

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-512423

(P2004-512423A)

(43) 公表日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/37	C 1 1 D 3/37	4 H 0 0 3
C 0 8 F 8/00	C 0 8 F 8/00	4 J 1 0 0
C 1 1 D 3/04	C 1 1 D 3/04	
C 1 1 D 3/386	C 1 1 D 3/386	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2002-537844 (P2002-537844)	(71) 出願人	398056506
(86) (22) 出願日	平成13年9月12日 (2001.9.12)		ジェネンコア インターナショナル イン
(85) 翻訳文提出日	平成15年4月28日 (2003.4.28)		コーポレーテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/042170		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94
(87) 国際公開番号	W02002/034871		304-1013 パロ アルト ペイジ
(87) 国際公開日	平成14年5月2日 (2002.5.2)		ミル ロード 925
(31) 優先権主張番号	60/243,890	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成12年10月27日 (2000.10.27)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	60/257,422		弁理士 増井 忠次
(32) 優先日	平成12年12月20日 (2000.12.20)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 置換されたポリビニルアルコール塗膜を有する粒子

## (57) 【要約】

本発明は、粒子、例えば、酵素顆粒等を使用される改良された塗膜材料を提供する。特に、本発明は、改質PVAおよびこのような塗膜を含む粒子または顆粒を提供する。PVAは、PVAのヒドロキシルまたはアルコール基を親水性部分で置換することによって改質される。置換は、親水性の酸、アミン、チオールまたはこれらの組合せで達成することができる。ボレートまたは過ホウ酸塩と組合せられた塗膜を有する前記粒子を含む洗剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

置換された P V A を含有する塗膜を含み、それがボレート化合物と低い反応性を示す粒子。

## 【請求項 2】

P V A が、親水性の有機酸、アミン、チオール部分またはそれらの組合せで置換されている、請求項 1 に記載の粒子。

## 【請求項 3】

置換有機酸、アミン、チオール部分またはそれらの組み合わせが、25 における蒸留水 100 ml 当たり少なくとも 100 g の溶解度を有する、請求項 2 に記載の粒子。

10

## 【請求項 4】

P V A は、少なくとも幾つかのヒドロキシルまたはアルコール基をカルボン酸、メタクリルアミド、チオール基またはそれらの組み合わせにより置換することにより置換されている、請求項 1 に記載の粒子。

## 【請求項 5】

置換が、P V A の少なくとも 1 つの側鎖を生ずる、請求項 4 に記載の粒子。

## 【請求項 6】

P V A が、そのヒドロキシルまたはアルコール基のスルホン酸または硫酸による置換により置換されている、請求項 1 に記載の粒子。

## 【請求項 7】

P V A が、ヒドロキシルまたはアルコール基のカルボン酸塩およびスルホン酸塩による置換により置換されている、請求項 1 に記載の粒子。

20

## 【請求項 8】

P V A が、約 1 ~ 10 % のヒドロキシルまたはアルコールの置換により置換されている、請求項 1 に記載の粒子。

## 【請求項 9】

P V A のヒドロキシルまたはアルコール基の置換度が 1 ~ 100 mol % である、請求項 1 に記載の粒子。

## 【請求項 10】

さらに、水溶解性または水分散性の心と；1 つ以上の酵素とを含み、塗膜が心を取囲む、請求項 1 に記載の粒子。その心が、1 つ以上の酵素によって取囲まれたノンパレイユを含む、請求項 10 に記載の粒子。

30

## 【請求項 11】

水溶解性または分散性の心物質；

1 つ以上の酵素；および、

親水性の有機酸、アミン、チオール部分またはそれらの組み合わせ置換された P V A を含む塗膜を含み、それによって、その粒子がボレート化合物と低い反応性を示す粒子。

## 【請求項 12】

請求項 1 に記載の粒子とともにホウ素含有化合物を含有する洗剤組成物。

## 【請求項 13】

ホウ素含有化合物がホウ酸ナトリウムまたは過ホウ酸ナトリウムである、請求項 12 に記載の洗剤組成物。

40

## 【請求項 14】

請求項 12 に記載の粒子とともにホウ素含有化合物を含有する洗剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

関連出願

本出願は、2000 年 10 月 27 日に出版された米国予備出願 No. 60 / 243, 890 および 2000 年 12 月 20 日に出版された米国予備出願 No. 60 / 257, 422 の一部継続出願であり、これらの出願全部は、本明細書でそれらの全体を本明細書に組込

50

む。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 発明の分野

本発明は、粒子、例えば、酵素顆粒等に関する。特に、本発明は、このような粒子に対する塗膜に関する。

#### 【 0 0 0 3 】

##### 背景

多くの洗濯用洗剤は、ホウ素含有化合物、例えば、ホウ酸、ホウ酸ナトリウムまたは過ホウ酸ナトリウムを含有する。ホウ酸ナトリウムは、ボラックスとしてもまた公知であり、ビルダーまたはカルシウム金属イオン封鎖剤としても使用され、硬水における洗浄力を改善する。ボレート ( b o r a t e ) は、洗剤を pH 9 - 11 付近に緩衝する。それは、また、顔料土壌 ( p i g m e n t s o i l ) を安定化し、ある種の酵素、例えば、プロテアーゼおよびアミラーゼを安定化するように作用する。過ホウ酸ナトリウムは、1水和物または4水和物のいずれかの形で、過酸素漂白剤として幾つかの洗剤に添加される。単独；または、漂白活性剤、例えば、T A E D または N O B S との組合せにおいて、過ホウ酸塩は、洗浄機の水に希釈する時、i n s i t u で過酸化水素を発生し、過酸化水素は、ある種の酸化性の汚れ、例えば、蛋白質基体のしみを漂白するのに有効である。

#### 【 0 0 0 4 】

酵素は、多くの異なるタイプの汚れを加水分解し除去するそれらの効力ゆえに洗濯用洗剤に対する有用な添加剤である。例えば、プロテアーゼ、アミラーゼおよびリパーゼは、蛋白質、澱粉およびトリグリセリドオイルを基体とする汚れを除去する。幾つかの酵素は、布帛特性を改質または復元するそれらの有益性により有用である。例えば、セルラーゼは、ほつれるかまたはパイルしたセルロース繊維を取除き、綿基体布帛の色、テキスチャーおよび外観を復元するために使用することができる。粉末化した洗濯用洗剤においてこれらの有益性を達成するためには、酵素を粗砕した形で添加する必要がある。これら顆粒または粒子は、典型的には、熱；湿度；および、拡散可能な酸化体、例えば、過酸素漂白剤および過酸化水素に対して洗剤で貯蔵の間にバリエーションとして役割を果たす低透過性の強力な外側塗膜を必要とする。さらに、強靱または柔軟な外側塗膜は、酵素顆粒の機械的強度および磨耗抵抗を増大する補助となりうる。これは、顆粒が、例えば、洗剤製造プラントの製造ラインで取り扱う際に感作蛋白質ダストを生ずる傾向を低下させるのに重要である。感作ダストは、洗剤工場労働者にアレルギー応答を誘発することが公知であり、有効な酵素顆粒塗膜は、洗剤工場で空中浮揚酵素ダストおよびエアロソルのレベルを低下させる主要な手段である。

#### 【 0 0 0 5 】

ポリビニルアルコール ( P V A ) は、洗剤酵素顆粒に対する非常に有効な塗膜であることが立証されている。酵素顆粒塗膜における P V A の使用の例は、例えば、U . S . 特許 N o . 5 , 3 2 4 , 6 4 9 に見ることができる。P V A は、それが、同時に、水分および酸化体に対して浸透性の低い塗膜；強力かつ磨耗抵抗性の塗膜；および、冷水および高温水の両方の洗剤溶液と水に容易に溶解性である塗膜を提供する。それは、また、それが塗料溶液を容易に製造することができ、例えば、流動床噴霧コートにおいて理にかなった速度で酵素含有顆粒上に塗布することができるほどに十分に水溶性である。このような被覆プロセスは、前述の U . S . 特許 N o . 5 , 3 2 4 , 6 4 9 に記載されている。P V A は、広い範囲の分子量および加水分解度で使用する事ができ、当業者であれば、ポリマー塗膜の相対的な溶解度および物理的性質を調節し；被覆の容易さ；顆粒の溶解速度、顆粒の磨耗抵抗性；および、顆粒の水分および酸化体への浸透性のような因子を均衡させるのに最適とすることができるであろう。P V A は、また、水、グリセロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ホルムアミドおよびトリエタノールアミンアセテートならびにその他の多価アルコール化合物で容易に可塑化され、顔料および充填剤、例えば、二酸化チタン、タルクおよび炭酸カルシウムならびに染料と相溶性である。

#### 【 0 0 0 6 】

10

20

30

40

50

しかし、PVAの残念な特性の1つは、多数の化学種、例えば、ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、アルデヒドおよびある種の染料（例えば、Protamine, Mobay Corp.）によって架橋されるその傾向である。ボレート（borate）、過ホウ酸塩およびその他のホウ素含有化合物は、アルカリ性のpHでPVAのビシナルヒドロキシルで付加体を形成し、水不溶性の錯体またはゲルを生ずる。ボレート-PVAゲルのこの不溶性は、さらに酸性のpHに向かったシフトに基き可逆性である。また、攪拌またはより高温は、また、PVAの溶解および希釈がこれら条件下のPVAの架橋よりも迅速であるので、不溶性ゲル層の形成を防止することができる。残念なことに、多くの洗濯用途において、ボレートの存在および洗浄条件は、塗膜および酵素顆粒に存在するPVAの不溶化を生ずる。PVA塗膜は、典型的には、顔料または充填剤、例えば、二酸化チタンまたはタルクを含有し、一度、塗膜がゲル化または不溶化されると、それは、可視殻または残渣として残り、それが水和された時のガム状の性質により衣服に付着する。これらの殻は、衣服上で可視残基として分解せず、このことは、消費者にとって望ましくない。

10

#### 【0007】

PVA-被覆顆粒の架橋またはゲル化は、それらをボレートまたは過ホウ酸塩含有洗剤に使用不能とすることが多い。架橋度は、充填剤または増量剤塗料に、例えば、タルク、粘土、澱粉またはモルトデキストリンを添加することにより、ある程度改質することができる。PVAをその他の物質にブレンドさせて溶解性のフィルムまたはパウチを形成することは、U.S.特許No. 4,828,744およびU.S.特許No. 4,626,372に記載されている。しかし、PVAは、塗膜で10%w/wほどの低いレベルでさえ架橋しやすいであろうし、塗膜におけるPVAのこのような劇的低下は、そのバリエーションおよび機械的強度の特性を回避しやすい。U.S.特許No. RE34,988は、酵素を含有する溶解性のパウチであるが；しかし、パウチが、典型的には、均一な酵素放出を生じない改質PVAを記載している。

