

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5775788号  
(P5775788)

(45) 発行日 平成27年9月9日 (2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日 (2015.7.10)

(51) Int.Cl.	F I
C 1 1 D 1/28 (2006.01)	C 1 1 D 1/28
C 1 1 D 1/14 (2006.01)	C 1 1 D 1/14
C 1 1 D 1/29 (2006.01)	C 1 1 D 1/29
C 1 1 D 1/22 (2006.01)	C 1 1 D 1/22
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-225129 (P2011-225129)	(73) 特許権者 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日 平成23年10月12日 (2011.10.12)	
(65) 公開番号 特開2013-82847 (P2013-82847A)	(74) 代理人 100087642 弁理士 古谷 聡
(43) 公開日 平成25年5月9日 (2013.5.9)	(74) 代理人 100076680 弁理士 溝部 孝彦
審査請求日 平成26年9月17日 (2014.9.17)	(74) 代理人 100098408 弁理士 義経 和昌
	(72) 発明者 渡辺 義幸 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内

最終頁に続く

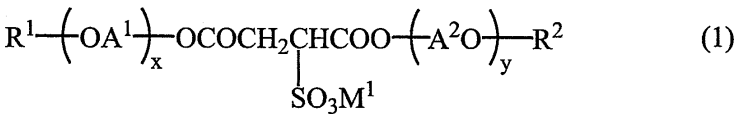
(54) 【発明の名称】 手洗い用食器洗浄剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記一般式(1)で表されるスルホコハク酸アルキルエステル又はその塩0.1～30質量%、(b)炭素数8～21の炭化水素基と、硫酸エステル塩基又はスルホン酸塩基とを有する陰イオン界面活性剤〔但し(a)を除く〕1～50質量%、及び(c)重量平均分子量3,000～15,000のポリプロピレングリコール0.01～20質量%を含有する手洗い用食器洗浄剤組成物。

【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>は、炭素数5～18のアルキル基又は水素原子、R<sup>2</sup>は、炭素数1～18のアルキル基又は水素原子である。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同時に水素原子である場合を除く。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基、x、yは平均付加モル数でありそれぞれ独立に0～6である。M<sup>1</sup>は陽イオンである。〕

**【請求項 2】**

更に (d) 含マグネシウム無機化合物を含有する請求項 1 記載の手洗い用食器洗浄剤組成物。

**【請求項 3】**

更に (e) アルキルグリセリルエーテル (アルキル基の炭素数は 6 ~ 18) を含有する請求項 1 又は 2 記載の手洗い用食器洗浄剤組成物。

**【請求項 4】**

(b) が、炭素数 8 ~ 18 のアルキル基を有するアルキル硫酸エステル塩、炭素数 8 ~ 18 のアルキル基を有し炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基の平均付加モル数が 0.1 ~ 6 であるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 8 ~ 15 のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、並びに炭素数 10 ~ 15 のアルカンスルホン酸塩から選ばれる陰イオン界面活性剤である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載の手洗い用食器洗浄剤組成物。

10

**【請求項 5】**

組成物中の全界面活性剤の含有量に対する (a)、(b)、及び (c) の合計質量が 50 ~ 100 質量%である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項記載の手洗い用食器洗浄剤組成物。

**【請求項 6】**

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項記載の手洗い用食器洗浄剤組成物を用いた洗浄液で食器を手洗い洗浄し、その後、水を用いてすすぎを行う、食器の洗浄方法。

**【発明の詳細な説明】**

20

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、手洗い用食器洗浄剤組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

手洗い用食器洗浄剤には、洗浄時に豊かな泡立ちと洗浄時の泡の持続性が求められる。この起泡性 / 泡持続性は洗浄持続性との相関がある非常に重要な物性であり、これまで起泡性 / 泡持続性に優れる洗浄剤の開発が主に行われてきた。

**【0003】**

特許文献 1 には、スルホスクシネートを含有し、起泡性が高く洗浄力に優れた食器洗浄用に好適な洗浄剤の技術が開示されている。また、特許文献 2 にはジアルキルスルホスクシネート類とアミノオキシド類を含有する食器洗浄剤組成物の技術が開示され、実施例にポリプロピレングリコール 2000 が記載されている。特許文献 3 には、スルホコハク酸ジアルキルエステル塩と脂肪アルコールのエチレンオキシド縮合物を使用し得る液体洗剤組成物の技術が開示されている。

30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開昭 62 - 215699 号公報

【特許文献 2】特表 2008 - 507611 号公報

【特許文献 3】特開平 3 - 207799 号公報

40

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

近年、環境負荷軽減、水資源有効利用の目的から、手洗い洗浄に用いる水の量を低減することが好ましく、食器洗浄剤で洗浄後のすすぎ水は極力低減することが望まれる。しかしながら、一般に起泡性 / 泡持続性に優れる洗浄剤は、すすぎを完了するためには多量の水を必要とする。従って、洗浄時には豊かな泡立ちと泡の持続性を示すが、すすぎ時には瞬時に泡が消え、少量の水ですすぎが完了する手洗い用食器洗浄剤が強く求められる。この点、特許文献 1 ~ 3 では、すすぎ時の泡消えに関してはなんら考慮されていない。また

50

、特許文献 2 の表 2 には「ポリプロピレングリコール 2 0 0 0 」なる化合物を配合した組成物が記載されているが、それらの組成物では、すすぎ時に瞬時に消泡する効果は得られない。

#### 【 0 0 0 6 】

従って本発明の課題は、洗浄時には豊かな泡立ちと洗浄時の泡の持続性を示すが、すすぎ時には瞬時に泡が消え、少量の水ですすぎが完了する手洗い用食器洗浄剤を提供することにある。

