내지 40의 값이고 y는 15 내지 40의 값이며, 여기서 알킬렌 단위 $[CH_2CH(CH_3)O]$ 및 $[CH_2CH_2O]$ 는 무작위 방식으로, 즉 통계적 무작위 분포의 형태로 존재한다.

[0122] 바람직한 말단 캡핑된 폴리(옥시알킬화) 비이온성 계면활성제 군은 하기 화학식의 비이온성 계면활성제를 또한 포함하며,



- [0124] 상기 식에서 R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 2 내지 26개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 탄화수소 라디칼이고, R^3 은 서로 독립적으로 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ 로부터 선택되지만 바람직하게는 $-CH_3$ 이고, x 및 y 는 서로 독립적으로 1 내지 32의 값이며, 여기서 $R^3 = -CH_3$ 이고 x 의 값이 15 내지 32이고 y 가 0.5 및 1.5인 비이온성 계면활성제가 매우 특히 바람직하다.
- [0125] 바람직하게 사용될 수 있는 추가의 비이온성 계면활성제는 하기 화학식의 말단 캡핑된 폴리(옥시알킬화) 비이온성 계면활성제이며,
- [0126] $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$
- [0127] 상기 식에서 R^1 및 R^2 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고, R^3 은 H 또는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2-부틸 또는 2-메틸-2-부틸 라디칼이고, x 는 1 내지 30의 값이고, k 및 j 는 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 5의 값이다. 값 x 가 ≥ 2 인 경우에, 상기 화학식 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ 에서 각각의 R^3 은 상이할 수 있다. R^1 및 R^2 는 바람직하게는 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며, 8 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 라디칼이 특히 바람직하다. 라디칼 R^3 에 대해, H, $-CH_3$ 또는 $-CH_2CH_3$ 이 특히 바람직하다. x 에 대해 특히 바람직한 값은 1 내지 20, 특히 6 내지 15의 범위이다.
- [0128] 상기 기재된 바와 같이, 상기 언급된 화학식에서 각각의 R^3 은 x 가 ≥ 2 인 경우에 상이할 수 있다. 그 결과, 대괄호 내의 알킬렌 옥시드 단위는 달라질 수 있다. 예를 들어 x 가 3인 경우에, 라디칼 R^3 은 임의의 순서로 함께 연결된 에틸렌 옥시드 ($R^3 = H$) 또는 프로필렌 옥시드 ($R^3 = CH_3$) 단위, 예를 들어 (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) 및 (PO)(PO)(PO)를 형성하기 위해 선택될 수 있다. x 에 대한 값 3은 여기서 예로서 선택되며, 물론 더 클 수 있고, x 값이 커짐에 따라 변형의 범위가 커지고 예를 들어 소수의 (PO) 기와 조합된 다수의 (EO) 기 또는 그 반대의 경우를 포함한다.
- [0129] 특히 바람직한 상기 화학식의 말단 캡핑된 폴리(옥시알킬화) 알콜은 $k = 1$ 및 $j = 1$ 의 값을 갖고, 이는 상기 화학식이 하기로 단순화됨을 의미한다:
- [0130] $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$.
- [0131] 마지막에 언급된 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 정의된 바와 같고, x 는 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20 및 특히 6 내지 18의 수이다. 라디칼 R^1 및 R^2 가 9 내지 14개의 탄소 원자를 갖고, R^3 이 H이고, x 가 6 내지 15의 값으로 추정되는 계면활성제가 특히 바람직하다.
- [0132] 추가의 바람직하게 사용되는 비이온성 계면활성제는 하기 화학식의 비이온성 계면활성제이며,
- [0133] $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$
- [0134] 상기 식에서 R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 4 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 임의로 히드록실화된 알킬 라디칼이고;
- [0135] Alk는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬 라디칼이고;
- [0136] x 및 y 는 서로 독립적으로 1 내지 70의 값이고;
- [0137] M은 기 CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 및 CHR^3CHR^4 로부터의 알킬 라디칼이며, 여기서 R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화 알킬 라디칼이다.
- [0138] 여기서 하기 화학식의 비이온성 계면활성제가 바람직하며,

- [0139] $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$
- [0140] 상기 식에서
- [0141] - R, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 알케닐 라디칼이고;
- [0142] - x 및 y는 서로 독립적으로 1 내지 40의 값이다.
- [0143] 여기서 특히 하기 화학식의 화합물이 바람직하며,
- [0144] $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$
- [0145] 상기 식에서 R은 8 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 10 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 선형, 포화 알킬 라디칼이고, n 및 m은 서로 독립적으로 20 내지 30의 값을 갖는다. 상응하는 화합물은 예를 들어 알킬디올 HO-CHR-CH₂-OH를 에틸렌 옥시드와 반응시키는 것에 의해 수득될 수 있으며, 여기서 이후 알킬 에폭시드와의 반응은 디히드록시 에테르의 형성과 함께 유리 OH 관능의 종결을 위해 수행된다.
- [0146] 추가의 바람직한 실시양태에서, 비이온성 계면활성제는 하기 화학식의 비이온성 계면활성제로부터 선택되며,
- [0147] $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$
- [0148] 상기 식에서
- [0149] - R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 4 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 알케닐 라디칼이고;
- [0150] - R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 알케닐 라디칼이고
- [0151] - x 및 y는 서로 독립적으로 1 내지 40의 값이다.
- [0152] 여기서 특히 하기 화학식의 화합물이 바람직하며,
- [0153] $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$
- [0154] 상기 식에서 R^3 및 R^4 는 H이고, 지수 x 및 y는 서로 독립적으로 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 15의 값으로 추정된다.
- [0155] 특히 하기 화학식의 화합물이 특히 바람직하며,
- [0156] $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$
- [0157] 상기 식에서 라디칼 R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 포화 알킬 라디칼이고, 지수 x 및 y는 서로 독립적으로 1 내지 15 및 특히 1 내지 12의 값으로 추정된다.
- [0158] 또한, 하기 화학식의 화합물이 바람직하며,
- [0159] $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$
- [0160] 상기 식에서 라디칼 R^1 및 R^2 중 하나는 분지형이다.
- [0161] 하기 화학식의 화합물이 매우 특히 바람직하며,
- [0162] $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$
- [0163] 상기 식에서 지수 x 및 y는 서로 독립적으로 8 내지 12의 값으로 추정된다.
- [0164] 상기 언급된 비이온성 계면활성제의 언급된 탄소쇄 길이 및 에톡실화도 또는 알콕실화도는 특정 생성물에 대해 정수 또는 분수일 수 있는 통계적인 평균 값이다. 제조 과정으로 인해, 상기 화학식의 상업적 제품은 대부분 개개의 대표적 제품이 아닌 혼합물로 이루어지며, 그 결과 평균 값 및 그에 따른 분수는 탄소쇄 길이에 대해서