20

#### 【0008】

かくして、バリエーションおよび引張り強度特性を生ずるのに十分であるが、薬品、例えば、ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムおよびその他のホウ素含有化合物の存在でビニルポリマーまたはコポリマーの有意な架橋またはゲル化を生じないビニルポリマーまたはコポリマー組成物を有する粒子塗膜について当分野で必要性が存在する。

30

#### 【0009】

##### 発明の概要

本発明は、置換されたビニルポリマーまたはコポリマーを含み、それによって、ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムおよびその他のホウ素含有化合物と低い反応性を生ずるものの、許容可能なバリエーション、溶解度および機械的強度特性を維持する塗膜材料を有する粒子を提供する。本発明は、さらに、ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムまたはその他のホウ素含有化合物と、置換されたビニルポリマーまたはコポリマー塗膜材料を有する粒子とを含有する洗浄洗剤製品を含む。

#### 【0010】

好ましい実施態様において、塗膜材料は、ポリビニルアルコール（PVA）であるのがよく、例えば、充填剤、増量剤、可塑剤、顔料、染料等のその他の添加剤を有しても有しなくともよい。この実施態様において、PVAのヒドロキシルまたはアルコールの種々のパーセンテージ置換は、親水性有機酸、アミン、チオール部分または置換剤の組合せを使用して達成される。置換するために使用される物質の好ましい溶解度は、好ましくは、25の蒸留水100ml当たり少なくとも100gである。

40

#### 【0011】

好ましい実施態様において、PVAは、カルボン酸約1~10%で置換されている。もう1つの好ましい実施態様において、PVAは、カルボン酸とスルホン酸との組合せ約1~10%で置換されている。

#### 【0012】

50

好ましい実施態様において、置換されたPVAは、水溶性または分散性の心を1つ以上の酵素で取囲む。もう1つの好ましい実施態様において、洗剤組成物は、置換されたPVAで被覆された酵素粒子およびボレート化合物を含む。

#### 【0013】

本発明の置換されたPVA塗膜は、ボレート化合物での有意な架橋またはゲル化なくして良好なバリアーおよび機械的強度特性を示し、それによって、例えば、洗剤およびその他の洗浄化合物のような用途に対して、選択可能な特性、例えば、溶解速度を生ずるのに合わせて容易に製造される顆粒を提供する。

#### 【0014】

#### 発明の詳細な説明

驚くべきことに、置換されたビニルポリマーまたはコポリマー、好ましくは、ポリビニルアルコール(PVA)によって構成される材料で被覆された本発明の粒子または顆粒は、ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムおよびその他のホウ素含有化合物と低い反応性を示すことが見出された。本発明は、このような置換された塗膜材料で被覆された粒子または顆粒を提供する。1つの実施態様において、粒子は、被覆された酵素顆粒である。

#### 【0015】

好ましいPVAは、ビニルアセテートが発元モノマー単位であり、アセテート部分の大部分または全部(70~100%)が、続いて、加水分解されてアルコール部分になるホモポリマーまたはコポリマーと定義される。本発明で有用でありうるビニルポリマーとしては、ポリビニルアセテートおよびポリビニルピロリドンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。コポリマー、例えば、PVA-メチルメタクリレートコポリマーもまた本発明で使用する事ができる。PVAは、分子量、粘度の広範な範囲で市販入手可能であり、ポリビニルアセテート前駆体からの加水分解度が変わる。

#### 【0016】

ある種の改質は、ホウ素化合物、例えば、ボレートおよび過ホウ酸塩によりゲル化される傾向を有意に低下させるかまたはなくすPVA分子を製造することができるのに対し、酵素顆粒用の塗膜としてその有益な特性、例えば、そのバリアー特性、機械的強度および水溶解度を大部分無傷のまま残すことが本発明によって見出されている。文献に記載されているPVAの多くの改質は、それをより水溶性でなくするかまたはより耐水性とする効果を有し、これは、酵素顆粒塗膜に使用されるポリマーについて望ましくない。PVAのその他の改質は、PVAの真の改質ではなく、むしろ、新規ポリマー、例えば、ビニルモノマーと、その他のモノマー、例えば、アクリル系またはスチレン系群とのコポリマーの合成を含む。

#### 【0017】

本発明において、概して、PVAの側鎖アルコールまたはヒドロキシル基は、親水性部分により少なくとも一部置換されているが、置換は、また、その他の位置でも生ずる。用語親水性は、このコンテキストにおいて、蒸留水100ml当たり少なくとも100gの水への溶解度を有する酸、アミンまたはチオールを記載することを意味する。置換は、PVAを親水性の酸、アミンまたはチオールと反応されることによって達成される。例えば、PVAは、カルボン酸類(例えば、ギ酸、酢酸、コハク酸、アスコルビン酸、-COOH等)の1つと反応させて、カルボキシル化されたPVAを製造し、メタクリルアミドによりメタクリルアミド-PVAを形成し、スルホン酸または硫酸によりスルホン化されたPVAを製造し、または、チオールでスルフヒドリル-PVAを形成することができる。好ましいカルボン酸を表1に列挙するが、当業者であれば、その他のカルボン酸を使用し、本発明が表1の酸に限定されないことを認識できるであろう。また、PVAは、スルホン酸塩または硫酸塩およびカルボキシル化された化合物の組合せと反応させて、スルホン化およびカルボキシル化された両方の基を有するPVAを形成することができる。置換部分の好ましい濃度は、約1~10%、さらに好ましくは、約5~10%である。当業者であれば、粒子または顆粒特性を有する塗膜について選択される置換部分のパーセンテージは、被覆された粒子または顆粒についての所望される用途特性(例えば、溶解速度)に依存す

10

20

30

40

50

ることが認識されるであろう。

【0018】

生ずるカルボキシル化、スルホン化、アミド化またはチオール化されたPVAは、典型的には、未置換前駆体よりも良好な水溶解度を有するが、ホウ素化合物、例えば、ボレートまたは過ホウ酸塩による架橋が減少するかまたは架橋が無視される傾向を有する。顆粒塗膜の過ホウ酸塩の存在で不溶化される傾向は、簡単な試験（本明細書で“ゴースト試験”と称す）により容易に決定することができ、ここで、PVA-TiO<sub>2</sub>混合物（または、波長600nmで光を容易に吸収するいずれかのその他の不溶性充填剤とPVAとの混合物）で被覆された顆粒が、過ホウ酸ナトリウム緩衝液の攪拌溶液に加えられ、顆粒から放出されるTiO<sub>2</sub>の比率および度合いが、バルク緩衝溶液の濁度を時間の関数としてモニターすることによって測定される。溶解は、4.5g/リットル過ホウ酸ナトリウム・1水和物溶液200mlで室温、攪拌速度250rpmおよびビーカーサイズ250mlおよび攪拌バー1インチおよび径0.25インチで行った。ボレート緩衝液に添加した顆粒によって発生する生成濁度曲線は、ついで、ボレートおよび過ホウ酸塩を含まない水溶液に溶解した顆粒について発生する対照濁度と比較することができる。過ホウ酸塩緩衝液および過ホウ酸塩を含まない緩衝液で発生する速度と平衡濁度の比は、ついで、顆粒塗膜が過ホウ酸塩により架橋または不溶化される傾向の尺度とすることができる。

10

【0019】

本明細書で、物質は、それがゴースト試験によって決定されるように、過ホウ酸塩溶液中600nmでの吸光度対蒸留水中600nmでの吸光度の比6.0分で25%より大、さらに好ましくは、40%より大、最も好ましくは、60%より大を示す場合、ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムおよびその他のホウ素含有化合物と低い反応性を示すと言う。本発明の塗膜は、いずれの数の顆粒または粒子配合物、例えば、Enzoguard<sup>R</sup>と組合せても使用することができる。

20

【0020】

とりわけ、(US 5324649; Genencor International Inc., Rochester, NY参照)またはサビナーゼ顆粒(Novo Nordisk, Denmark)。本明細書でその教示を組込むことのできるその他の顆粒配合物の例としては、US 4689297; US 5814501; WO 9712958; US 4106991; WO 99/32613; PCT出願no. US 00/27888に開示されているもの; および、“Enzymes in Detergency.” ed. Jan H. van Ee, et al., Chpt. 15, pgs. 310-312 (Marcel Dekker, Inc., New York, NY (1997))に記載されているものが挙げられ; これらは、全て、参考とすることによって本明細書に特に組込む。

30

【0021】

本発明の粒子または顆粒に使用するのに適した心物質は、好ましくは、非常に加水分解性の物質、すなわち、水に容易に分散性または溶解性である物質である。心物質は、(水和される時にその一体性を維持することができず部分に分かれる)分散するか真水溶液に入ることによって可溶化する必要がある。粘土(ベントナイト、カオリン)、ノンパレイユおよび凝集した馬鈴薯澱粉が分散性であると考えられる。ノンパレイユは、その上に形成され; 球形の容器を回転することにおいて粉末および溶質の種晶への結合層によって球状に丸くされた種晶からなる球状粒子である。ノンパレイユは、典型的には、糖、例えば、シュクロース; および、粉末、例えば、コーンスターチの組合せからなる。あるいは、種晶物質としては、塩化ナトリウムおよびその他の無機塩が挙げられる。

40

【0022】

無機塩および/または糖および/または小さな有機分子によって構成される粒子も、また、本発明の心として使用することができる。このような心に組込むのに適した水溶性の成分としては: 塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、尿素、クエン酸、シュクロース、ラクトース等が挙げられる。水溶性成分は、水分散性の成分と組合せること

50

ができる。心は、種々の造粒技術、例えば、結晶化、沈殿、パン - コーティング、流動床コーティング、ロータリーアトマイゼーション、押出、シェロナイゼーションおよび高剪断凝集によって製造することができる。