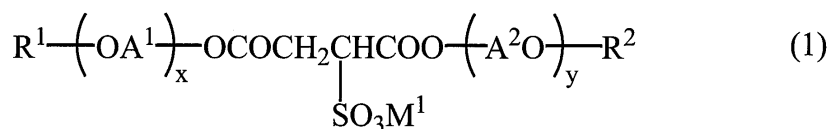
#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 0 7 】

本発明は、( a ) 下記一般式 ( 1 ) で表されるスルホコハク酸アルキルエステル又はその塩〔以下、( a ) 成分という〕0 . 1 ~ 3 0 質量%、( b ) 炭素数 8 ~ 2 1 の炭化水素基と、硫酸エステル塩基又はスルホン酸塩基とを有する陰イオン界面活性剤〔但し( a )を除く〕〔以下、( b ) 成分という〕1 ~ 5 0 質量%、及び( c ) 重量平均分子量 3 , 0 0 0 以上のポリプロピレングリコール〔以下、( c ) 成分という〕0 . 0 1 ~ 2 0 質量%を含有する手洗い用食器洗浄剤組成物に関する。

#### 【 0 0 0 8 】

#### 【化 1】



#### 【 0 0 0 9 】

〔式中、 $R^1$ は、炭素数 5 ~ 1 8 のアルキル基又は水素原子、 $R^2$ は、炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基又は水素原子である。但し、 $R^1$ と $R^2$ が同時に水素原子である場合を除く。 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立に炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 $x$ 、 $y$ は平均付加モル数でありそれぞれ独立に 0 ~ 6 である。 $M^1$ は陽イオンである。〕

#### 【 0 0 1 0 】

また、本発明は、上記本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物を用いた洗浄液で食器を手洗い洗浄し、その後、水を用いてすすぎを行う、食器の洗浄方法に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【 0 0 1 1 】

本発明によれば、洗浄時には豊かな泡立ちと洗浄時の泡の持続性を示すが、すすぎ時には瞬時に泡が消え、少量の水ですすぎが完了する手洗い用食器洗浄剤が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 0 0 1 2 】

【図 1】実施例で行った泡消え性の評価方法を示す概略図

【図 2】実施例の泡消え性の評価で用いた硬水の導入手段（ジョウロ）の穿孔状態を示す概略図

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 1 3 】

< ( a ) 成分 >

本発明の( a ) 成分は、下記一般式 ( 1 ) で表されるスルホコハク酸アルキルエステル又はその塩である。

#### 【 0 0 1 4 】

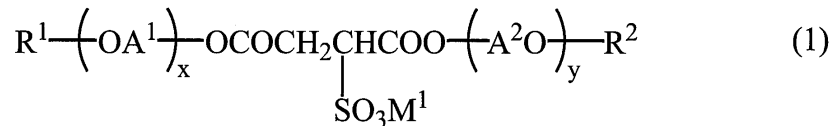
10

20

30

40

## 【化 2】



## 【 0 0 1 5 】

〔式中、 $R^1$ は、炭素数 5 ～ 18、好ましくは 6 ～ 14、より好ましくは 7 ～ 10 のアルキル基、好ましくは分岐構造を有するアルキル基又は水素原子である。 $R^2$ は、炭素数 1 ～ 18、好ましくは 6 ～ 14、より好ましくは 7 ～ 10 のアルキル基、好ましくは分岐構造を有するアルキル基又は水素原子である。但し、 $R^1$ と $R^2$ が同時に水素原子である場合を除く。 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立に炭素数 2 ～ 4、好ましくは 2 ～ 3 のアルキレン基、 $x$ 、 $y$ は平均付加モル数であり、それぞれ独立に 0 ～ 6、好ましくは 0 ～ 3、より好ましくは 0 である。 $M^1$ は陽イオン、好ましくは無機又は有機の陽イオンである。〕

10

## 【 0 0 1 6 】

(a) 成分が、スルホコハク酸ジアルキルエステル又はその塩である場合、一般式 (1) 中の $R^1$ 、 $R^2$ は、同一あるいは異なっても良く、洗浄時の起泡性及びすすぎ時の泡消え性の観点から、炭素数 5 ～ 18、好ましくは 6 ～ 14、より好ましくは 7 ～ 10 のアルキル基であり、好ましくは分岐構造を有するアルキル基である。5 以上の炭素数で良好なすすぎ時の泡消え性が得られ、18 以下の炭素数で良好な洗浄時の起泡性が得られる。

20

## 【 0 0 1 7 】

また、(a) 成分が、スルホコハク酸モノアルキルエステル又はその塩である場合、一般式 (1) 中の $R^1$ 、 $R^2$ の一方は、洗浄時の起泡性及びすすぎ時の泡消え性の観点から、炭素数 5 ～ 18、好ましくは 6 ～ 14、より好ましくは 7 ～ 10 のアルキル基であり、他方は水素原子である。

## 【 0 0 1 8 】

いずれの場合も、 $A^1$ 、 $A^2$ は洗浄時の起泡性及びすすぎ時の泡消え性の観点からそれぞれ独立に炭素数 2 ～ 4、好ましくは 2 ～ 3 のアルキレン基である。 $x$ 、 $y$ は平均付加モル数であり、洗浄時の起泡性及びすすぎ時の泡消え性の観点から、それぞれ 0 ～ 6 であり、好ましくは 0 ～ 3 であり、より好ましくは 0 である。

30

## 【 0 0 1 9 】

一般式 (1) 中の $R^1$ 、 $R^2$ は、洗浄時の起泡性及びすすぎ時の泡消え性の観点から、それぞれ、炭素数 5 ～ 18、好ましくは 6 ～ 14、より好ましくは 7 ～ 10 のアルキル基であること、すなわち、(a) 成分が、スルホコハク酸ジアルキルエステル又はその塩であることが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