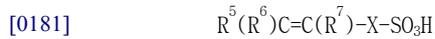
뿐만 아니라 에톡실화도 또는 알콕실화도에 대해서도 생길 수 있다.

- [0165] 상기 언급된 비이온성 계면활성제는 물론 개별 물질로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 2, 3, 4종 또는 그 초과
의 계면활성제의 계면활성제 혼합물로서 사용될 수 있다. 이와 관련하여 "계면활성제 혼합물"은 상기 언급된 화학
식 중 하나에 그 전부가 속하는 비이온성 계면활성제의 혼합물을 지칭하는 것으로 사용되지 않으며, 오히려 상
기 언급된 다양한 화학식에 의해 기재될 수 있는 2, 3, 4종 또는 그 초과 비이온성 계면활성제를 함유하는 혼
합물에 대한 용어이다.
- [0166] 실온 초과의 용점을 갖는 비이온성 계면활성제가 특히 바람직하다. 20℃ 초과, 바람직하게는 25℃ 초과, 특히
바람직하게는 25 내지 60℃ 및 특히 26.6 내지 43.3℃의 용점을 갖는 비이온성 계면활성제(들)가 특히 바람직하
다.
- [0167] 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제의 총 중량 중 비이온성 계면활성제의 중량 분획은, 바
람직한 실시양태에서 0.1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 2.5 내지 10 중량%이다.
- [0168] 바람직한 실시양태에서, 1개 이상의 술페이트 또는 술포네이트 기를 갖는 음이온성 계면활성제 대 비이온성 계
면활성제의 중량% 비는 3:1 내지 1:3, 특히 2:1 내지 1:2, 특히 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5이다.
- [0169] 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 바람직한 실시양태에서 추가의 구성성분으로서 1종
이상의 음이온성 중합체를 포함한다. 바람직한 음이온성 중합체는 여기서 공중합체성 폴리카르복실레이트 및
공중합체성 폴리술포네이트이다.
- [0170] 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제의 총 중량 중 음이온성 중합체의 중량 분획은 바람직
한 실시양태에서 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 18 중량%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량%
및 특히 4 내지 14 중량%이다.
- [0171] 공중합체성 음이온성 중합체가 소수성으로 변형된 폴리카르복실레이트 및 폴리술포네이트의 군으로부터 선택된
것인 본 발명에 따른 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제가 특히 바람직한 대상이며, 이는 이들 조성물의
클리어-린스 및 건조 특성에 있어서의 개선 및 동시적인 낮은 막화가 음이온성 공중합체의 소수성 변형을 통해
달성될 수 있기 때문이다.
- [0172] 공중합체는 2, 3, 4개 또는 그 초과 상이한 단량체 단위를 가질 수 있다.
- [0173] 술포산 기를 함유하는 단량체(들) 이외에도, 바람직한 공중합체성 폴리술포네이트는 불포화 카르복실산의 군으
로부터 1개 이상의 단량체를 함유한다.
- [0174] 사용되는 불포화 카르복실산(들)은 특히 바람직하게는 하기 화학식의 불포화 카르복실산이며,

$$R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$$
- [0175]
- [0176] 상기 식에서 R¹ 내지 R³은 서로 독립적으로 -H, -CH₃, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 포화
알킬 라디칼, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 단일- 또는 다중불포화 알케닐 라디칼, -NH₂,
-OH 또는 -COOH로 치환된 상기 정의된 바와 같은 알킬 또는 알케닐 라디칼, 또는 -COOH 또는 -COOR⁴이며, 여기
서 R⁴는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼이다.
- [0177] 특히 바람직한 불포화 카르복실산은 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, □-클로로아크릴산,
□-시아노아크릴산, 크로톤산, □-페닐아크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메
틸렌 말론산, 소르브산, 신남산 또는 그의 혼합물이다. 물론 불포화 디카르복실산을 사용하는 것도 또한 가능
하다.
- [0178] 본 발명에 따라 특히 바람직하게 사용되는 공중합체성 폴리카르복실레이트는 아크릴산과 메타크릴산, 및 아크릴
산 또는 메타크릴산과 말레산의 공중합체이다. 50 내지 90 중량%의 아크릴산 및 50 내지 10 중량%의 말레산을
포함하는 아크릴산과 말레산의 공중합체가 특히 적합한 것으로 입증되었다. 그의 상대적 분자 질량은, 유리 산
을 기준으로 일반적으로 2000 내지 70,000 g/mol, 바람직하게는 20,000 내지 50,000 g/mol 및 특히 30,000 내
지 40,000 g/mol이다.
- [0179] 본 문헌의 목적상, 언급된 물 질량은 중량-평균 몰 질량 Mw이며, 이는 원칙적으로 UV 검출기를 사용하여 겔 투

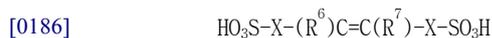
과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정된다. 측정은 외부 표준을 대상으로 수행하였고, 조사대상인 중합체와의 구조적 유사성으로 인해 실제적인 분자 중량 값이 산출된다.