#### 【0023】

本発明の顆粒または粒子の心は、さらに、以下の1つ以上を含んでもよい：充填剤、可塑剤または繊維質物質。本発明の心において有用な適した充填剤としては、嵩高さを付与し、コストを低減させるために使用されるかまたは最終顆粒において意図する酵素活性を調節する目的のために使用される不活性物質が挙げられる。このような充填剤の例としては、水溶性の薬剤、例えば、尿素、塩類、糖；および、水分散性の薬剤、例えば、粘土、タルク、シリケート、カルボキシメチルセルロースまたは澱粉が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の心において有用な適した可塑剤は、そのガラス転移温度を低下させるためにポリマーに添加される不揮発性の溶剤であり、それにより、脆性を低下させ、変形能を高める。典型的には、可塑剤は、低分子量有機化合物であり、可塑化されるポリマーに対して非常に特異的である。例としては、ポリオール（多価アルコール、例えば、グリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコールまたはポリエチレングリコールのような多くのヒドロキシル基を有するアルコール）；極性低分子量有機化合物、例えば、尿素；または、その他の公知可塑剤、例えば、ジブチルまたはジメチルフタレート；あるいは、水が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の心において有用な適した繊維質材料としては、引張り強度が高く、微細なフィラメントを形成することのできる材料が挙げられる。典型的な繊維質材料としては、セルロース、ガラス繊維、金属繊維、ゴム繊維、アズロン（コーン、ピーナッツおよびミルク中で天然に産する蛋白質から製造される）および合成ポリマー繊維が挙げられるが、これらに限定されるものではない。合成品としては、Rayon<sup>R</sup>、Nylon<sup>R</sup>、アクリル系、ポリエステル、オレフィン、Salan<sup>R</sup>、Spandex<sup>R</sup> およびVinal<sup>R</sup> が挙げられる。典型的なセルロース繊維は、平均繊維長さ160ミクロン、径約30ミクロンを有するであろう。

10

20

#### 【0024】

本発明の顆粒実施態様において、心は、単独；または、抗凝集剤、例えば、二酸化チタン、タルク；または、可塑剤、例えば、シュクロースまたはポリオールと組合せた置換されたPVAを使用する種晶（ノンパレイユ）で被覆するかまたは形成する上記列挙したような水溶性または分散性のノンパレイユである。置換されたPVAは、一部加水分解されたPVA；中程度に加水分解されたPVA；完全に加水分解されたPVA（全て上記定義した通り）；または、これらの混合物であってもよく、低い度合いから高い度合いの粘度を有する。好ましくは、心は、単独；または、シュクロースまたは当分野公知のそのような他の可塑剤と組合せて一部加水分解されたPVAで被覆されている。一部加水分解されたPVAは、それが顆粒の溶解の際に完全に加水分解されたPVAよりもより迅速な溶解およびより低い量の残渣を生ずるので好ましい。顆粒塗膜における置換されたPVAのレベルは、最終被覆顆粒重量の約0.5%～20%となるのがよい。本発明の顆粒の心は、上記したような心物質のいずれの塗膜をも含め、好ましくは、総被覆顆粒の約40～85重量%を占める。置換されたPVA塗膜の厚さは、所望により選択することができ、本明細書で記載する塗膜は、100μm未満厚さ、例えば、10～30μm厚さおよび13μm厚さであった。

30

40

#### 【0025】

本発明のプロセス実施態様において、心物質は、本明細書に記載するいずれの材料であってもよく、酵素層で被覆するためにグラニュレータに装填される。

#### 【0026】

いずれかの酵素または酵素の組合せを本発明で使用するすることができる。好ましい酵素としては、基質を加水分解することのできる酵素が挙げられる。このような酵素は、加水分解酵素として公知であり、例えば、プロテアーゼ（細菌、真菌、酸、中性またはアルカリ）；アミラーゼ（アルファまたはベータ）；リパーゼ；セルラーゼ；および、それらの混

50

合物が挙げられる。好ましいプロテアーゼは、また、US Re. 34, 606 および EP 1 30 7 5 6 に記載されているものであり、これら文献は、参考とすることによって本明細書に組込む。その他の好ましいプロテアーゼは、Proteins Producing An Altered Immunogenic Response And Methods of Making And Using The Same と題し、変性 T - 細胞エпитープを有するプロテアーゼ突然変異株を記載し、2000 年 2 月 8 日に出願された U. S. 特許出願シリアル No. 09 / 7 6 8 , 0 8 0 に記載されている。商標名 Multifect<sup>R</sup>、Purafect<sup>R</sup> および Properase<sup>R</sup> の下の好ましいプロテアーゼは、Genencor International, Inc. から入手される。好ましいプロテアーゼは、サブチリシンおよびセルラーゼ、突然変異種を含めいずれかのバシラス種から生産されるサブチリシンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明で使用するその他の酵素としては、とりわけ、酸化酵素、過酸化酵素、転移酵素、脱水酵素、還元酵素、ヘミセルラーゼおよび異性化酵素が挙げられる。1 つ以上の酵素が本発明の配合物に包含されうる。

10

20

30

40

50

#### 【0027】

本発明の酵素層は、好ましくは、選択した酵素以外に、ビニルポリマー、好ましくは、PVA を含有して、望ましくない残渣を生ずることなく望ましいふうに、酵素の放出を遅らせる。本発明の好ましい実施態様において、酵素層は、低い中粘度を有する中程度、完全にまたは超加水分解された PVA を含む。さらに好ましくは、PVA は、低い粘度を有するように完全に加水分解される。完全に加水分解された PVA は、顆粒重量約 0.25 ~ 3 % のレベルで、残留洗浄水塩素により酵素の中程度の酸化的不活性化を防止するかまたは汚れ蛋白質の洗浄液への放出前の酸化または自己分解による不活性化を防止するために酵素を遅延放出するという望ましい特性を生ずる。

#### 【0028】

本発明は、また、本発明の被覆された粒子または顆粒を含有する洗浄組成物；特に、ホウ素含有化合物（例えば、ホウ酸ナトリウムまたは過ホウ酸ナトリウム）を含む洗剤組成物に係る。洗浄組成物は、また、添加剤を含有してもよく、添加剤は、洗浄組成物において一般に使用される。これらは、漂白剤、界面活性剤、ビルダー、酵素および漂白触媒から選択されるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0029】

本発明の粒子または顆粒上の置換された PVA 塗膜の以下の典型的な実施例は、何ら限定する意図はなく、このような粒子または顆粒の驚くべきかつ有益な抗架橋特性を示す。実施例は、PVA 被覆粒子または顆粒についての所望される溶解速度が塗膜中の PVA 置換度を選択することによって達成することができることを示す。

#### 【0030】

##### 実施例

##### 実施例 1：

##### PVA および改質 PVA 顆粒塗膜の過ホウ酸塩緩衝液への溶解

##### 1 % カルボン酸

過ホウ酸塩溶液中の PVA 塗膜の架橋による不溶性について置換された PVA で被覆された酵素粒子または顆粒を試験するために、以下の検定または試験法を開発した。本方法は、試験される顆粒 200 mg を含有する試験溶液から時間の関数としての波長 600 nm における光の吸光度をモニターすることからなる。溶解は、攪拌速度 250 rpm およびビーカーサイズ 250 ml および攪拌バーの長さ 1 インチおよび幅 1 / 4 インチで攪拌しつつ、室温で 4.5 g / リットル過ホウ酸ナトリウム・1 水和物溶液 200 ml で行った。蒸留水を含む対照溶液もまた使用した。溶解は、塗膜中に含有される二酸化チタンからの溶液濁度の迅速な広がりによって示され、600 nm における溶液の吸光度の迅速な増大によって測定した。酵素顆粒の架橋または“ゴースティング (ghosting)” は、600 nm における吸光度によって示される溶液濁度の広がりが少ないかまたは全くないことによって示される。蒸留水で放出される濁度約 40 % 未満を有するボレート溶液



中での放出は、有意な架橋またはゴースティングの指標であり、25%未満の放出は、多大なゴースティングを示し、これは、洗浄またはその他の溶解用途において分解せず溶解しない塗膜残渣を生ずるであろう。

#### 【0031】

図1に“Enzoguard”<sup>TM</sup>塗膜対照として示されている未改質PVAを含有するゴースティング顆粒の例が本実施例にて示される。過ホウ酸塩溶液中で試験する時、この顆粒は、経時的に溶液濁度の広がりを非常にわずかしめ示さない。水中におけるこの顆粒の性能は、3分間以内に完全な溶解が生じたことを示す。PVA塗膜が1%カルボン酸改質PVAで置換されている顆粒もまたこの図に示されている。このような改質PVAは、KurarayからK-ポリマーKL-106として入手可能である。ヒドロキシル基の1%のみがカルボン酸基に改質された事実にもかかわらず、架橋またはゴースティングにおける有意な減少を観測することができることが分る。これは、過ホウ酸塩溶液の吸光度対蒸留水における吸光度を比較する時、Enzoguard対照と比較して、KL-106被覆試料についての吸光度対時間曲線における増大により分る。特に、6分後、KL-106ポリマーについての吸光度比が41.6%であるのに対し、他方、Enzoguard対照中の未改質PVAについて、吸光度比は、20.9%のみであり、多大なゴースティングまたは架橋を示す。(蒸留水のpHは、通常、幾分か酸性であり、これら顆粒について問題を示さないの、蒸留水中のカルボキシリックKL-106試料について観測される溶解度の小さな減少が予想される。)

以下の実施例2および実施例3に示されるように、PVAを改質するために使用されるカルボン酸のより高いパーセンテージでは、過ホウ酸塩溶液中での溶解挙動は、さらに改善され、驚くべきことには、幾つかの例において、水と比較して過ホウ酸塩溶液中により迅速かつより大量に溶解する顆粒を生ずる。

#### 【0032】

##### 実施例 2:

##### PVAおよび改質PVA顆粒塗膜の過ホウ酸塩緩衝液への溶解

##### 5%カルボン酸

上記考察したEnzoguard対照以外に、PVA塗膜を5%カルボン酸(-COOH基)改質PVAで置換した顆粒についての結果を図2に示す。この置換されたPVA分子を過ホウ酸塩中で示し、水に溶解させた。このような改質PVAは、KurarayからABA293Aとして入手可能である。カルボン酸基に改質された5%のヒドロキシル基では、架橋またはゴースティングは、さらに、最小レベルまで低下し、カルボキシ化されたPVAは、水中よりも過ホウ酸塩中により迅速にかつより大量に溶解する。これは、吸光度の比を比較する時、Enzoguard対照に関して、および、水中改質PVAに関して、ABA293A被覆試料についての吸光度対時間曲線における増大によって分る。特に、6分後、Enzoguard対照における未改質PVAの20.9%比と比較して、ABA293Aポリマーの吸光度は100%を上回る。

#### 【0033】

##### 実施例 3:

##### PVAおよび改質PVA顆粒塗膜の過ホウ酸塩緩衝液への溶解

##### 10%カルボン酸

上記考察したEnzoguard対照以外に、PVA塗膜を10%カルボン酸(-COOH)改質したPVAで置換した顆粒についての結果を図3に示す。この置換されたPVA分子は、過ホウ酸塩中に見られ、水に溶解する。このような改質されたPVAは、KurarayからABA294Aとして入手可能である。図3において明らかとなるが、過ホウ酸塩中のカルボキシ化されたPVAが水中のカルボン酸の結果と非常に類似し、Enzoguard対照中の未改質PVAの20.9%と比較して100%より大きい吸光度比を有する。カルボキシ化したPVAは、水中および過ホウ酸塩中においてやはり、Enzoguard対照よりも迅速に溶解する。10%ヒドロキシルまたはアルコール基置換結果は、実質的な架橋の減少を立証する。製造コストが問題となり、より高レベルの