一般式 (1) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ、具体的にはヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、2 - エチルヘキシル基、*n* - オクチル基、*sec* - オクチル基、イソペンチル基、イソノニル基、イソデシル基、シクロヘキシル基であり、更に *n* - オクチル基、*sec* - オクチル基、デシル基、イソデシル基、及び 2 - エチルヘキシル基から選ばれる基であることが好適であり、2 - エチルヘキシル基がより好適である。 $M^1$ としては、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、アンモニウムイオンから選ばれる無機陽イオン、モノエタノールアンモニウムイオン、ジエタノールアンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオンから選ばれる有機陽イオンが挙げられるが、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、及びアンモニウムイオンから選ばれる陽イオンである。

40

## 【 0 0 2 1 】

(a) 成分が、スルホコハク酸ジアルキルエステル又はその塩である場合、 $R^1$ 、 $R^2$ が同一の化合物の調製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば米国特許明細書第 2,028,091 号公報に記載の方法を参考にして製造することができ、また、 $R$

50

<sup>1</sup>、 $R^2$ が異なる非対称の化合物の調製方法としては、例えば特開昭58-24555号公報を参考にして製造することができる。市販の化合物を用いる場合には、花王(株)製ペレックスOT-P( $R^1$ 、 $R^2$ が共に2-エチルヘキシル基である化合物)、同ペレックスTR( $R^1$ 、 $R^2$ が共にトリデシル基である化合物)、BASF社製Luenstia-BO( $R^1$ 、 $R^2$ が共に2-エチルヘキシル基である化合物)、三井サイテック株式会社から入手可能であったエアロゾルAY-100( $R^1$ 、 $R^2$ が共にアミル基である化合物)、同エアロゾルA-196( $R^1$ 、 $R^2$ が共にシクロヘキシル基である化合物)などを用いることができる。

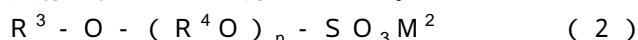
#### 【0022】

<(b)成分>

本発明の(b)成分は、炭素数8~21の炭化水素基と、硫酸エステル基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤〔但し(a)成分を除く〕である。このような陰イオン界面活性剤は非常に起泡性に優れることが知られており、より具体的には、炭素数8~18、好ましくは炭素数10~14のアルキル基を有するアルキル硫酸エステル塩、炭素数8~18、好ましくは炭素数10~15のアルキル基を有し炭素数2~3のオキシアルキレン基の平均付加モル数が0.1~6であるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、炭素数8~15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、並びに炭素数8~15のアルカンスルホン酸塩から選ばれる陰イオン界面活性剤が好適である。塩としてはナトリウム塩、アンモニウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩から選ばれる無機塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノホリン塩から選ばれる有機アミン塩が好適である。

#### 【0023】

(b)成分としては、下記一般式(2)の化合物が洗浄時の起泡性や泡持続性及びすすぎ時の泡消え性の点から好適である。



〔式中、 $R^3$ は、炭素数8~18、好ましくは10~14のアルキル基であり、 $R^4$ は、エチレン基及び/又はプロピレン基、好ましくはプロピレン基であり、 $n$ は平均付加モル数であり0以上6以下の数、好ましくは0以上2以下の数である。 $M^2$ は無機又は有機の陽イオンである。〕

#### 【0024】

$n$ は、 $R^4$ がエチレン基の場合には1.5以下、更に1以下の数が好ましく、また、0.3以上、更に0.6以上の数がより好ましい。また、 $n$ は、 $R^4$ がプロピレン基の場合には1.5以下、更に1以下、更に0.8以下の数が好ましく、また、0.1以上、更に0.2以上、更に0.4以上の数が好ましい。また、 $R^4$ がエチレン基及びプロピレン基の場合には、 $n$ はこれらの範囲からそれぞれ選択できる。

#### 【0025】

一般式(2)において、 $n$ が0の場合には、 $R^3$ が分岐構造を有するアルキル基を含む化合物が好ましい。 $n$ が0である場合、一般式(2)の化合物は、分岐率〔一般式(2)の化合物の総モル数に対して分岐鎖アルキル基を有する化合物の総モル数の割合〕が好ましくは15~100モル%、より好ましくは40~100モル%、更に好ましくは70~100モル%の化合物が好適である。

#### 【0026】

一般式(2)中の $M^2$ はナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオンから選ばれる無機陽イオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノホリンの酸塩から選ばれる有機陽イオンであるが、好ましくはナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオンである。

#### 【0027】

一般式(2)の化合物の調製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば $R^3-OH$ で示される脂肪アルコールに目的に応じてエチレンオキシド及び/又はプロピレ

10

20

30

40

50

ンオキシドを所定量付加させた後、三酸化硫黄（液体又は気体）、三酸化硫黄含有ガス、発煙硫酸、クロルスルホン酸から選ばれる硫酸化剤で硫酸エステル化し、所定のアルカリ剤で中和して製造される。エチレンオキシド（以下、EOと表記する）及びノ又はプロピレンオキシド（以下、POと表記する）の付加反応は触媒が必要でありNaOH、KOHなどの水酸化アルカリを用いることができる。また、特開平8-323200号公報に記載の酸化マグネシウムを主成分とする触媒を用いることができ、前者は付加モル数分布が比較的広いポリオキシエチレンアルキルエーテルを得ることができ、後者は比較的狭い付加モル数分布を有する化合物を得ることができる。また、特開平10-158384号公報に開示されているようにアルカリ触媒と金属酸化物触媒を併用することにより付加モル数分布を制御することも可能である。