[0180] 술폰산 기를 함유하는 단량체는 바람직하게는 하기 화학식의 것이며,



[0182] 상기 식에서 R^5 내지 R^7 은 서로 독립적으로 -H, -CH₃, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 포화 알킬 라디칼, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형, 단일- 또는 다중불포화 알케닐 라디칼, -NH₂, -OH 또는 -COOH로 치환된 알킬 또는 알케닐 라디칼, 또는 -COOH 또는 -COOR⁴이며, 여기서 R^4 는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼이고, X는 -(CH₂)_n- (여기서 n = 0 내지 4), -COO-(CH₂)_k- (여기서 k = 1 내지 6), -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- 및 -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-로부터 선택되는 임의로 존재하는 스페이서 기이다.

[0183] 이들 단량체 중에서, 하기 화학식의 것이 바람직하며,



[0187] 상기 식에서 R^6 및 R^7 은 서로 독립적으로 -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ 및 -CH(CH₃)₂로부터 선택되고, X는 -(CH₂)_n- (여기서 n = 0 내지 4), -COO-(CH₂)_k- (여기서 k = 1 내지 6), -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- 및 -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-로부터 선택되는 임의로 존재하는 스페이서 기이다.

[0188] 여기서 술폰산 기를 함유하는 특히 바람직한 단량체는 1-아크릴아미도-1-프로판술폰산, 2-아크릴아미도-2-프로판술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산, 2-메타크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산, 3-메타크릴아미도-2-히드록시프로판술폰산, 알릴술폰산, 메트알릴술폰산, 알릴옥시벤젠술폰산, 메트알릴옥시벤젠술폰산, 2-히드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로판술폰산, 2-메틸-2-프로펜-1-술폰산, 스티렌술폰산, 비닐술폰산, 3-술포프로필 아크릴레이트, 3-술포프로필 메타크릴레이트, 술포메타크릴아미드, 술포메틸메타크릴아미드, 및 상기 산의 혼합물 또는 그의 수용성 염이다.

[0189] 중합체에서, 술폰산 기는 완전히 또는 부분적으로 중화된 형태로 존재할 수 있고, 이는 술폰산 기의 산성 수소 원자가 일부 또는 모든 술폰산 기에서 금속 이온, 바람직하게는 알칼리 금속 이온 및 특히 나트륨 이온에 의해 대체될 수 있음을 의미한다. 술폰산 기를 함유하는 부분적으로 또는 완전히 중화된 공중합체의 사용은 본 발명에 따라 바람직하다.

[0190] 카르복실산 기를 함유하는 단량체 및 술폰산 기를 함유하는 단량체만을 포함하는 공중합체의 경우에 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 공중합체 중 단량체 분포는 바람직하게는 각각의 경우에 5 내지 95 중량%이고, 특히 바람직하게는 술폰산 기를 함유하는 단량체의 분획이 50 내지 90 중량%이고 카르복실산 기를 함유하는 단량체의 분획이 10 내지 50 중량%이며, 단량체는 여기서 바람직하게는 상기 명시된 것으로부터 선택된다.

[0191] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 술포공중합체의 물 질량은 중합체의 특성을 목적하는 의도하는 용도로 조정하기 위해 달라질 수 있다. 바람직한 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제는 공중합체가 2000 내지 200,000 gmol⁻¹, 바람직하게는 4000 내지 25,000 gmol⁻¹ 및 특히 5000 내지 15,000 gmol⁻¹ 물 질량을 갖는 것이다.

[0192] 추가의 바람직한 실시양태에서, 카르복실 기를 함유하는 단량체 및 술폰산 기를 함유하는 단량체 뿐만 아니라, 공중합체는 1개 이상의 비이온성, 바람직하게는 소수성 단량체를 추가로 포함한다. 이들 소수성으로 변형된 중합체의 사용은 본 발명에 따른 기계 식기세척 세제의 클리어-린스 성능을 특히 개선할 수 있었다.