置換が必要とされない場合、5%ヒドロキシル基置換が好ましいかもしれない。

#### 【0034】

##### 実施例 4：

PVAおよび改質PVA顆粒塗膜の過ホウ酸塩緩衝液への溶解

##### カルボン酸/スルホン酸の組合せ

上記考察したEnzoguard対照以外に、PVA塗膜をカルボン酸およびスルホン酸の組合せ、特に、2.5%カルボン酸(-COOH)および2.5%スルホン酸で置換し、それによって、5%改質PVAを構成する顆粒についての結果を図4に示す。この置換されたPVA分子は、過ホウ酸塩中に見られ、水に溶解する。このような改質されたPVAは、KurarayからSK5102として入手可能である。組合せカルボキシレートおよびスルホネート基に改質された5%ヒドロキシルでは、架橋は、その比を比較する時、Enzoguard対照と比較した水中および過ホウ酸塩中の結果の類似性によって示されるように実質的に減少することが認められる。特に、6分後、Enzoguard対照中の未改質PVA20.9%と比較して、SK5102ポリマーの吸光度は103%である。図4は、置換薬剤の組合せがゴースティングを低下させるのに等しく有用であることを立証する。

10

#### 【0035】

ポレート架橋を低下させるためにPVAを改質するのに適した置換基

親水性の部分、例えば、カルボン酸およびその他の有機酸、例えば、スルホン酸および硫酸；アミン；および、チオール化合物は、一部または完全な置換のいずれかでポリビニルアルコールのヒドロキシル基と反応させるための置換基として適した選択である。親水性の理にかなった試験は、水中化合物の中性未反応形の溶解度である。25で100gの水に加えた化合物の100gより大きい溶解度が親水性の指標となるであろう。

20

#### 【0036】

以下の表、表1は、化合物の溶解度を示し、PVAのヒドロキシル基の置換について適当であるかまたは不適当であろうことを示す。置換は、多くの可能な反応によって行われ、例えば、カルボキシレート基は、酸の縮合、環式酸無水物の直接反応によって置換することができ、本来のヒドロキシル基の位置でPVAにカルボン酸を導入する。親水性酸は、本来のヒドロキシル基の位置でPVAに酸基を導入するために置換することができる。

30

#### 【0037】

##### 【表1】

表1

化合物	溶解度 g/100mlH <sub>2</sub> O	PVA 置換基として 適当か？
ギ酸	無限	適当
酢酸	無限	適当
クエン酸	145	適当
マレイン酸	無限	適当
コハク酸	7.7	不適当
2-メルカプトエタノール	無限	適当
エタノールアミン	無限	適当
エタンチオール	0.67	不適当
硫酸	無限	適当
スルホン酸	無限	適当

40

#### 【0038】

また、化合物の組合せ、例えば、上記実施例4に示し、考察したカルボキシレートおよびスルホン酸塩の混合物を使用して、種々の置換をPVA分子上で生じさせることもできる。

50

## 【0039】

実施例1、図1において見られるように、1%ほどの低い置換レベルでゴースチングを低下させることが見出された。30,000 MWのPVA化合物についてより高いレベル、1%より大、10%ほどの高さに置換されたPVA化合物に過ホウ酸塩およびこのような溶液中で許容可能な溶解度を生ずるよう有効に機能することが見出された。

## 【0040】

前述した記載および実施例の種々のその他の実施例および変形例も、当業者であれば、その開示を読んだ後には、本発明の精神および範囲から逸脱することなく明らかとなるであろうし、本発明は、このような実施例または変形例の全てを特許請求の範囲の請求項内に包含することを意図する。本明細書で参考とした全ての刊行物および特許は、それらの全体を参考とすることによって本明細書に組込む。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

図1は、1%カルボン酸置換されたPVA塗膜と対照非置換PVA塗膜との溶解時間を示すグラフである。

## 【図2】

図2は、5%カルボン酸置換されたPVA塗膜と対照非置換PVA塗膜との溶解時間を示すグラフである。

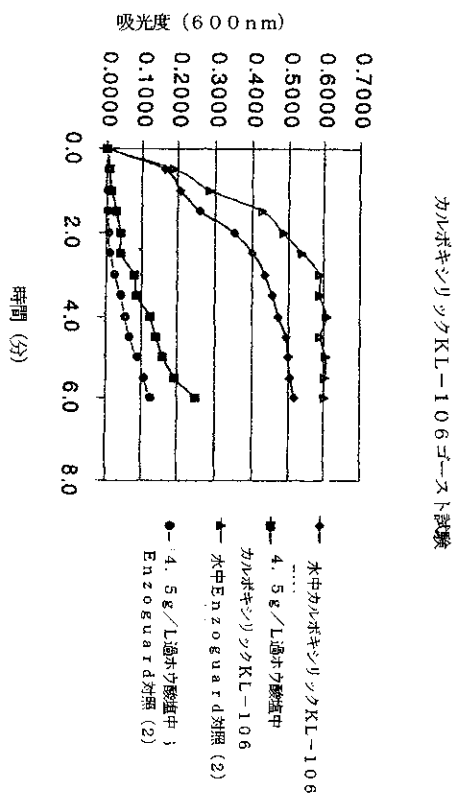
## 【図3】

図3は、10%カルボン酸置換されたPVA塗膜と対照非置換PVA塗膜との溶解時間を示すグラフである。

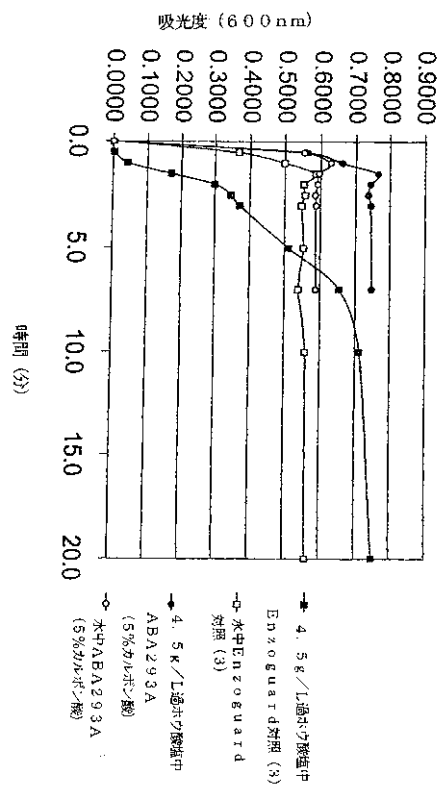
## 【図4】

図4は、置換されたPVA塗膜を生ずるのに使用されるカルボン酸/スルホン酸の5%組合せと対照非置換PVA塗膜との溶解時間を示すグラフである。

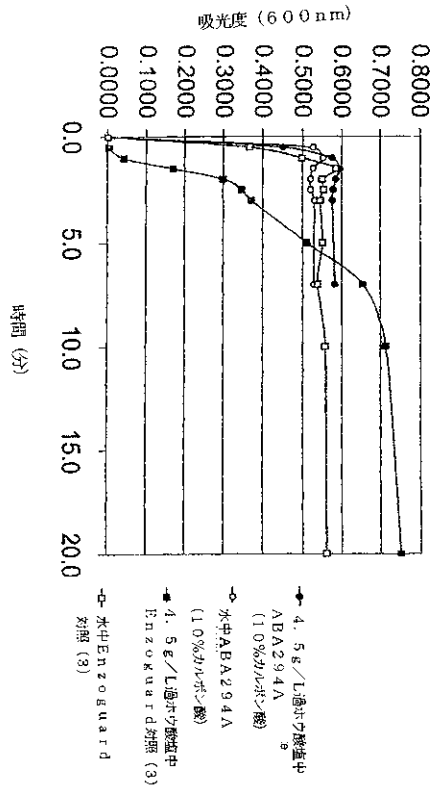
## 【図1】



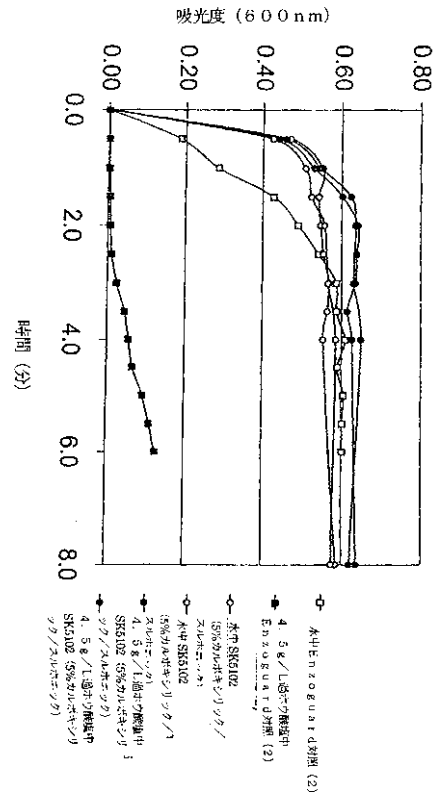
## 【図2】



【図 3】



【図 4】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
2 May 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/34871 A2

(51) International Patent Classification: C11D 3/37, 3/386, 3/39

GERBERT, Mark, S. [US/US]; 320 Moner Drive, Pacifica, CA 94034 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/12170

(74) Agent: STONE, Christopher, L., Genencor International, Inc., 925 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94304 (US).

(12) International Filing Date: 12 September 2001 (12.09.2001)

(81) Designated States (national): AB, AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GL, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, PA, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 64/243,890 27 October 2000 (27.10.2000) US  
64/257,122 30 December 2000 (30.12.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): GENENCOR INTERNATIONAL, INC. [US/US]; 925 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94304 (US).

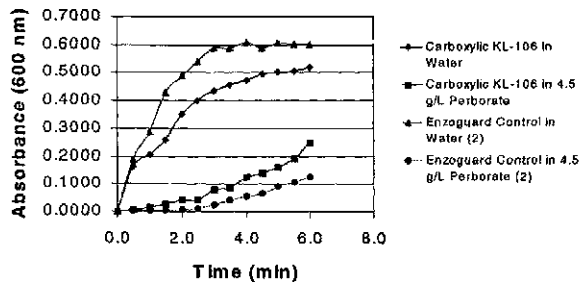
(84) Designated States (regional): AR(PO patent) (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW). Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM). European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): BECKER, Nathaniel, T. [US/US]; 1211 Avondale Road, Hillsborough, CA 94010 (US); FIENIN, Matthew, J. [US/US]; 129 W. Dana Street, #3, Mountain View, CA 94041 (US).Declaration under Rule 4.17:  
— of inventorship (Rule 4.17(iv) for US only)

[Continued on next page]

(54) Title: PARTICLE WITH SUBSTITUTED POLYVINYL ALCOHOL COATING

## Carboxylic KL-106 Ghost Test



(57) Abstract: The present invention provides an improved coating material for use with particles, such as enzyme granules, and the like. In particular, the present invention provides a modified PVA, as well as particles or granules that include such coating. The PVA is modified by substituting hydrophilic moieties for the hydroxyl or alcohol groups of the PVA. Substitution may be achieved with hydrophilic acids, amines, thiols, or combinations thereof.