10

#### 【0028】

一般式(2)においてnが0の場合に好適である $R^3$ が分岐構造を有するアルキル基を含む化合物を得る場合には、原料である $R^3-OH$ で示されるアルコールとして、炭素数8~14の1-アルケンをヒドロホルミル化して得られたアルコール(OH基に対して位にメチル基が分岐したアルキル基が15~70モル%含まれる)、炭素数4~8のアルデヒドを縮合させた後、還元して得られるゲルベ型アルコール(OH基に対して位に炭素数3~6のアルキル基が分岐した構造のものが100モル%含まれる)、イソブテンの2量体をヒドロホルミル化して得られる3,5,5-トリメチルヘキサノール、イソブテンの3量体をヒドロホルミル化して得られる多分岐トリデカノール(分岐率は100モル%である)、石油、石炭を原料とした合成アルコール(分岐率が約20~100モル%のアルキル基である)を挙げることができる。

20

#### 【0029】

本発明では、(b)成分として、一般式(2)で表される化合物であって、 $R^4$ がプロピレン基であり、nが0.1~1.5、更に0.2~1.0、更に0.4~0.8の数である化合物が最も好ましい。

#### 【0030】

<(c)成分>

本発明の(c)成分は、重量平均分子量が3,000以上のポリプロピレングリコールである。(c)成分の重量平均分子量は、3,000~15,000が好ましく、より好ましくは3,000~10,000であり、更に好ましくは3,000~8,000である。(c)成分の重量平均分子量は、ポリエチレングリコールを標準としたときのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって求められた重量平均分子量である。

30

#### 【0031】

<手洗い用食器洗浄剤組成物>

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、起泡力、泡消え性及び経済性の観点から、(a)成分を0.1~30質量%、好ましくは1~30質量%、より好ましくは2~20質量%、更に好ましくは3~10質量%含有する。また、(b)成分を1~50質量%、好ましくは4~35質量%、より好ましくは7~20質量%含有する。なお、本発明において質量%や質量比等を求めるための(b)成分の量は、酸型化合物としての量である。また、(c)成分を0.01~20質量%、好ましくは0.05~10質量%、より好ましくは0.1~6質量%、更により好ましくは0.3~3質量%含有する。

40

#### 【0032】

また、本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物では、(a)成分/(b)成分の質量比は、好ましくは0.1~10、より好ましくは0.2~5、更に好ましくは0.3~1である。また、(c)成分/[ (a)成分 + (b)成分 ]の質量比は、好ましくは0.001~1、より好ましくは0.01~0.2である。(c)成分/[ (a)成分 + (b)成分 ]の質量比は、(c)成分の重量平均分子量が3,000以上8,000未満の場合は、好ましくは0.02~0.5、より好ましくは0.03~0.2であり、(c)成分の重量平均分子量が8,000以上の場合は、好ましくは0.001~0.02、より好ましくは0.005~0.01である。

50

## 【 0 0 3 3 】

本発明では組成物中の全界面活性剤の含有量に対する ( a ) 成分、 ( b ) 成分、及び ( c ) 成分の合計質量が 5 0 ~ 1 0 0 質量 %、更に 7 0 ~ 1 0 0 質量 %、より更に 8 0 ~ 1 0 0 質量 % であることが起泡力及び泡消え性の観点から好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、油汚れに対する乳化力を高め、洗浄力を増強する目的から、 ( d ) 成分として、含マグネシウム無機化合物及び / 又はアルキレンジアミン化合物 ( アルキレン基は炭素数 2 ~ 6 )、好ましくは含マグネシウム無機化合物を含有することが好ましい。これらの化合物は、本発明に必要な効果、すなわち ( a ) 成分、 ( b ) 成分、及び所望により含有される他の陰イオン界面活性剤の少なくとも 2 分子と比較的弱く相互作用しコンプレックスを形成させ、乳化力などの界面活性を向上させる化合物として共通の効果 / 作用機構を有するものである。

10

## 【 0 0 3 5 】

含マグネシウム無機化合物としては、塩化マグネシウム等のマグネシウム塩化物、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等のマグネシウム塩、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム等が挙げられるが、塩化マグネシウム及び硫酸マグネシウムから選ばれる化合物がより好ましく、塩化マグネシウムが更により好ましい。また、アルキレンジアミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキシレンジアミン、シクロヘキサジアミンが好適であるが、シクロヘキサジアミン、 1 , 3 - ビス ( アミノメチル ) シクロヘキサンがより好ましく、 1 , 3 - ビス ( アミノメチル ) シクロヘキサンが更に好ましい。

20

## 【 0 0 3 6 】

( d ) 成分の含有量は、組成物中、 0 . 1 ~ 1 5 質量 %、更に 0 . 3 ~ 1 0 質量 %、より更に 0 . 5 ~ 5 質量 % が好ましい。なお、これら ( d ) 成分は結晶水を含む場合があるが、ここで示す含有量は、結晶水を除いた質量である。

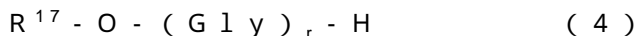
## 【 0 0 3 7 】

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、 ( d ) 成分の補助として ( d ) 成分以外の無機化合物を併用してもよい。無機化合物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ミョウバン等が挙げられる。

30

## 【 0 0 3 8 】

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、すすぎ時には瞬時にぬるつきがなくなり、少量の水ですすぎを完了できるという観点から、 ( e ) 成分として、アルキルグリセリルエーテル ( アルキル基の炭素数は 6 ~ 1 8、好ましくは 8 ~ 1 2 ) を含有することが好ましい。具体的には下記一般式 ( 4 ) の化合物が好適である。



〔式中、 $R^{17}$ は炭素数 6 ~ 1 8 のアルキル基を示し、 $G l y$ はグリセリンから 2 つの水素原子を除いた残基を示し、 $r$ は平均付加モル数で 1 ~ 4 の数を示す。〕