[0193] 식기세척 세제가 음이온성 공중합체로서

- [0194] i) 카르복실산 기를 함유하는 단량체(들)
- [0195] ii) 술폰산 기를 함유하는 단량체(들)
- [0196] iii) 비이온성 단량체(들)
- [0197] 를 포함하는 공중합체를 포함하는 식기세척 세제, 특히 기계 식기세척 세제가 본 발명에 따라 바람직하다.
- [0198] 사용되는 비이온성 단량체는 바람직하게는 하기 화학식의 단량체이며,
- [0199] $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$
- [0200] 상기 식에서 R^1 내지 R^3 은 서로 독립적으로 -H, -CH₃ 또는 -C₂H₅이고, X는 -CH₂-, -C(O)O- 및 -C(O)-NH-로부터 선택되는 임의로 존재하는 스페이서 기이고, R^4 는 2 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 포화 알킬 라디칼이거나 또는 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 불포화, 바람직하게는 방향족 라디칼이다.
- [0201] 특히 바람직한 비이온성 단량체는 부텐, 이소부텐, 펜텐, 3-메틸부텐, 2-메틸부텐, 시클로펜텐, 헥센, 헥센-1, 2-메틸펜텐-1, 3-메틸펜텐-1, 시클로헥센, 메틸시클로펜텐, 시클로헵텐, 메틸시클로헥센, 2,4,4-트리메틸펜텐-1, 2,4,4-트리메틸펜텐-2, 2,3-디메틸헥센-1, 2,4-디메틸헥센-1, 2,5-디메틸헥센-1, 3,5-디메틸헥센-1, 4,4-디메틸헥센-1, 에틸시클로헥센, 1-옥텐, 10 또는 그 초과 탄소 원자를 갖는 □-올레핀, 예컨대 예를 들어, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 C22-□-올레핀, 2-스티렌, □-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, N-(메틸)아크릴아미드, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, N-(2-에틸헥실)아크릴아미드, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, N-(옥틸)아크릴아미드, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, N-(라우릴)아크릴아미드, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, N-(스테아릴)아크릴아미드, 베헤닐 아크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트 및 N-(베헤닐)아크릴아미드 또는 그의 혼합물이다.
- [0202] 본 발명의 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 식기세척 세제가 1종 이상의 추가의 효소, 특히 프로테아제, 아밀라제, 셀룰라제, 펙틴-절단 효소, 헤미셀룰라제, 만난아제, 탄나제, 크실라제, 크산타나제, β-글루코시다제, 카라기나제, 퍼히드롤라제, 옥시다제, 옥시도리덕타제 또는 리파제, 및 그의 조합, 특히 프로테아제와 아밀라제, 프로테아제와 리파제, 프로테아제와 셀룰라제, 프로테아제와 만난아제, 아밀라제와 리파제, 아밀라제와 셀룰라제, 아밀라제와 만난아제, 리파제와 셀룰라제, 리파제와 만난아제, 리파제와 셀룰라제, 프로테아제와 아밀라제와 리파제, 프로테아제와 아밀라제와 셀룰라제, 프로테아제와 아밀라제와 만난아제, 아밀라제와 리파제와 셀룰라제, 아밀라제와 리파제와 만난아제, 리파제, 셀룰라제와 만난아제, 프로테아제와 아밀라제와 리파제와 셀룰라제, 프로테아제와 아밀라제와 셀룰라제와 만난아제로부터 선택된 조합을 포함한다는 것은 주목할 만하다.
- [0203] 이러한 유형의 추가의 효소는 조성물 중에 각각의 경우에 활성 단백질을 기준으로 1×10^{-8} 내지 5 중량 퍼센트의 양으로 유리하게 존재한다. 보다 바람직하게는, 각각의 추가의 효소는 본 발명에 따른 조성물 중에 활성 단백질을 기준으로 1×10^{-7} -3 중량%, 0.00001-1 중량%, 0.00005-0.5 중량%, 0.0001 내지 0.1 중량% 및 특히 바람직하게는 0.0001 내지 0.05 중량%의 양으로 존재한다. 이와 관련하여 활성 단백질 농도는 통상적인 방식으로 결정될 수 있고, 히드롤라제의 경우에 예를 들어 적합한 비가역적 억제제를 사용한 활성 중심의 적정 및 잔여 활성의 결정을 통해 결정될 수 있다 (예를 들어 문헌 [M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), pp. 5890-5913] 참조; 언급된 문헌은 프로테아제에 관한 것이나 활성 중심의 적정의 원리는 다른 히드롤라제에 적용될 수 있음). 특히 바람직하게는, 효소는 특정 얼룩 또는 흔적에 대해 상승작용적 세정력을 나타내며, 즉 조성물 중에 존재하는 효소는 그의 세정력을 서로 상호 보조한다. 매우 특히 바람직하게는, 이러한 상승작용은 특히 본 발명에 따라 존재하는 프로테아제 및 아밀라제 및/또는 리파제 및/또는 만난아제 및/또는 셀룰라제 및/또는 펙틴-절단 효소 사이를 비롯하여, 본 발명에 따라 존재하는 프로테아제와 본 발명에 따른 조성물 중의 추가의 효소 사이에 존재한다. 상승작용 효과는 상이한 효소들 사이에서 뿐만 아니라 1종 이상의 효소와 본 발명에 따른 조성물 중 추가의 성분 사이에서도 생길 수 있다.
- [0204] 프로테아제 중에서, 서브틸리신 유형의 것이 바람직하다. 그 예는 서브틸리신 BPN' 및 칼스버그(Carlsberg), 프로테아제 PB92, 서브틸리신 147 및 309, 바실루스 렌투스로부터의 알칼리성 프로테아제, 서브틸리신 DY 및 서

브틸라제로 분류되지만 보다 좁은 의미에서는 서브틸리신이 아닌 효소 썬미타제, 프로테이나제 K 및 프로테아제 TW3 및 TW7이다. 서브틸리신 칼스버그는 상표명 알칼라제(Alcalase)[®] 하에 노보자임스 A/S (Novozymes A/S; 덴마크 바그스베르트)로부터 추가로 개발된 형태로 입수가능하다. 서브틸리신 147 및 309는 상표명 에스페라제(Esperase)[®], 또는 사비나제(Savinase)[®] 하에 노보자임스에 의해 판매된다. 명칭 BLAP[®] 하에 열거된 프로테아제 변이체는 바실루스 렌투스 DSM 5483으로부터의 프로테아제로부터 유래된다. 추가의 바람직한 프로테아제는 또한 예를 들어 명칭 PUR 하에 열거된 효소이다. 추가의 프로테아제는 또한 상표명 듀라짐(Durazym)[®], 렐라제(Relase)[®], 에베를라제(Everlase)[®], 나피짐(Nafizym)[®], 나탈라제(Natalase)[®], 칸나제(Kannase)[®] 및 오보자임(Ovozyme)[®] 하에 노보자임스로부터 입수가능한 효소, 상표명 퓨라펙트(Purafect)[®], 퓨라펙트[®] OXP, 퓨라펙트[®] 프라임, 엑셀라제(Excellase)[®] 및 프로페라제(Properase)[®] 하에 제넨코어(Genencor)로부터 입수가능한 효소, 상표명 프로토솔(Protosol)[®] 하에 어드밴스드 바이오케미칼스 리미티드(Advanced Biochemicals Ltd.; 인도 타네)로부터 입수가능한 효소, 상표명 옥시(Wuxi)[®] 하에 옥시 스니더 바이오프로덕츠 리미티드(Wuxi Snyder Bioproducts Ltd.; 중국)로부터 입수가능한 효소, 상표명 프롤레아테르(Proleather)[®] 및 프로테아제 P[®] 하에 아마노 파마슈티칼스 리미티드(Amano Pharmaceuticals Ltd.; 일본 나고야)로부터 입수가능한 효소, 및 명칭 프로테이나제 K-16 하에 카오 코포레이션(Kao Corp.; 일본 도쿄)으로부터 입수가능한 효소이다. 국제 특허 공개 WO 2008/086916 및 WO 2007/131656에 개시되어 있는 바실루스 김소니(*Bacillus gibsonii*) 및 바실루스 푸밀루스(*Bacillus pumilus*)로부터의 프로테아제를 사용하는 것이 또한 특히 바람직하다.