WO 02/34871 A2

---

**WO 02/34871 A2**

**Published:**  
— without international search report and to be republished  
upon receipt of that report

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/34871

PCT/US01/42170

**PARTICLE WITH SUBSTITUTED POLYVINYL  
ALCOHOL COATING**

**5 RELATED APPLICATIONS**

This application is a continuation in part of U.S. Provisional Application No., 60/243,890, filed October 27, 2000, and U.S. Provisional Application No. 60/257,422, filed December 20, 2000, all of which are hereby incorporated herein in their entirety.

**10 FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to particles, such as enzyme granules, and the like. In particular, the present invention relates to coatings for such particles.

**BACKGROUND**

**15** Many laundry detergents contain boron-containing compounds such as boric acid, sodium borate or sodium perborate. Sodium borate, also known as borax, is used as a builder or calcium sequesterant, improving detergency properties in hard water. Borate buffers the detergent at around pH 9-11. It also acts to stabilize pigment soil and stabilize certain enzymes such as proteases and amylases. Sodium perborate, in either the monohydrate or tetrahydrate form, is added in some detergents as a peroxygen bleach. **20** Either alone or in combination with a bleach activator such as TAED or NOBS, perborate generates hydrogen peroxide in situ when diluted into the water of a washing machine, and the hydrogen peroxide is effective in bleaching certain oxidizable stains such as protein-based stains.

Enzymes are useful additives to laundry detergents for their efficacy in hydrolyzing **25** and removing many different types of stains. For example, proteases, amylases and lipases remove stains based on protein, starch, and triglyceride oils. Some enzymes are useful for their benefits in modifying or restoring fabric properties. For example, cellulases can be used to remove frayed or pilled cellulose fibers to restore the color, texture and appearance of cotton-based fabrics. To achieve these benefits in powdered laundry detergents, the **30** enzymes must be added in a granulated form. These granules or particles typically require a strong outer coating of low permeability to serve as a barrier during storage in the detergent against heat, humidity, and diffusible oxidants, such as peroxygen bleaches and hydrogen peroxide. Further, a tough or flexible outer coating can help to increase the mechanical strength and attrition-resistance of the enzyme granule. This is important in reducing the

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 2 -

tendency of the granule to produce sensitizing protein dusts upon handling, for example in the production line of a detergent manufacturing plant. Sensitizing dusts have been known to induce allergic responses in detergent factory workers, and effective enzyme granule coatings are a principal means of reducing the levels of airborne enzyme dusts and aerosols in detergent factories.

Polyvinyl alcohol (PVA) has proven to be a very effective coating for detergent enzyme granules. Examples of the use of PVA in enzyme granule coatings can be found, for example, in U.S. Pat. No. 5,324,649. PVA is particularly useful because it simultaneously provides a coating with reduced permeability to moisture and oxidants, a strong and attrition-resistant coating, and a coating, which is readily soluble in water and detergent solutions in both cold and hot water. It is also sufficiently water soluble that it can readily be prepared in coating solutions, and coated onto enzyme-containing granules at reasonable rates, for example in fluidized bed spray-coaters. Such a coating process is described in aforementioned U.S. Pat. No. 5,324,649. PVA is available in a wide range of molecular weights and degrees of hydrolysis, allowing one skilled in the art to control the relative solubility and physical properties of the polymer coating, which can be optimized to balance factors such as the ease of coating, dissolution rate of the granule, attrition resistance of the granule, and permeability of the granule to moisture and oxidants. PVA is also readily plasticized with water, glycerol, triethylene glycol, polyethylene glycol, formamide, and triethanolamine acetate, and other polyhydric compounds, and is compatible with pigments and fillers such as titanium dioxide, talc, and calcium carbonate, and dyes.

One of the unfortunate properties of PVA, however, is its tendency to become crosslinked by a number of chemical species, including sodium borate, sodium perborate, aldehydes, and certain dyes (e.g., Protamine, Mobay Corp.). Borates, perborates and other boron-containing compounds form adducts with the vicinal hydroxyl groups of PVA at



WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 3 -

residue, which attaches to clothing due to its gummy nature when hydrated. These shells persist as visible residue on clothing, which is undesirable to consumers.

The crosslinking or gelation of PVA-coated granules frequently makes them unacceptable for use in borate- or perborate-containing detergents. To some extent, the degree of crosslinking can be modified by the addition into the coating of fillers or extenders, such as talc, clay, starch or maltodextrin. Blending PVA with other substances to create soluble films or pouches is described in U.S. Pat. No. 4,828,744 and U.S. Pat. No. 4,626,372. However, the PVA will still tend to cross-link even at levels as low as 10% w/w in the coating, and such a drastic reduction of PVA in the coating tends to obviate its barrier and mechanical strength properties. U.S. Pat. No. RE34,988 describes a modified PVA, dissolvable pouch containing enzymes; however, pouches typically do not provide uniform enzyme release.

Thus there is a need in the art for a particle coating having a vinyl polymer or copolymer composition sufficient to provide barrier and tensile strength properties without significant crosslinking or gelation of the vinyl polymer or copolymer in the presence of chemicals such as sodium borate, sodium perborate and other boron containing compounds.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a particle having a coating material comprising a substituted vinyl polymer or copolymer thereby providing low reactivity with sodium borate, sodium perborate and other boron-containing compounds while maintaining acceptable barrier, solubility and mechanical strength properties. The invention further comprises cleaning and detergent products containing sodium borate, sodium perborate or other boron-containing compounds and the particle with the substituted vinyl polymer or copolymer coating material.

In a preferred embodiment the coating material may be polyvinyl alcohol (PVA) with or without other additions such as fillers, extenders, plasticizers, pigments, dyes and the like. In this embodiment, the substitution of variable percentages of the hydroxyl or alcohol groups of the PVA is achieved using hydrophilic organic acids, amines, thiol moieties, or a combination of substitution agents. Preferred solubility of the materials utilized to make the substitution is preferably at least 100 grams per 100 ml of distilled water at 25 degrees C.

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 4 -

In a preferred embodiment the PVA is substituted with about 1-10% carboxylic acid. In another preferred embodiment the PVA is substituted with about 1-10% of a combination of carboxylic and sulfonic acid.

In a preferred embodiment the substituted PVA surrounds a water soluble or dispersible core with one or more enzymes. In another preferred embodiment a detergent composition comprises an enzyme particle coated with the substituted PVA and a borate compound.

The substituted PVA coatings of the present invention exhibit good barrier and mechanical strength properties without significant crosslinking or gelation with borate compounds thereby providing easily manufactured granules that may be tailored to provide selectable properties, such as dissolution rates, for applications such as detergents and other cleaning compounds.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a graph showing dissolution times of 1 % carboxylic acid substituted PVA coatings and a control non-substituted PVA coating.

Fig. 2 is a graph showing dissolution times of 5% carboxylic acid substituted PVA coatings and a control non-substituted PVA coating.

Fig. 3 is a graph showing dissolution times of 10% carboxylic acid substituted PVA coatings and a control non-substituted PVA coating.

Fig. 4 is a graph showing dissolution times of a 5% combination of carboxylic/sulfonic acids used to provide a substituted PVA coating and control non-substituted PVA coating.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Surprisingly, it has been found that particles or granules of the present invention coated with a material comprised of a substituted vinyl polymer or copolymer, preferable polyvinyl alcohol (PVA) exhibit low reactivity with sodium borate, sodium perborate and other boron-containing compounds. The invention provides particles or granules coated with such a substituted coating material. In one embodiment, the particle is a coated enzyme granule.

The preferred PVA is defined as a homopolymer or copolymer in which vinyl acetate is a starting monomer unit and in which most or all (70-100%) of the acetate moieties are subsequently hydrolyzed to alcohol moieties. Other vinyl polymers that may be useful in the

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 5 -

present invention include, but are not limited to, polyvinyl acetate and polyvinyl pyrrolidone. Copolymers such as PVA-methylmethacrylate copolymer may also be used in the present invention. PVA is commercially available in a wide range of molecular weights, viscosities and varying degrees of hydrolysis from the polyvinyl acetate precursor.

5 It has been found by this invention that certain modifications can be made to the PVA molecule which significantly reduce or eliminate its tendency to be gelled by boron compounds such as borate and perborate, while leaving largely intact its beneficial properties as a coating for enzyme granules, such as its barrier properties, mechanical strength, and water solubility. Many modifications of PVA cited in the literature have the effect of making  
10 it less water soluble or more resistant to water, which would be undesirable for polymer used in enzyme granule coatings. Other modifications of PVA are not true modifications of PVA, but rather involve syntheses of novel polymers, such as copolymers of vinyl monomers and other monomers such as acrylic or styrene groups.

In this invention, generally the side chain alcohol or hydroxyl groups of the PVA are  
15 at least partially substituted by hydrophilic moieties, although substitutions also may occur at other locations. The term hydrophilic, in this context, is meant to describe an acid, amine, or thiol that has solubility in water of at least 100 grams per 100 mls of distilled water. Substitution is accomplished by reacting the PVA with hydrophilic acids, amines or thiols. For example, the PVA can be reacted with one of the class of carboxylic acids (for  
20 example, formic, acetic, succinic, ascorbic, -COOH, and so on) to produce a carboxylated PVA, by methacryl amide to form a methacrylamido-PVA, by sulfonic or sulfuric acid to produce a sulfonated PVA, or with thiols to form a sulfhydryl-PVA. Preferred carboxylic acids are listed in Table 1, although those skilled in the art will recognize that other carboxylic acids may be utilized and the invention is not limited to those acids in Table 1.  
25 Additionally, the PVA may be reacted with a combination of sulfonate, or sulfate and carboxylate compounds to form PVA having both sulfonated and carboxylated groups. Preferred concentrations of substitution moieties are between about 1 to 10%, and more preferred between about 5 to 10%. It will be recognized by those skilled in the art that the percentage of substitution moieties selected for a coating of a particle or granule properties  
30 depends upon a desired application property (e.g. dissolution rate) for the coated particle or granule.