## 【 0 0 3 9 】

一般式 ( 4 ) において、 $R^{17}$ は炭素数 6 ~ 1 8、好ましくは 7 ~ 1 2、より好ましくは 8 ~ 1 0 のアルキル基であり、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの直鎖アルキル基を用いることができるが、本発明ではすすぎ時のぬるつき低減の観点から、分岐構造を有する化合物が好適であり、 $R^{17}$ の分岐構造を有する具体的なアルキル基として、2 - エチルヘキシル基、 $s e c$  - オクチル基、イソノニル基及びイソデシル基から選ばれる基がより好ましく、2 - エチルヘキシル基又はイソデシル基が更に好ましく、2 - エチルヘキシル基がより好ましい。一般式 ( 4 ) において、 $r$ は 1 ~ 3 が好ましく、1 ~ 2 がより好ましく、 $r = 1$  の化合物が更に好ましい。より更に好ましい化合物は、 $R^{17}$ が 2 - エチルヘキシル基で、かつ、 $r = 1$  の化合物である。

40

## 【 0 0 4 0 】

( e ) 成分の含有量は、組成物中、 0 . 5 ~ 2 0 質量 %、更に 1 ~ 1 5 質量 %、より更

50

に 2 ~ 10 質量% が好ましい。

【0041】

本発明においては洗浄時及びすすぎ時の泡の挙動が非常に重要である。手洗い用食器洗浄剤組成物の一般的な研究においては、洗浄時の起泡性/泡持続性を考慮して増泡効果のある界面活性剤を併用することが行われているが、本発明においてはこのような増泡効果のある界面活性剤はすすぎ時の泡消え性に大きな影響を及ぼすため、使用する場合注意が必要である。本発明では特に(f)成分として、アミノオキシド型界面活性剤、カルボベタイン型界面活性剤及びアルカノールアミド型界面活性剤から選ばれる界面活性剤の取り扱いに注意を要する。

【0042】

アミノオキシド型界面活性剤としてはN-アルカノイルアミノプロピル-N, N-ジメチルアミノオキシド(アルカノイルとしてはラウロイル又はミリスチロイル)、N-アルキル-N, N-ジメチルアミノオキシド(アルキル基としてはラウリル基又はミリスチル基)を挙げることができる。また、カルボベタイン型界面活性剤としてはN-アルカノイルアミノプロピル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-アルカノイルアミノプロピル-N, N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシスルホプロピル)アンモニウムベタイン、N-アルキル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-アルキル-N, N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシスルホプロピル)アンモニウムベタインを挙げることができる。さらに、アルカノールアミド型界面活性剤としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルモノエタノールアミンなどのアルカノールアミンとラウリン酸、ミリスチン酸などの脂肪酸とのアミド化物を挙げることができる。

【0043】

本発明においては泡の挙動が非常に重要であり、組成物に増泡効果を与える(f)成分の使用には注意を要し、特に組成物に対する(f)成分の含有量が好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

【0044】

本発明では増泡効果のある界面活性剤としてスルホベタイン型界面活性剤〔以下(g)成分という〕を使用してもよい。スルホベタイン型界面活性剤は洗浄時の起泡性/泡持続性を改善するが、すすぎ時の瞬時の泡消え性を損なうことがない。スルホベタイン型界面活性剤としては、アルキル基の炭素数が10~18のN-アルキル-N, N-ジメチル-N-スルホプロピルアンモニウムスルホベタイン、N-アルキル-N, N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシスルホプロピル)アンモニウムスルホベタイン、アルカノイル基の炭素数が10~18のN-アルカノイルアミノプロピル-N, N-ジメチル-N-スルホプロピルアンモニウムスルホベタイン、N-アルカノイルアミノプロピル-N, N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシスルホプロピル)アンモニウムスルホベタインが好適である。(g)成分の含有量は、組成物中に好ましくは0.5~20質量%、より好ましくは1~15質量%、更に好ましくは2~10質量%である。また(g)成分/(a)成分+(b)成分の質量比は、洗浄時の起泡性/泡持続性の向上とすすぎ時の泡消え性の点から、好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.1~0.3である。

【0045】

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、貯蔵安定性を向上させる目的でハイドロトロブ剤〔以下、(h)成分という〕を含有することが好ましい。ハイドロトロブ剤としては、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸又はこれらのナトリウム、カリウムあるいはマグネシウム塩が良好であり、p-トルエンスルホン酸又はその塩がより良好である。(h)成分の含有量は、組成物中に好ましくは0.5~15質量%、より好ましくは1~10質量%、更に好ましくは1.5~5質量%である。

【0046】

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、貯蔵安定性の改善や粘度調節の目的で、溶剤〔以下、(i)成分という〕を含有することができる。溶剤の具体的例としては、エタノー

10

20

30

40

50

ル、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブチレングリコール、グリセリン、イソブチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、フェノキシエタノール、フェニルグリコール、フェノキシイソプロパノール、ブチルジグリコール(ジエチレングリコールモノブチルエーテル)、ジブチレングリコール、ベンジルアルコールから選ばれる水溶性有機溶媒が好ましい。なかでも、ブチルジグリコール、エタノール、及びプロピレングリコールから選ばれる1種以上の水溶性有機溶剤が好ましく、エタノール、及びプロピレングリコールから選ばれる1種以上の水溶性有機溶剤が更に好ましい。ここで、水溶性有機溶剤とは、オクタノール/水分配係数( $\log P_{ow}$ )が3.5以下の溶剤を指すものとする。(i)成分の含有量は、組成物中に好ましくは3~30質量%、より好ましくは5~20質量%、更に好ましくは10~15質量%である。

10

**【0047】**

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、貯蔵安定性や、洗浄時の増泡性、洗浄性能を向上することを目的として、すすぎ性を損ねない範囲内で非イオン界面活性剤〔(e)成分、(f)成分及び(k)成分に該当するものを除く〕〔以下(j)成分という〕を使用してもよい。(j)成分としては、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルグリコシド等の非イオン界面活性剤を挙げることができるが、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル及び/又はアルキルグリコシドが好適である。