[0205]

본 발명에 따라 제제화될 수 있는 아밀라제는 예를 들어 바실루스 리케니포르미스(*Bacillus licheniformis*), 바실루스 아밀로리케파시엔스(*Bacillus amyloliquefaciens*) 또는 바실루스 스테아로써모필루스(*Bacillus stearothermophilus*)로부터의 α-아밀라제, 및 특히 또한 세척 또는 세정 조성물 중에 사용하기 위해 개선된 그의 추가의 개발품이다. 바실루스 리케니포르미스로부터의 효소는 명칭 테르마밀(Termamyl)[®] 하에 회사 노보자임스 및 명칭 푸라스타르(Purastar)[®]ST 하에 회사 다니스코/제넨코어(Danisco/Genencor)로부터 입수가능하다. 이러한 α-아밀라제의 추가 개발 제품은 상표명 듀라밀(Duramyl)[®] 및 테르마밀(Termamyl)[®]올트라 하에 회사 노보자임스로부터, 명칭 푸라스타르[®]OxAm 하에 회사 다니스코/제넨코어로부터 및 케이스타제(Keistase)[®]로서 회사 다이와 세이코 인크.(Daiwa Seiko Inc.; 일본 도쿄)로부터 입수가능하다. 바실루스 아밀로리케파시엔스로부터의 α-아밀라제는 명칭 BAN[®] 하에 회사 노보자임스에서 판매되고, 바실루스 스테아로써모필루스로부터의 α-아밀라제의 유도 변이체는 명칭 BSG[®] 및 노바밀(Novamyl)[®] 하에 마찬가지로 회사 노보자임스로부터 판매된다. 또한, 바실루스 sp. A 7-7 (DSM 12368)로부터의 α-아밀라제 및 바실루스 아가라드헤렌스(*Bacillus agaradherens*) (DSM 9948)로부터의 시클로텍스트린 글루카노트랜스퍼라제 (CGTase)는 본 목적상 강조되는 것이다. 언급된 분자 모두의 융합 제품이 마찬가지로 사용될 수 있다. 또한, 상표명 푼가밀(Fungamyl)[®] 하에 회사 노보자임스로부터 입수가능한 아스페르길루스 니거(*Aspergillus niger*) 및 에이. 오리자에(*A. oryzae*)로부터의 α-아밀라제의 추가 개발품이 적합하다. 유리하게 사용될 수 있는 추가의 상업적 제품은 예를 들어 아밀라제-LT[®] 및 스테인자임(Stainzyme)[®] 또는 스테인자임 올트라[®] 또는 스테인자임 플러스[®]이며, 후자도 마찬가지로 회사 노보자임스로부터의 것이다. 점 돌연변이에 의해 입수가능한 이들 효소의 변이체가 또한 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 특히 바람직한 아밀라제가 국제 공개 명세서 WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 및 WO 07/079938에 개시되어 있으며, 그의 개시내용은 따라서 분명하게 참고되거나 또는 이와 관련된 그의 개시내용은 그에 의해 본 특허 출원에 분명하게 포함된다. 본 발명에 따라 제제화될 수 있는 아밀라제는 또한 바람직하게는 α-아밀라제이다.

[0206]

특히 그의 트리글리세리드-절단 활성으로 인해서 뿐만 아니라 적합한 전구체로부터 계내에서 과산을 생성하기 위해 존재하는 본 발명에 따라 제제화될 수 있는 리파제 또는 큐티나제의 예는 본래 휴미콜라 라누기노사(*Humicola lanuginosa*) (썬모미세스 라누기노수스(*Thermomyces lanuginosus*))로부터 수득될 수 있는 리파제 또는 추가 개발된 리파제, 특히 아미노산 교환 D96L을 갖는 것이다. 이는 예를 들어 상표명 리포라제(Lipolase)[®], 리포라제[®]올트라, 리포프라임(LipoPrime)[®], 리포자임(Lipozyme)[®] 및 리펙스(Lipex)[®] 하에 노보자임스에 의해 판매된다. 또한, 예를 들어 본래 푸사리움 솔라니 피시(*Fusarium solani pisi*) 및 휴미콜라 인솔렌스(*Humicola insolens*)로부터 단리된 큐티나제가 사용될 수 있다. 회사 제넨코어로부터의, 예를 들어 출발 효소가 본래 슈도모나스 멘도시나(*Pseudomonas mendocina*) 및 푸사리움 솔라니(*Fusarium solanii*)로부터 단리된 것인 리파제 또는 큐티나제가 사용될 수 있다. 언급되는 추가의 중요한 상업적 제품은 기스트-브로카데스(Gist-Brocades)에 의해 판매되는 제조품 M1 리파제[®] 및 리포맥스(Lipomax)[®] 및 명칭 리파제 MY-30[®], 리파제 OF[®] 및 리파제 PL[®] 하에 메이토 산교 KK(Meito Sangyo KK; 일본)에 의해 판매되는 효소, 또한 제넨코어로부터의 제품 루마페스트(Lumafast)[®]이다.