The resulting carboxylated, sulfonated, amidated or thiolated PVA typically has better water solubility than the unsubstituted precursor, but reduced or a negligible tendency

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 6 -

to become crosslinked by boron compounds such as borate or perborate. The tendency of granule coatings to become insolubilized in the presence of perborate can be readily determined by a simple test (herein, "Ghost Test"), in which granules coated with a PVA-TiO<sub>2</sub> mixture (or a mixture of PVA with any other insoluble filler which readily absorbs light at a wavelength of 600 nm) are added to an agitated solution of sodium perborate buffer, and the rate and extent of TiO<sub>2</sub> released from the granule is measured by monitoring the turbidity of the bulk buffer solution as a function of time. Dissolution was performed with 200 mls of a 4.5-gram per liter sodium perborate monohydrate solution at room temperature with a stirring rate of 250 rpm and a beaker size of 250 ml and a stir bar length of 1 inch and diameter of 0.25 inches. The resulting turbidity curve generated for granules added to a borate buffer can then be compared to a control turbidity curve generated for granules dissolved in an aqueous solution free of borate or perborate. The ratio of the rates and equilibrium turbidities generated in the perborate and perborate-free buffers can then be taken as a measure of the tendency of the granule coating to become crosslinked or insolubilized by perborate.

Herein, a material is said to exhibit low reactivity with sodium borate, sodium perborate and other boron-containing compounds if it exhibits a ratio of the optical absorbance at 600 nm in perborate solution to the absorbance at 600 nm in distilled water of greater than 25 percent at 6.0 minutes, and more preferably greater than 40 percent, and most preferably greater than 60 percent, as determined by the Ghost Test.

The coatings of the present invention can be employed in connection with any number of granule or particle formulations, such as Enzoguard<sup>®</sup>

(See US 5324649; Genencor International Inc., Rochester, NY) or Savinase granules (Novo Nordisk, Denmark), among others. Other exemplary granule formulations which can incorporate the teachings herein include those disclosed in, US 4689297, US 5814501, WO 9712958, US 4106991, WO 99/32613, PCT application no. US 00/27888, and those described in "Enzymes In Detergency," ed. Jan H. van Ec. et al., Chpt. 15, pgs. 310-312 (Marcel Dekker, Inc., New York, NY (1997)); all of which are expressly incorporated herein by reference.

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 7 -

Core materials suitable for use in the particles or granules of the present invention are preferably of a highly hydratable material, i.e., a material that is readily dispersible or soluble in water. The core material should either disperse (fall apart by failure to maintain its integrity when hydrated) or solubilize by going into a true aqueous solution. Clays (bentonite, kaolin), nonpareils and agglomerated potato starch are considered dispersible. Nonpareils are spherical particles consisting of a seed crystal that has been built onto and rounded into a spherical shape by binding layers of powder and solute to the seed crystal in a rotating spherical container. Nonpareils are typically made from a combination of a sugar, such as sucrose, and a powder, such as corn starch. Alternate seed crystal materials include sodium chloride and other inorganic salts.

Particles composed of inorganic salts and/or sugars and/or small organic molecules also may be used as the cores of the present invention. Suitable water soluble ingredients for incorporation into such cores include: sodium chloride, ammonium sulfate, sodium sulfate, urea, citric acid, sucrose, lactose and the like. Water soluble ingredients can be combined with water dispersible ingredients. Cores can be fabricated by a variety of granulation techniques including: crystallization, precipitation, pan-coating, fluid-bed coating, rotary atomization, extrusion, spheronization and high-shear agglomeration.

The cores of the granules or particles of the present invention may further comprise one or more of the following: fillers, plasticizers or fibrous materials. Suitable fillers useful in cores of the present invention include inert materials used to add bulk and reduce cost, or used for the purpose of adjusting the intended enzyme activity in the finished granulate. Examples of such fillers include, but are not limited to, water soluble agents such as urea, salts, sugars and water dispersible agents such as clays, talc, silicates, carboxymethyl cellulose or starches. Suitable plasticizers useful in the cores of the present invention are nonvolatile solvents added to a polymer to reduce its glass transition temperature, thereby reducing brittleness and enhancing deformability. Typically, plasticizers are low molecular weight organic compounds and are highly specific to the polymer being plasticized. Examples include, but are not limited to, polyols (polyhydric alcohols, for example, alcohols with many hydroxyl groups such as glycerol, ethylene glycol, propylene glycol or polyethylene glycol), polar low molecular weight organic compounds such as urea, or other known plasticizers such as dibutyl or dimethyl phthalate, or water. Suitable fibrous materials useful in the cores of the present invention include materials which have high tensile strength and which can be formed into fine filaments. Typical fibrous materials include, but are not

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 8 -

limited to: cellulose, glass fibers, metal fibers, rubber fibers, azlon (manufactured from naturally occurring proteins in corn, peanuts and milk) and synthetic polymer fibers. Synthetics include Rayon®, Nylon®, acrylic, polyester, olefin, Samin®, Spandex® and Vinal®. Typical cellulose fibers would have an average fiber length of 160 microns with a diameter of about 30 microns.

In a granule embodiment of the present invention, the core is a water soluble or dispersible nonpareil, such as listed above, either coated by or built up from the seed crystal (nonpareil) using substituted PVA either alone or in combination with anti-agglomeration agents such as titanium dioxide, talc, or plasticizers such as sucrose or polyols. The substituted PVA may be partially hydrolyzed PVA, intermediately hydrolyzed PVA, fully hydrolyzed PVA (all as defined above), or a mixture thereof, with a low to high degree of viscosity. Preferably, the core is coated with partially hydrolyzed PVA, either alone or in combination with sucrose or such other plasticizer as known in the art. Partially hydrolyzed PVA is preferred because it results in faster dissolution and a lower amount of residue upon dissolution of the granule than fully hydrolyzed PVA. The level of substituted PVA in the granule coating may represent from about 0.5% to 20% of the weight of the final coated granule. The core of the granules of the present invention, including any coating on such core material as described above, preferably comprises between about 40-85% by weight of the entire coated granule. Although the thickness of the substituted PVA coating may be selected as desired, the coatings described herein were less than 100 µm thick, for example 10-30 µm thick and 1.3 µm thick.

In a process embodiment of the present invention, the core material, which may be any material described herein, is charged into the granulator for coating with an enzyme layer.

Any enzyme or combination of enzymes may be used in the present invention. Preferred enzymes include those enzymes capable of hydrolyzing substrates. Such enzymes, which are known as hydrolases, include, but are not limited to, proteases (bacterial, fungal, acid, neutral or alkaline), amylases (alpha or beta), lipases, cellulases and mixtures thereof. Preferred proteases are also those described in US Re. 34,606 and EP 0 130 756, and incorporated herein by reference. Other preferred proteases are described in U.S. Pat. App. Ser. No. 09/768,080, filed February 8, 2000, titled Proteins Producing An Altered Immunogenic Response And Methods Of Making And Using The Same, describing protease mutants having an altered T-cell epitope. Preferred proteases under the trade names

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 9 -

Multifect<sup>®</sup>, Purafect<sup>®</sup> and Properase<sup>®</sup>, are available from Genencor International, Inc. Preferred proteases are subtilisins and cellulases including, but not limited to, subtilisins produced from any *Bacillus* species, including mutants. Other enzymes that can be used in the present invention include oxidases, peroxidases, transferases, dehydratases, reductases, hemicellulases and isomerases, among others. One or more enzymes may be included in the formulations of the present invention.

The enzyme layer of the present invention preferably contains, in addition to the selected enzyme, a vinyl polymer, preferably PVA to delaying release of the enzyme in a desirable fashion while not causing undesirable residue. In a preferred embodiment of the present invention, the enzyme layer comprises intermediately, fully or super hydrolyzed PVA of low to medium viscosity. More preferably the PVA is fully hydrolyzed with a low degree of viscosity. Fully hydrolyzed PVA, at a level of about 0.25% to 3% of the granule weight, provides the desirable characteristic of delayed release of the enzyme to prevent immediate oxidative inactivation of the enzyme by residual wash water chlorine or to prevent inactivation by oxidation or autolysis before the release of stain peptides into the wash.

The present invention also relates to cleaning compositions containing the coated particles or granules of the invention; and especially to detergent compositions that include a boron-containing compound (e.g., sodium borate or sodium perborate). The cleaning compositions may additionally contain additives, which are commonly used in cleaning compositions. These can be selected from, but not limited to, bleaches, surfactants, builders, enzymes and bleach catalysts.

The following representative examples of the substituted PVA coatings on the particles or granules of the present invention, which are not intended to be limiting, illustrate the surprising and beneficial anti-cross linking properties of such particles or granules. The examples illustrate that a desired dissolution rate for a PVA coated particle or granule may be obtained by selecting the extent of PVA substitution in the coating.

#### EXAMPLES

##### Example 1:

##### **Dissolution of PVA and Modified PVA Granule Coatings in Perborate Buffer 1% Carboxylic Acid**

To test enzyme particles or granules coated with substituted PVA for insolubility due to crosslinking of the PVA coating in perborate solution the following assay or test method

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 10 -

was developed. The method consists of monitoring the optical absorbance of light at a wavelength of 600 nm as a function of time from a test solution containing 200 mg of the granules to be tested. Dissolution was performed with 200 mls of a 4.5g/liter sodium perborate monohydrate solution at room temperature with a stirring rate of 250 rpm and a beaker size of 250 ml and a stir bar length of 1 inch and width of ½ inch. A control solution containing distilled water was also used. Dissolution was indicated by a rapid development of solution turbidity from the titanium dioxide contained in the coating and was measured by a rapid increase in the absorbance of the solution at 600 nm. Crosslinking or "ghosting" of the enzyme granules was indicated by little or no development in solution turbidity as was indicated by the absorbance at 600 nm. The release in borate solution of less than about 40% of the turbidity released in distilled water is an indication of significant crosslinking or ghosting, and the release of less than 25% indicates serious ghosting, which would give rise to persistent undissolved coating residues in a wash or other dissolution application.

Shown in this example is an example of a ghosting granule containing unmodified PVA which is shown as the "Enzoguard"™ coating control in Figure 1. One can see very little solution turbidity develop with time for this granule when it is tested in the perborate solution. The performance of this same granule in water indicates full dissolution has occurred within 3 minutes. A granule in which the PVA coating has been replaced with a 1% carboxylic acid modified PVA is also shown in this figure. Such a modified PVA is available as K-Polymer KL-106 from Kuraray. It can be seen that despite the fact that only 1% of the hydroxyl groups have been modified to the carboxylic acid group, a significant decrease in crosslinking or ghosting can be observed. This is seen by the increase in the absorbance versus time curve for the KL-106 coated sample, relative to the Enzoguard control, when the ratios of absorbances in perborate solution to absorbances in distilled water are compared. In particular, after six minutes, the absorbance ratio for the KL-106 polymer is 41.6%, whereas for the unmodified PVA in the Enzoguard control, the absorbance ratio is only 20.9%, indicating serious ghosting or crosslinking. (The small decrease in solubility observed for the Carboxylic KL-106 sample in distilled water is to be expected since the pH of distilled water is usually slightly acidic and does not present a problem for these granules).