20

**【0048】**

(j)成分の含有量は、組成物中に好ましくは1~20質量%、より好ましくは2~15質量%、更に好ましくは3~10質量%である。

**【0049】**

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物には、ゲル化防止のための重合体〔以下、(k)成分という〕、例えば特表平11-513067号公報に記載されているゲル化防止重合体を用いることができる。

**【0050】**

また、(k)成分として、グリセリンのアルキレンオキシド付加物を用いることもできる。グリセリンのアルキレンオキシド付加物は、洗浄剤組成物の気液界面にできる界面活性剤の膜の形成抑制に有効であり、グリセリンにエチレンオキシドを平均5~120、好ましくは10~50モル付加させたものであって、更に重量平均分子量の500~4,000のグリセリンのエチレンオキシド付加物を用いることが好ましい。

30

**【0051】**

(k)成分の含有量は、組成物中に好ましくは0.05~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%、更に好ましくは0.5~3質量%である。

**【0052】**

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、上記成分を水に溶解/分散/乳化させた液体組成物の形態が好ましく、水溶液がより好ましい。用いる水は微量に溶解している金属成分を除去したイオン交換水や蒸留水、或いは次亜塩素酸を0.5~10ppm程度溶解させた次亜塩素酸滅菌水などを使用することができる。

40

**【0053】**

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物の25におけるpHは、好ましくは4~9、より好ましくは5~9、より好ましくは6~8、より好ましくは6.5~7.5であり、このようなpHへの調整は、硫酸、塩酸、リン酸から選ばれる無機酸、クエン酸、りんご酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸から選ばれる有機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機アルカリ剤を用いて行われる。本発明では、組成物に緩衝能を持たせることが起泡性/泡持続性の点から好ましく、上記有機酸、好ましくはクエン酸と、無機アルカリ剤とを併用することが好適で

50

ある。有機酸はナトリウム塩やカリウム塩の形態で組成物に配合しても差し支えない。なお、pH調整のために用いた化合物のうち、水酸化マグネシウム等、(d)成分に該当するものは、(d)成分として取り扱うものとする。

#### 【0054】

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物の20における粘度は、好ましくは5～500 mPa・s、より好ましくは10～300 mPa・sである。粘度は(h)成分、(i)成分、(k)成分などで調整することができる。

#### 【0055】

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、香料、染料、顔料などの成分を含有することができる。

#### 【0056】

##### <手洗い洗浄方法>

本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物は、食器の手洗い洗浄に用いられる。手洗い洗浄に用いられる洗浄液は、本発明の手洗い用食器洗浄剤組成物を用いて得られたものであり、組成物の原液又は水を含む希釈液が用いられる。具体的な手洗い洗浄方法としては、例えば、水を含んだスポンジなどの可撓性材料に本発明の組成物を付着させ洗浄液を保持させて、手で数回揉みながら泡立てて、食器をこすり洗いする。可撓性材料が保持する洗浄液中の(a)成分、(b)成分、及び(c)成分の合計濃度は、好ましくは1,000～30,000 ppm、より好ましくは1,000～20,000 ppm、更に好ましくは2,000～10,000 ppmであることが、高い起泡性と泡持続性の点から好ましい。洗浄終了後には水を加えてすすぎを行うが、例えば、本発明では使用した組成物1質量部に対してすすぎ水3.3～13.3質量部で十分泡が消え、すすぎを速やかに完了することができる。このすすぎ水の量は、従来の手洗い用洗浄剤組成物を用いた場合の2/3～1/10程度である。

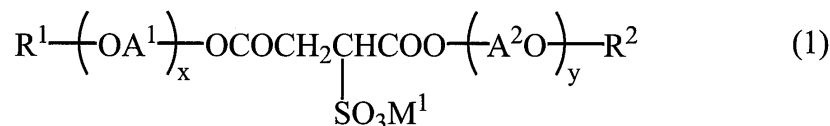
#### 【0057】

本発明の態様を以下に例示する。

<1> (a) 下記一般式(1)で表されるスルホコハク酸アルキルエステル又はその塩0.1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～10質量%、(b)炭素数8～21の炭化水素基と、硫酸エステル塩基又はスルホン酸塩基とを有する陰イオン界面活性剤〔但し(a)を除く〕1～50質量%、好ましくは4～35質量%、より好ましくは7～20質量%、及び(c)重量平均分子量3,000以上のポリプロピレングリコール0.01～20質量%、好ましくは0.05～10質量%、より好ましくは0.1～6質量%、より好ましくは0.3～3質量%を含有する手洗い用食器洗浄剤組成物。

#### 【0058】

##### 【化3】



#### 【0059】

〔式中、R<sup>1</sup>は、炭素数5～18、好ましくは6～14、より好ましくは7～10のアルキル基、好ましくは分岐構造を有するアルキル基又は水素原子であり又は水素原子、R<sup>2</sup>は、炭素数1～18、好ましくは6～14、より好ましくは7～10のアルキル基、好ましくは分岐構造を有するアルキル基又は水素原子である。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同時に水素原子である場合を除く。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基、x、yは平均付加モル数でありそれぞれ独立に0～6、好ましくは0～3、より好ましくは0である。M<sup>1</sup>は陽イオンである。〕

#### 【0060】

< 2 > 更に ( d ) 含マグネシウム無機化合物を含有する前記 < 1 > 記載の手洗い用食器洗淨剤組成物。

【 0 0 6 1 】

< 3 > 更に ( e ) アルキルグリセリルエーテル ( アルキル基の炭素数は 6 ~ 1 8 ) を含有する前記 < 1 > 又は < 2 > 記載の手洗い用食器洗淨剤組成物。