[0207]

본 발명에 따라 제제화될 수 있는 셀룰라제 (엔도글루카나제, EG)는 예를 들어 상표명 셀루자임(Celluzyne)[®]

하에 회사 노보자임스로부터 공급되는 진균 엔도글루카나제 (EG)-풍부 셀룰로스 제조품 또는 그의 추가 개발품을 포함한다. 마찬가지로 회사 노보자임스로부터 입수가 가능한 제품 엔돌라제(Endolase)® 및 케어자임(Carezyme)®은 휴미콜라 인솔렌스 DSM 1800로부터의 50 kD-EG 또는 43 kD-EG에 기초한 것이다. 사용될 수 있는 이 회사로부터의 추가의 상업적 제품은 셀루소프트(Cellusoft)®, 레노자임(Renozyme)® 및 셀루클린(Celluclean)®이다. 예를 들어 상표명 에코스톤(Ecostone)® 및 바이오터치(Biotouch)® 하에 회사 AB 엔자임스(AB Enzymes; 핀란드)로부터 입수가 가능하고 적어도 부분적으로 멜라노카르푸스(Melanocarpus)로부터의 20 kD-EG에 기초한 것인 셀룰라제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 회사 AB 엔자임스로부터의 추가의 셀룰라제는 에코나제(Econase)® 및 에코펄프(Ecopulp)®이다. 추가의 적합한 셀룰라제는 바실루스 종 CBS 670.93 및 CBS 669.93로부터의 것이며, 여기서 바실루스 종으로부터의 CBS 670.93은 상표명 푸라다스(Puradax)® 하에 회사 다니스코/제넨코어로부터 입수가 가능하다. 회사 다니스코/제넨코어로부터 사용될 수 있는 추가의 상업적 제품은 "제넨코어 세제 셀룰라제 L" 및 인디에이지(IndiAge)®뉴트라(Neutra)이다.

[0208] 점 돌연변이에 의해 수득될 수 있는 이들 효소의 변이체가 또한 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 특히 바람직한 셀룰라제는 국제 공개 명세서 WO 98/12307에 개시되어 있는 티엘라비아 테레스트리스(Thielavia terrestris) 셀룰라제 변이체, 국제 공개 명세서 WO 97/14804에 개시되어 있는 멜라노카르푸스(Melanocarpus), 특히 멜라노카르푸스 알보미세스(Melanocarpus albomyces)로부터의 셀룰라제, 유럽 특허 출원 EP 1 305 432에 개시되어 있는 트리코더마 레에세이(Trichoderma reesei)로부터의 EGIII 형 셀룰라제 및 그로부터 이용가능한 변이체, 특히 유럽 특허 출원 EP 1240525 및 EP 1305432에 개시되어 있는 것, 및 또한 국제 공개 명세서 WO 1992006165, WO 96/29397 및 WO 02/099091에 개시되어 있는 셀룰라제이다. 그의 각각의 개시내용은 따라서 분명하게 참고되고/거나 이와 관련된 그의 개시내용은 따라서 본 특허 출원에 분명하게 포함된다.

[0209] 본 발명의 목적상 펙틴-절단 효소 (펙티나제)는 펙틴 및/또는 다른 갈락투로난을 절단하는 효소이다. 펙틴은 그의 주요 구성성분이 단량체로서 바람직하게는 50 중량% 이상 및 특히 바람직하게는 65 중량% 이상의 α-D-갈락투론산인 폴리사카라이드이다. 이들 갈락투론산 단량체는 α-1,4-를 통해, 때때로 또한 적은 정도로 β-1,4-글리코시드 결합을 통해 함께 연결되고, 펙틴 분자의 백분을 형성하며, 이는 1,2-결합에 의해 α-L-람노스로 주기적으로 개재된다. 펙틴은 따라서 람노갈락투론산이다. 펙틴-절단 효소는 따라서 특히 1,4-α-D-갈락토시드론 결합의 가수분해를 촉매하는 효소이다.

[0210] 효소에 대한 수치 분류 체계인 효소의 EC 분류에서, 펙틴-절단 효소는 특히 효소 분류 ("효소 위원회 번호") EC 3.1.1.11, EC 3.2.1.15, EC 3.2.1.67 및 EC 3.2.1.82로 지정되고, 따라서 6개의 효소 주요 부류 중 세번째인 히드롤라제 (E.C.3.-.-.-), 이들 중에서 글리코실라제 (E.C. 3.2.-.-) 및 차례로 이들 중에서 글리코시다제 (E.C. 3.2.1.-)에 속하며, 즉 O- 및/또는 S-글리코실 화합물을 가수분해하는 효소에 속한다. 펙틴-절단 효소는 따라서 펙틴산 및/또는 다른 갈락투로난을 포함하는 식기 상의 잔류물에 대해 특히 효과적이고, 그의 가수분해를 촉매한다.

[0211] 본 발명의 문맥에서, 펙틴-절단 효소는 마찬가지로 명칭이 펙티나제, 펙테이트 리아제, 펙틴 에스테라제, 펙틴 데메톡실라제, 펙틴 메톡실라제, 펙틴 메틸에스테라제, 펙타제, 펙틴 메틸에스테라제, 펙티노에스테라제, 펙틴 펙틸히드롤라제, 펙틴 데폴리머라제, 엔도폴리갈락투로나제, 펙톨라제, 펙틴히드롤라제, 펙틴 폴리갈락투로나제, 엔도-폴리갈락투로나제, 폴리-α-1,4-갈락투로니드 글리카노히드롤라제, 엔도갈락투로나제, 엔도-D-갈락투로나제, 갈락투론 1,4-α-갈락투로니다제, 엑소폴리갈락투로나제, 폴리(갈락투로네이트) 히드롤라제, 엑소-D-갈락투로나제, 엑소-D-갈락투로나제, 엑소폴리-D-갈락투로나제, 엑소-폴리-α-갈락투로노시다제, 엑소폴리갈락투로노시다제 또는 엑소폴리갈락투라노시다제인 효소를 포함한다.