With higher percentages of the carboxylic acid used to modify PVAs, as shown in Examples 2 and 3 below, dissolution behavior in perborate solutions further improved, surprisingly providing, in some instances, granules that dissolved faster and to a greater degree in perborate solutions as compared to water.



**Example 2:****Dissolution of PVA and Modified PVA Granule Coatings in Perborate Buffer****5% Carboxylic Acid**

5 Shown in Figure 2, in addition to the Enzoguard controls discussed above, are results for a granule in which the PVA coating has been replaced with a 5% carboxylic acid (-COOH group) modified PVA. This substituted PVA molecule is shown in perborate and dissolved in water. Such a modified PVA is available as ABA293A from Kuraray. It can be seen that with 5% of the hydroxyl groups modified to the carboxylic acid group, crosslinking or ghosting is further reduced to a minimum level and the carboxylated PVA dissolves faster and to a greater degree in perborate than in water. This is seen by the increase in the absorbance versus time curve for the ABA293A coated sample, relative to the Enzoguard control and relative to the modified PVA in water, when the ratios of absorbances are compared. In particular, after six minutes, the absorbance of the ABA293A polymer exceeds  
15 100% compared to the 20.9% ratio of the unmodified PVA in the Enzoguard control.

**Example 3:****Dissolution of PVA and Modified PVA Granule Coatings in Perborate Buffer****10% Carboxylic Acid**

20 Shown in Figure 3, in addition to the Enzoguard controls discussed above, are results for a granule in which the PVA coating has been replaced with a 10% carboxylic acid (-COOH) modified PVA. This substituted PVA molecule is shown in perborate and dissolved in water. Such a modified PVA is available as ABA294A from Kuraray. As will be apparent in Fig. 3, the carboxylated PVA in perborate results are very similar to the results of carboxylic acid in water, having an absorbance ratio of greater than 100% compared to the  
25 20.9% ratio of the unmodified PVA in the Enzoguard control. The carboxylated PVA, in water and in perborate, also dissolves more rapidly than the Enzoguard control. The 10% hydroxyl or alcohol group replacement results demonstrate substantial crosslinking reduction. Where manufacturing costs are an issue and higher levels of substitution are not required, the 5% hydroxyl group substitution may be preferred.  
30

**Example 4:****Dissolution of PVA and Modified PVA Granule Coatings in Perborate Buffer  
Carboxylic/Sulfonic Combination**

5 Shown in Figure 4, in addition to the Enzoguard controls discussed above, are results for a granule in which the PVA coating has been replaced with a combination of carboxylic and sulfonic acids, specifically, 2.5% carboxylic acid (-COOH) and 2.5% sulfonic acid thereby constituting a 5% modified PVA. This substituted PVA molecule is shown in  
 10 perborate and dissolved in water. Such a modified PVA is available as SK5102 from Kuraray. It can be seen that with 5% of the hydroxyl groups modified to the combination carboxylate and sulfonate groups, crosslinking is substantially reduced as shown by the similarity of the results in water and in perborate compared to the Enzoguard control when the ratios are compared. In particular, after six minutes, the absorbance of the SK5102 polymer is 103% compared to the 20.9% ratio of the unmodified PVA in the Enzoguard  
 15 control. Figure 4 demonstrates that combinations of substitution agents are equally useful in reducing ghosting.

**Substitution Groups suitable  
for modifying PVA to reduce borate-crosslinking**

20 Hydrophilic moieties such as carboxylic and other organic acids such as sulfonic and sulfuric acids, amines, and thiol compounds are suitable choices as substituting groups for reacting with the hydroxyl groups of polyvinyl alcohol, either for partial or complete substitution. A reasonable test of hydrophilicity is the solubility of the neutral unreacted form of the compound in water. A solubility of greater than 100 grams of compound added  
 25 to 100 grams water at 25 degrees C will be taken as an indication of hydrophilicity.

The following table, Table 1, gives the solubilities of compounds, which would be suitable and unsuitable for substitution of the hydroxyl groups of PVA. Substitution can be carried out by many possible reactions, e.g., carboxylate groups can be substituted by the condensation of the acid, or direct reaction of the cyclic acid anhydride, so as to introduce  
 30 the carboxylic acid group into the PVA at the locus of the original hydroxyl group. Hydrophilic acids can be substituted to introduce the acid group into the PVA at the locus of the original hydroxyl group.

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 13 -

TABLE I

Compound	Solubility g/100 ml H <sub>2</sub> O	Suitable as PVA Substituent?
formic acid	infinite	yes
acetic acid	infinite	yes
citric acid	145	yes
maleic	infinite	yes
succinic	7.7	no
2-mercaptoethanol	infinite	yes
ethanolamine	infinite	yes
ethanethiol	0.67	no
sulfuric acid	infinite	yes
sulfonic acid	infinite	yes

Additionally, different substitutions may occur on a PVA molecule using a combination of compounds, such as the mixture of carboxylate and sulfonate shown and discussed in Example 4 above.

Levels of substitution as low as 1% have been found to reduce ghosting as seen in Example 1, Figure 1. Higher levels, greater than 1% and as high as 10% for a 30,000 MW PVA compound have been found to function effectively to provide a substituted PVA compound with an acceptable solubility in perborate and other such solutions.

Various other examples and modifications of the foregoing description and examples will be apparent to a person skilled in the art after reading the disclosure without departing from the spirit and scope of the invention, and it is intended that all such examples or modifications be included within the scope of the appended claims. All publications and patents referenced herein are hereby incorporated by reference in their entirety.

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 14 -

## CLAIMS

1. A particle comprising a coating containing a substituted PVA, which exhibits low reactivity with borate compounds.
2. The particle of Claim 1 wherein the PVA is substituted with a hydrophilic organic acid, amine, thiol moiety, or combination thereof.
3. The particle of Claim 2 wherein the substituting organic acid, amine, thiol moiety, or combination thereof has a solubility of at least 100 grams per 100 ml distilled water at 25 degrees C.
4. The particle of Claim 1 wherein the PVA is substituted by replacement of at least some hydroxyl or alcohol groups with a carboxylic acid, methacryl amide, thiol group, or combination thereof.
5. The particle of Claim 4 wherein the replacement occurs at least one side chain of the PVA.
6. The particle of Claim 1 wherein the PVA is substituted by replacement of the hydroxyl or alcohol groups with sulfonic or sulfuric acid.
7. The particle of Claim 1 wherein the PVA is substituted by replacement of hydroxyl or alcohol groups with a combination of carboxylate and sulfonate.
8. The particle of Claim 1 wherein the PVA is substituted by replacement of about 1 – 10% hydroxyl or alcohol groups.
9. The particle of Claim 1 wherein a degree of substitution of the hydroxyl or alcohol groups of PVA is 1 – 100 mole%.

WO 02/34871

PCT/US01/42170

- 15 -

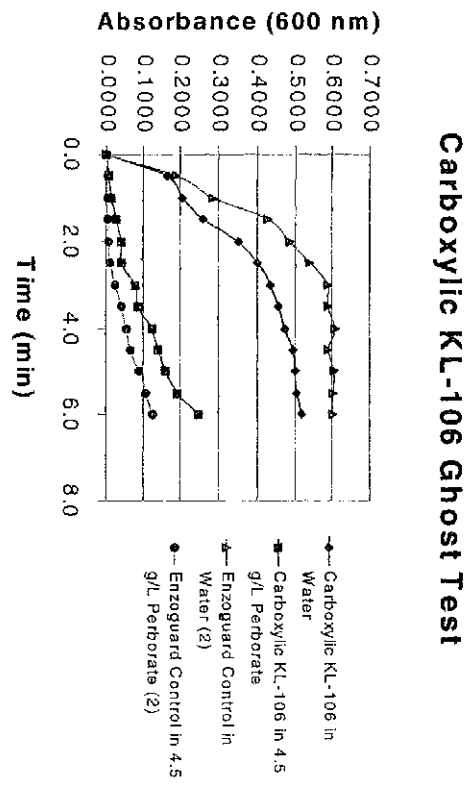
10. The particle of Claim 1 further comprising a water soluble or water dispersible core and one or more enzymes, the coating surrounding the core. The particle of Claim 10 wherein the core comprises a nanoparticle surrounded by the one or more enzymes.

11. A particle comprising:  
water soluble or dispersible core material;  
one or more enzymes; and  
a coating comprising PVA substituted with a hydrophilic organic acid, amine, thiol moiety, or combination thereof whereby the particle exhibits low reactivity with borate compounds.