【 0 0 6 2 】

< 4 > ( b ) が、炭素数 8 ~ 1 8 のアルキル基を有するアルキル硫酸エステル塩、炭素数 8 ~ 1 8 のアルキル基を有し炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基の平均付加モル数が 0 . 1 ~ 6 であるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、炭素数 8 ~ 1 5 のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、並びに炭素数 1 0 ~ 1 5 のアルカン  
10  
スルホン酸塩から選ばれる陰イオン界面活性剤である前記 < 1 > ~ < 3 > の何れか 1 項記載の手洗い用食器洗淨剤組成物。

【 0 0 6 3 】

< 5 > 組成物中の全界面活性剤の含有量に対する ( a )、( b )、及び ( c ) の合計質量が 5 0 ~ 1 0 0 質量 % である前記 < 1 > ~ < 4 > の何れか 1 項記載の手洗い用食器洗淨剤組成物。

【 0 0 6 4 】

< 6 > 前記 < 1 > ~ < 5 > の何れか 1 項記載の手洗い用食器洗淨剤組成物を用いた洗淨液で食器を手洗い洗淨し、その後、水を用いてすすぎを行う、食器の洗淨方法。

【実施例】

20

【 0 0 6 5 】

下記の配合成分を用いて表 1 の手洗い用食器洗淨剤組成物を調製し、下記の各評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、表 1 中の配合成分の質量 % は、全て有効分に基づく数値である〔 ( b ) 成分は、便宜的にナトリウム塩としての量に基づく質量 % を示している。また、( d ) 成分は、便宜的に結晶水を含んだ化合物としての量に基づく質量 % を示している。〕。

【 0 0 6 6 】

< 配合成分 >

・ a - 1 : スルホコハク酸ジ - 2 - エチルヘキシルナトリウム : エアロール C T - 1 L [ 東邦化学工業 ( 株 ) ]

30

・ b - 1 : アルキル鎖が炭素数 1 2 の天然アルコール 1 モルに、P O を 0 . 6 モル付加したのち、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した ( 水で 1 0 % 希釈したものの p H が 1 1 になるまで中和した ) もの。

・ P P G - 3 0 0 0 : 重量平均分子量 3 , 0 0 0 のポリプロピレングリコール ( ( 株 ) A D E K A 製 )

・ P P G - 1 0 0 0 0 : 重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のポリプロピレングリコール ( 旭硝子 ( 株 ) 製 )

・ P P G - 1 0 0 0 : 重量平均分子量 1 , 0 0 0 のポリプロピレングリコール ( 旭硝子 ( 株 ) 製 )

・ P P G - 2 0 0 0 : 重量平均分子量 2 , 0 0 0 のポリプロピレングリコール ( 旭硝子 ( 株 ) 製 )

40

・ P E G - 1 0 0 0 : 重合平均分子量 1 , 0 0 0 のポリエチレングリコール ( 試薬 : 和光純薬工業 ( 株 ) 製 )

・ P E G - 4 0 0 0 : 重合平均分子量 4 , 0 0 0 のポリエチレングリコール ( 試薬 : 和光純薬工業 ( 株 ) 製 )

・ P E G - 8 0 0 0 : 重合平均分子量 8 , 0 0 0 のポリエチレングリコール ( 試薬 : 和光純薬工業 ( 株 ) 製 )

・ d - 1 :  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ( 塩化マグネシウム 6 水塩 )

・ e - 1 : 2 - エチルヘキシルモノグリセリルエーテル ( モノグリセリルエーテル 9 9 質量 % )

50

- ・ f - 1 : N - ドデシル - N , N - ジメチルアミノオキシド (花王 (株) 製、アンヒトール 20N)
- ・ f - 2 : N - デシル - N , N - ジメチルアミノオキシド / N - ミリスチル - N , N - ジメチルアミノオキシド = 2 / 3 (質量比)
- ・ g - 1 : ラウリルヒドロキシスルホベタイン (花王 (株) 製、アンヒトール 20HD)
- ・ h - 1 : p - トルエンスルホン酸ナトリウム 1 水塩
- ・ i - 1 : プロピレングリコール、工業グレード [ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー]
- ・ i - 2 : ジエチレングリコールモノブチルエーテル (品名: BDG-NS、日本乳化剤 (株))
- ・ i - 3 : 95 度合成エタノール

10

## 【0067】

- ・ 非イオン界面活性剤 (1) : アルキルポリグリコシド (花王 (株) 製、マイドール 12)
- ・ 非イオン界面活性剤 (2) : ポリオキシエチレントリデシルエーテル ((株) 日本触媒製、ソフタノール 33)
- ・ 非イオン界面活性剤 (3) : ポリオキシエチレントリデシルエーテル ((株) 日本触媒製、ソフタノール 70H)

## 【0068】

## &lt; 起泡力 &gt;

直径約 9 mm のプラスチック製のビーズ (1 個当り、約 1 g) が 20 個入った直径 5 cm、高さ 13 cm の円柱状のガラス容器に、3.5 °DH 硬水で 0.5 質量% (200 倍) に希釈された組成物を 40 ml 添加した。さらに、バター 0.04 g を添加し、密閉後 15 分 20 に温調した。温調が終了したガラス容器を、洗濯試験機 (スガ試験機株式会社、型式: LM-16) にセットし、20 の環境下で 15 分攪拌し、終了後、すぐにセットしたガラス容器を取り出し、容器中の泡の高さ (mm) を測定した。評価は 1 つの組成物について 2 回行い、平均値をその組成物の起泡力とした。