[0212] 이와 관련하여 적합한 효소의 예는 예를 들어 명칭 감마나제(Gamanase)®, 펙티넥스(Pektinex) AR®, X-펙트(X-Pect)® 또는 펙타웨이(Pectaway)® 하에 회사 노보자임스로부터, 명칭 로하펙트(Rohapect) UF®, 로하펙트 TPL®, 로하펙트 PTE100®, 로하펙트 MPE®, 로하펙트 MA 플러스 HC, 로하펙트 DA12L®, 로하펙트 10L®, 로하펙트 B1L® 하에 회사 AB 엔자임스로부터 및 명칭 피롤라제(Pyrolase)® 하에 회사 디버사 코포레이션(Diversa Corp.; 미국 캘리포니아주 샌디에고)으로부터 입수가 가능하다.

[0213] 또한, 추가의 효소가 특히 특정 문제적 얼룩을 제거하기 위해 사용될 수 있으며, 이는 용어 헤미셀룰라제 하에 요약된다. 이는 예를 들어 만나아제, 크산타닐라제, 크산타나제, 크실로글루카나제, 크실라제, 풀루라나제 및 β-글루카나제를 포함한다. 바실루스 서브틸리스로부터 수득되는 β-글루카나제는 명칭 세레플로(Cereflo)® 하에 노보자임스로부터 입수가 가능하다. 본 발명에 따라 특히 바람직한 헤미셀룰라제는 예를 들어 상표명 만나웨이(Mannaway)® 하에 회사 노보자임스에 의해 또는 푸라브라이트(Purabrite)® 하에 회사 제넨코어로부터 판매

되는 만난아제이다.

- [0214] 표백 효과를 증가시키기 위해, 본 발명에 따른 식기세척 세제는 옥시도리덕타제, 예를 들어 옥시다제, 옥시게나제, 카탈라제 (낮은 H₂O₂ 농도에서 퍼옥시다제로서 반응함), 퍼옥시다제, 예컨대 할로-, 클로로-, 브로모-, 리그닌-, 글루코스 또는 망가니즈 퍼옥시다제, 디옥시게나제 또는 락카제 (페놀옥시다아제, 폴리페놀옥시다제)를 또한 포함할 수 있다. 언급되는 적합한 상업적 제품은 노보자임스로부터의 데닐라이트(Denilite)® 1 및 2이다. 유리하게 사용될 수 있는 효소적 과가수분해의 예시적 시스템으로서, 출원 WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2 및 WO 2004/058961 A1을 참고한다. 옥시다제 및 퍼히드롤라제를 포함하는 조합된 효소적 표백 시스템이 출원 WO 2005/124012에 기재되어 있다. 유리하게는, 해당 옥시도리덕타제의 활성을 상승시키거나 (증진제) 또는 산화 효소와 얼룩 사이에 산화환원 전위가 매우 상이한 경우에 전자의 흐름을 보장하기 위해 (매개제) 효소와 상호작용하는 유기, 특히 바람직하게는 방향족 화합물이 바람직하게 추가로 첨가된다.
- [0215] 본 발명에 따라 사용되는 효소는 예를 들어 발효로부터의 부수 물질 또는 안정화제와 함께 제제화될 수 있고, 이러한 유형의 제제 형태로 본 발명에 따른 식기세척 세제에 혼입될 수 있다.
- [0216] 상기 기재된 활성 성분 조합은 식기세척 과정, 특히 기계 식기세척 과정에서 표백가능한 얼룩, 특히 차 얼룩을 제거하는데 특히 적합하다.
- [0217] 따라서 본 발명은
- [0218] (a) 본 발명에 따른 식기세척 세제를 포함하는 세정액과 경질 표면을 접촉시키는 단계, 또는
- [0219] (b) 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 포함하는 프로테아제를 포함하는 세정액과 경질 표면을 접촉시키는 단계
- [0220] 중 하나를 포함하는, 경질 표면, 특히 식기 상의 얼룩, 특히 커스터드 얼룩을 제거하는 방법을 추가로 제공한다.
- [0221] 기계 식기세척 과정이 바람직하다. 사전투입형 식기세척 세제는 바람직하게는 식기세척 프로그램의 진행 동안, 주요 세척 사이클의 시작 전에, 또는 주요 세척 사이클의 도중에 식기세척기 내부로 도입된다. 조성물은 식기세척기의 투입 챔버에 의해 식기세척기의 내부로 바람직하게 투입되지만, 식기세척기 내부로의 본 발명에 따른 조성물의 투입 또는 도입은 수동으로 이루어질 수 있다. 세정 과정의 도중에, 바람직하게는 어떤 추가의 연수제 및 어떤 추가의 린스 보조제도 식기세척기의 내부로 투입되지 않는다. 바람직하게는, 이는 커스터드 얼룩, 특히 눌러붙은 커스터드 얼룩을 제거하는 과정이다.
- [0222] 본 발명에 따른 식기세척 세제에 대해 기재된 모든 사실, 대상 및 실시양태는 또한 본 발명에 따른 과정에 적용될 수 있다. 따라서, 이러한 점에서, 상응하는 위치에서의 개시내용은 이 개시내용이 본 발명에 따른 상기 언급된 과정에도 또한 적용된다는 암시와 함께 분명하게 참고된다.
- [0223] 본 발명은 경질 표면 상의 얼룩, 특히 커스터드 얼룩을 제거하는 본 발명에 따른 식기세척 세제, 또는 경질 표면 상의 얼룩, 특히 커스터드 얼룩을 제거하는 서열 1에 주어진 아미노산 서열과 80% 이상 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E) 또는 아스파르트산 (D)을 갖는 아미노산 서열을 포함하는 프로테아제의 용도를 추가로 제공한다.
- [0224] 바람직하게는, 용도는 커스터드 얼룩, 특히 눌러붙은 커스터드 얼룩의 제거에 관한 것이다. 본 발명에 따른 식기세척 세제 또는 본 발명에 따른 과정에 대해 기재된 모든 사실, 대상 및 실시양태는 상기 용도에도 또한 적용될 수 있다. 따라서, 이러한 점에서, 상응하는 위치에서의 개시내용은 이 개시내용이 본 발명에 따른 상기 언급된 용도에도 또한 적용된다는 암시와 함께 분명하게 참고된다.
- [0225] 실시예
- [0226] 실시예 1: 본 발명에 따른 식기세척 세제의 세정력 확인
- [0227] 눌러붙은 커스터드 얼룩의 준비:
- [0228] 커스터드 얼룩은 전란, 크림, 우유 및 설탕으로 이루어진다. 우유를 끓인 다음, 크림 및 설탕을 교반하여 용해시켰다. 이어서 난황을 첨가하고, 혼합물을 교반하면서 다시 조심스럽게 끓였다. 이어서 혼합물 3.5 g을 도자기 플레이트 상에 놓았다. 도포 후, 덩어리를 다음 날까지 실온에서 건조시킨 다음 건조 캐비닛 내에서 140°C