12. A detergent composition containing a boron-containing compound together with the particle of Claim 1.

13. The detergent composition of Claim 12 wherein the boron-containing compound is sodium borate or sodium perborate.

14. A detergent composition containing a boron-containing compound together with the particle of Claim 12.

**FIGURE 1**

WO 02/34871

2/4

PCT/US01/42170

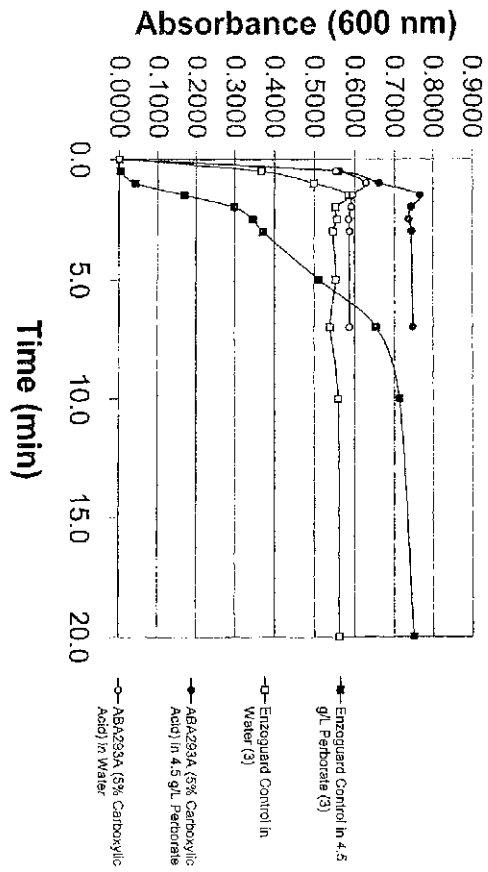


Figure 2

WO 02/34871

3/4

PCT/US01/42170

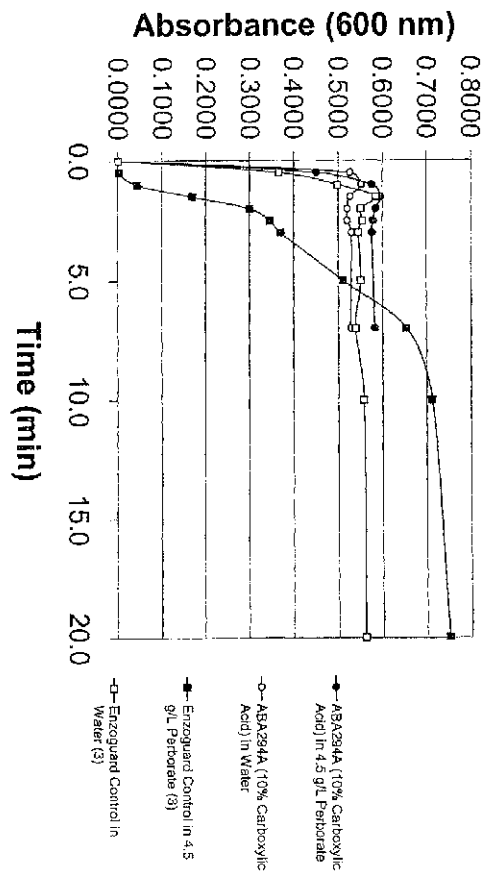
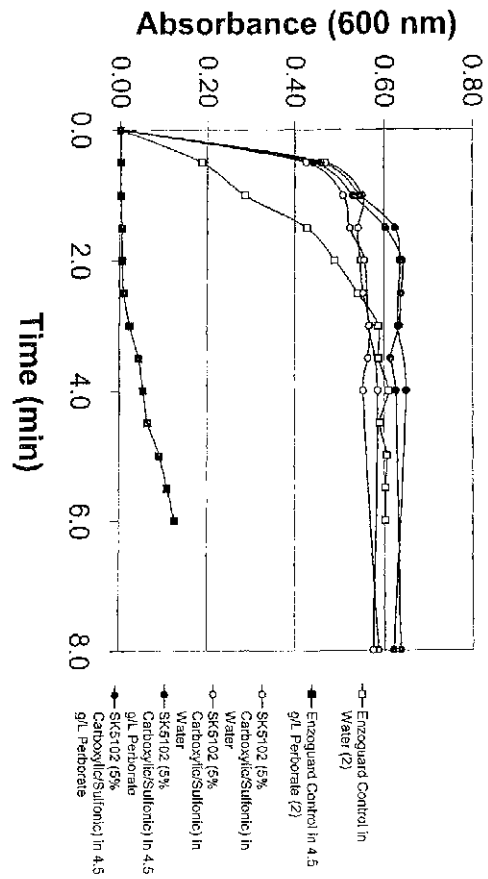


Figure 3



**Figure 4**

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
2 May 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/034871 A3(51) International Patent Classification: C11D 3/37  
3/386, 3/39

(21) International Application Number: PCT/US01/02170

(22) International Filing Date:  
12 September 2001 (12.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
60/243,890 27 October 2000 (27.10.2000) US  
60/257,422 20 December 2000 (20.12.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): GENFENCOR INTERNATIONAL, INC. [US/US]; 925 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94304 (US).

(72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): BECKER, Nathaniel, T. [US/US]; 1771 Avenida Road, Redwood, CA 94010 (US); FLYNN, Matthew, J. [US/US]; 120 W. Dana Street, #2, Mountain View, CA 94041 (US); GEBERT, Mark, S. [US/US]; 320 Manor Drive, Pacific, CA 94044 (US).

(74) Agent: STONE, Christopher, L.; Genencor International, Inc., 925 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94304 (US).

(81) Designated States (optional): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (optional): ARIPPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CF, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:  
— of inventorship (Rule 4.17(a)) for US onlyPublished:  
with international search report(88) Date of publication of the international search report:  
12 September 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/034871 A3

(54) Title: PARTICLE WITH SUBSTITUTED POLY(VINYL ALCOHOL) COATING

(57) Abstract: The present invention provides an improved coating material for use with particles, such as enzyme granules, and the like. In particular, the present invention provides a modified PVA, as well as particles or granules that include such coating. The PVA is modified by substituting hydrophilic moieties for the hydroxyl or deoal groups of the PVA. Substitution may be achieved with hydrophilic acids, amines, imides, or combinations thereof. Detergent compositions comprising said particles with coating in combination with borates or perborates.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PC1/US 01/42170
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C11D3/37 C11D3/38 C11D3/39		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 266 796 A (SHOWA DENKO KK) 11 May 1988 (1988-05-11) page 2, line 44 - page 3, line 19 page 4, line 3-9, 32-36 claims 1-4	1-4, 10-14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198904 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1989-029664 XP002197642 & JP 63 305198 A (KURARAY CO LTD), 13 December 1988 (1988-12-13) abstract -/-	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document (as published on or after the international filing date) "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is used to calculate the priority date of another claim or other special reason (see specification) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date (except)		
*1* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *2* document of particular relevance; the claimed invention can be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *3* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *4* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 April 2002		15/05/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818, Paterden 2 70 - 2280 HV Hilversum Tel: (+31-70) 340-3043, Tx: ST 651 spe nl Fax: (+31-70) 340-3015		Authorized officer Bertran Nadal, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PL 1/US 01/42170
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
A	WO 93 22417 A (UNILEVER) 11 November 1993 (1993-11-11) page 5, line 12 -page 6, line 11 page 20, line 12-34 examples	1,4,5, 8-14
A	US 4 626 372 A (KAUFMANN EDWARD J ET AL) 2 December 1986 (1986-12-02) cited in the application column 3, line 52 -column 4, line 3 examples 16-23	1-14
A	WO 93 07263 A (GENENCOR INT) 15 April 1993 (1993-04-15) page 3, paragraph 2 -page 4, paragraph 3 page 11, last paragraph	1,10-14
A	US RE34988 E (KAUFMANN EDWARD J ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) cited in the application column 3, line 36-39 column 4, line 61 -column 5, line 10	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Int. Appl. No. PC1/US 01/42170	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0266796	A	11-05-1988	DE 3778118 D1	14-05-1992	
			EP 0266796 A1	11-05-1988	
			JP 2562624 B2	11-12-1996	
			JP 63252543 A	19-10-1988	
			US 4898781 A	06-02-1990	
JP 63305198	A	13-12-1988	NONE		
WO 9322417	A	11-11-1993	US 5281357 A	25-01-1994	
			AU 4261393 A	29-11-1993	
			DE 69303293 D1	25-07-1996	
			DE 69303293 T2	21-11-1996	
			WO 9322417 A1	11-11-1993	
			EP 0672102 A1	20-09-1995	
			ES 2091001 T3	16-10-1996	
			JP 7506137 T	06-07-1995	
			US 5281355 A	25-01-1994	
			US 5385959 A	31-01-1995	
			ZA 9303026 A	29-10-1994	
US 4626372	A	02-12-1986	US 4828744 A	09-05-1989	
			AT 34999 T	15-06-1988	
			AU 597328 B2	31-05-1990	
			AU 6767987 A	25-06-1987	
			AU 565500 B2	17-09-1987	
			AU 9021582 A	19-05-1983	
			BR 8206469 A	27-09-1983	
			CA 1230795 A1	29-12-1987	
			CA 1240231 A2	09-08-1988	
			DE 3278638 D1	14-07-1988	
			EP 0079712 A1	25-05-1983	
			ES 517586 D0	16-12-1983	
			ES 8401553 A1	01-03-1984	
			GR 77732 A1	25-09-1984	
			JP 1705663 C	27-10-1992	
			JP 3070760 B	08-11-1991	
			JP 58087145 A	24-05-1983	
			MX 9206308 A1	31-05-1994	
			MX 165884 B	07-12-1992	
WO 9307263	A	15-04-1993	AT 210723 T	15-12-2001	
			AU 677166 B2	17-04-1997	
			AU 2803192 A	03-05-1993	
			CA 2120620 A1	15-04-1993	
			DE 69232290 D1	24-01-2002	
			DK 610321 T3	08-04-2002	
			EP 0610321 A1	17-08-1994	
			FI 941575 A	06-04-1994	
			JP 7500013 T	05-01-1995	
			KR 268245 B1	15-09-2000	
			WO 9307263 A2	15-04-1993	
US RE34988	E	04-07-1995	US 5879920 A	09-03-1999	
			US 5324649 A	28-06-1994	
			US 4885105 A	05-12-1989	
			US 4747976 A	31-05-1988	
			AU 604890 B2	03-01-1991	
			AU 1608288 A	17-11-1988	

Form PCT/ISA/210 (patent form for annex) (July 1992)

International Application No. PCT/US 01 A2170

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1 8-10 12 13 partially

Present claim 1 relates to a polymer defined by reference to a desirable characteristic or property, namely a substituted polyvinyl alcohol, which exhibits low reactivity with borate compounds.

The claim covers all polymers having this characteristic or property, whereas the application provides support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT for only a very limited number of such polymers. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Independent of the above reasoning, the claims also lack clarity (Article 6 PCT). An attempt is made to define the polymer by reference to a result to be achieved. Again, this lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be clear, supported and disclosed, namely those parts relating to the substituted polyvinyl alcohol polymers, wherein the polymer is substituted with an organic acid, amine, thiol moiety or a combination thereof, as mentioned in claim 2.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Initial Application No. PCT/US 01/42170	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US RE34988	E	BR 8802311 A	13-12-1988
		CA 1309924 A1	10-11-1992
		DE 3885507 D1	16-12-1993
		DE 3885507 T2	03-03-1994
		EP 0291198 A2	17-11-1988
		ES 2059512 T3	16-11-1994
		JP 1014244 A	18-01-1989
		MX 166114 B	21-12-1992
		TR 25210 A	26-11-1992

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100077506

弁理士 戸水 辰男

(72)発明者 ベッカー, ナサニエル・ティー

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 0 1 0, ヒルズボロー, アボンデール・ロード 1 2 1 1

(72)発明者 フライン, マシュー・ジェイ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 0 4 1, マウンテン・ビュー, ウエスト・ダナ・ストリート  
1 2 9, ナンバー 3

(72)発明者 ゲバート, マークス・エス

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 0 4 4, パシフィカ, マナー・ドライブ 3 2 0

F ターム(参考) 4H003 BA10 DA01 EA18 EA20 EB33 EC01 EE05

4J100 AD02P BA16H BA35H BA52H BA56H CA01 CA31 HA61 JA57