20

## 【0069】

## &lt; 泡消え性 &gt;

表 1 の食器洗浄剤組成物を 3.5 °DH 硬水で 3.2 質量% に希釈し、特開 2008-260852 号公報の図 1 記載のポンプフォーマー容器に充填した。ここで、泡吐出機構には、メッシュサイズ 200 / インチのメッシュが 1 枚装着されていた。次いで、容器上部のポンプヘッド部を 3 プッシュ連続して押し切ることにより、3 g の泡を 500 ml のメスシリンダーの中に作製した。なお、押し切るスピードは、1 プッシュあたり 1 秒のスピードで行なった。このとき、メスシリンダーの目盛りからその容量を記録し、初期泡量とした。

30

## 【0070】

次に、メスシリンダーの上部に設置した硬水の導入手段 (手製のジョウロ) を通して 3.5 °DH 硬水を泡に 100 ml 添加し、添加後 30 秒間静置する操作を 2 回繰り返し (100 ml の硬水を添加するのは計 3 回で、合計添加量は 300 ml となる) た後の泡量を測定した。初期泡量と硬水 300 ml (100 ml を 3 回) 添加後の泡量とから、次式

40

泡量変化率 (%) = [ 1 - (硬水 300 ml 添加後の泡量 / 初期泡量) ] × 100

## 【0071】

硬水をメスシリンダーに添加するときの様子を図 1 に示す。図 1 中、1 はメスシリンダー、2 は泡、3 は硬水の導入手段 (手製のジョウロ)、4 は該導入手段の開口部であり、図 2 は硬水の導入手段 3 の開口部 4 の穿孔状態を示す概略図である。硬水の導入手段である手製のジョウロの作製方法は、以下の通りである。まず、250 ml のポリプロピレン製広口びん (アズワン製: アイボーイ広口びん) の底部から高さ約 3 分の 1 の本体部分迄を切除した。次いで、直径 4 cm の薄い円状のポリエチレン製板に対して、図 2 に示すよ

50

うに、9 mm 間隔で 13 個の直径 2 mm の穴を開けたポリエチレン製多孔板を用意した。最後に、切除した広口びん上部のフタ開口部（直径 4 cm）に対して、上記のポリエチレン製多孔板を開口部 4 として固定して硬水の導入手段 3（手製のジョウロ）を作製した。このようにして作製した硬水の導入手段 3（手製のジョウロ）を、図 1 のように、倒置状態に保ちながら、メスシリンダー 1 の開口部にはめ込んだ。硬水は広口びんの切除側から投入した。

【0072】

【表 1】

			実施例			比較例					
			1	2	3	1	2	3	4	5	
手洗い用食器洗淨剤組成物	配合成分（質量％）	(a)	a-1	4	4	4	4	4	4	4	4
		(b)	b-1	11	11	11	11	11	11	11	11
		(c)	PPG-3000	0.5	3						
			PPG-10000			0.1					
			PPG-1000				3				
			PPG-2000					3			
			PEG-1000						3		
			PEG-4000							3	
			PEG-8000							0.5	
		(d)	d-1	2	2	2	2	2	2	2	2
		(e)	e-1	2	2	2	2	2	2	2	2
		(f)	f-1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
			f-2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		(g)	g-1	3	3	3	3	3	3	3	3
		(h)	h-1	4	4	4	4	4	4	4	4
		(i)	i-1	3	3	3	3	3	3	3	3
			i-2	7	7	7	7	7	7	7	7
			i-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		(j)	非イオン界面活性剤(1)	3	3	3	3	3	3	3	3
			非イオン界面活性剤(2)	2	2	2	2	2	2	2	2
			非イオン界面活性剤(3)	1	1	1	1	1	1	1	1
			NaOH	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
			水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
			合計	100	100	100	100	100	100	100	100
			pH(25℃)	7	7	7	7	7	7	7	7
			(a)/(b)(質量比)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
			(c)/[(a)+(b)](質量比)	0.03	0.20	0.01	0.20	0.20	0.20	0.20	0.03
起泡力(mm)			100	100	100	100	100	100	100	100	
泡量変化率(%)			75	100	100	50	50	37	25	50	

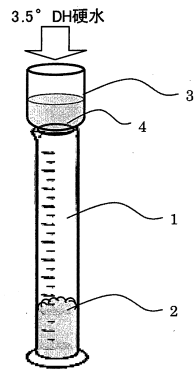
10

20

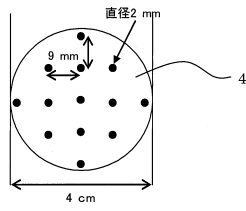
30

40

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 1 D	3/04 (2006.01)	C 1 1 D 3/04
C 1 1 D	3/20 (2006.01)	C 1 1 D 3/20

(72)発明者 小西 祥博  
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

(72)発明者 青野 恵太  
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 2 7 9 4 6 ( J P , A )  
特表 2 0 0 8 - 5 2 0 7 6 6 ( J P , A )  
特表 2 0 1 2 - 5 0 1 3 1 1 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 0 / 0 2 6 0 9 7 ( WO , A 1 )  
特表 2 0 0 2 - 5 3 5 4 3 9 ( J P , A )  
国際公開第 0 0 / 0 4 3 4 7 4 ( WO , A 1 )  
特表 2 0 0 2 - 5 3 5 4 4 2 ( J P , A )  
米国特許第 0 6 4 9 8 1 3 4 ( US , B 1 )  
特表 2 0 0 2 - 5 3 6 4 9 6 ( J P , A )  
米国特許第 0 6 5 2 1 5 7 7 ( US , B 1 )  
特開 2 0 1 1 - 2 3 1 3 1 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 2 3 1 3 1 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 1 1 D	1 / 2 8
C 1 1 D	1 / 1 4
C 1 1 D	1 / 2 2
C 1 1 D	1 / 2 9
C 1 1 D	3 / 0 4
C 1 1 D	3 / 2 0
C 1 1 D	3 / 3 7