에서 2시간 동안 눌러붙게 하였다.

[0229] 세정력 확인

[0230] 과산화수소 공급원 (표백제)으로서 14.6 중량%의 과탄산나트륨, 표백 촉매로서 0.03 중량%의 표백-촉진 전이 금속 착물 Mn-Me-TACN 및 표백 활성화제로서 2.4 중량%의 TAED를 포함하는 2-상 식기세척기 정제 형태로, 기계 식기세척기의 눌러붙은 커스터드 얼룩 (상기 기재된 바와 같이 준비) 및 또한 계란 얼룩에 대한 세정력을 시험하였고, 여기에 각각의 경우에 하기 표 1에 제공된 바와 같은 상이한 프로테아제를 함유하는 프로테아제 과립을 첨가하였다. 이와 관련하여, 상응하는 식기세척 세제에 대해 현재 최고 성능의 프로테아제 중 하나인 프로테아제 블레이즈 에비티(Blaze Eivity)® (노보자임스)를 참조로 사용하였다. 본 발명에 따른 식기세척 세제는 위치 1-98 및 100 내지 269에서 서열 1과 동일하고 서열 1에 따른 카운트로 위치 99에서 아미노산 글루탐산 (E)을 갖는, 서열 2에 따른 프로테아제를 포함한다. 식기세척 과정은 식기세척기, 모델 밀레(Miele) G698SC (프로그램: 50°C, 프로그램 시간 57분, 물 경도 21° 독일 경도)에서 수행하였다. 식기세척기 세제 정제를 세척 프로그램을 시작 전에 투입 장치에 넣어두었다.

[0231] 각각의 경우에, 3가지를 결정하였다. 각각의 실험을 카운팅하고, 말미에 평균을 계산하였다. 세정력을 육안으로 1에서 10의 스케일로 평가하였고, 10은 최고 등급 (가시적 잔류물이 없음) 및 1의 차이는 유의함을 나타낸다. 결과를 하기 표 1에 제시한다.

[0232] <표 1>

	눌러붙은 커스터드	난황
효소를 함유하지 않는 식기세척기 정제	0.3	1.5
대조군: 프로테아제 블레이즈 에비티® 100T (노보자임스) 0.05 g 을 함유하는 식기세척기 정제	6.7	9.7
본 발명에 따른 식기세척 세제: 서열 2 에 따른 프로테아제 0.024 g 을 함유하는 식기세척기 정제	7.7	7.5

[0233]

[0234] 결과가 나타내는 바와 같이, 눌러붙은 커스터드는 효소없이 제거될 수 없는 매우 완고한 얼룩이다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 식기세척 세제는 더 적은 양의 프로테아제 (대조군에 비해 단지 약 50%)를 사용함에도 불구하고 눌러붙은 커스터드에 대해 유의하게 더 나은 세정력을 나타내었다. 또한, 본 발명에 따른 식기세척 세제는 난황에 대해서도 마찬가지로 매우 우수하고 유리한 세정력을 나타내었고, 참조 효소 블레이즈 에비티®는 2배의 양으로 사용되었기 때문에 기재된 더 나은 성능 (9.7 대 7.5)에 대한 이유는 단지 프로테아제 사용량이 더 많기 때문임을 의미한다. 따라서 본 발명에 따른 식기세척 세제는 눌러붙은 커스터드 얼룩과 같은 특히 완고한 얼룩에 대해 상당히 개선된 세정력을 갖는다는 것이 분명해졌다.

서열 목록

SEQUENCE LISTING

- <110> BASF SE
- <120> Festes Geschirrsp?mittel mit verbesserter Proteaseleistung
- <130> PF 75517
- <150> DE 102012215107.9
- <151> 24.08.2012
- <160> 3
- <170> PatentIn version 3.5
- <210> 1

<211> 269

<212> PRT

<213> Bacillus lentus

<400> 1

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala

1 5 10 15

His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp

20 25 30

Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser

35 40 45

Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr

50 55 60

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu

65 70 75 80

Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala

85 90 95

Asp Gly Arg Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala

100 105 110

Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser

115 120 125

Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly

130 135 140

Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser

145 150 155 160

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln

165 170 175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile

180 185 190

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr

195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
 165 170 175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
 180 185 190

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
 195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
 210 215 220

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
 225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
 245 250 255

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
 260 265

<210> 3

<211> 269

<212> PRT

<213> Bacillus lentus

<400> 3

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
 1 5 10 15

His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
 20 25 30

Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
 35 40 45

Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
 50 55 60

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
 65 70 75 80

Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
 85 90 95

Asp Gly Asp Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala

100 105 110

Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser

115 120 125

Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly

130 135 140

Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser

145 150 155 160

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln

165 170 175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile

180 185 190

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr

195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala

210 215 220

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile

225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu

245 250 255

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg

260 265