

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4430843号
(P4430843)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl. F I
C 1 1 D 3/37 (2006.01) C 1 1 D 3/37
C 1 1 D 17/08 (2006.01) C 1 1 D 17/08

請求項の数 14 外国語出願 (全 48 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-401291 (P2001-401291) (22) 出願日 平成13年12月28日(2001.12.28) (65) 公開番号 特開2002-309292 (P2002-309292A) (43) 公開日 平成14年10月23日(2002.10.23) 審査請求日 平成14年9月2日(2002.9.2) 審判番号 不服2006-28706 (P2006-28706/J1) 審判請求日 平成18年12月25日(2006.12.25) (31) 優先権主張番号 60/259962 (32) 優先日 平成13年1月5日(2001.1.5) (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(73) 特許権者 590005058 ザ プロクター アンド ギャンブル カ ンパニー アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ ー, ワン プロクター アンド ギャンブ ル プラザ (番地なし) (73) 特許権者 501456641 ローディア・インコーポレイテッド RHODIA, INC. カナダ国、オンタリオ・エル5シー・1ヴ イ8、ミシソーガ、ウルフデイル・ロード 3265 3265 Wolfedale Road , Mississauga, Onta rio L5C 1V8, Canada 最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 第四級窒素含有及び／又は両性イオン性の高分子石鹸泡増進剤を含む液体洗剤組成物

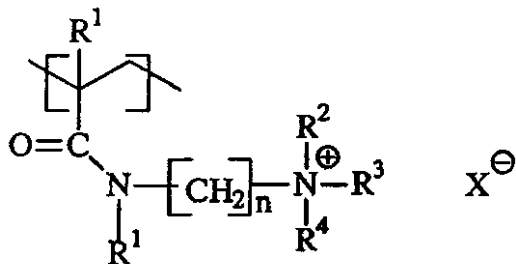
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

食器手洗い用の石鹸泡体積及び石鹸泡保持性を増大した液体洗剤組成物であって、以下の：

a) 有効量の、高分子石鹸泡増進剤であり、該増進剤は、次式：

【化1】



(式中、R¹は、水素又はメチル基であり、R²、R³及びR⁴は、線状又は分枝鎖C₁~C₄のアルキル基であり、nは、1~4の整数を表し、X⁻は、水溶性又は水分散性のポリマーと相溶性である対イオンを表す)

を有する単位を含むものであって、その際、pH4~12で、2.8単位/100ダルトン分子量以下の平均陽イオン電荷密度を有する増進剤と、

b) 有効量の洗浄性界面活性剤と、

c) 残余キャリア及びその他の添加剤成分とを含む組成物であって、その際、洗剤組成物の10%水溶液がpH4~12を有する組成物。

【請求項2】

前記Xは、Clを表す請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記高分子石鹼泡増進剤が、pH4~12で、0.01~2.8単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記高分子石鹼泡増進剤が、pH4~12で、0.1~2.75単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する請求項1に記載の組成物。

10

【請求項5】

前記高分子石鹼泡増進剤が、pH4~12で、0.75~2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

前記高分子石鹼泡増進剤(a)が更に、親水性基含有単位及び/又は陰イオン性単位及び/又はpH4~12で、陰イオン電荷を有し得る単位及び/又はpH4~12で、陰イオン電荷及び陽イオン電荷を有し得る単位及び/又はpH4~12で、電荷を有さない単位を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

20

前記高分子石鹼泡増進剤が、1,000~2,000,000ダルトンの平均分子量を有する請求項1に記載の組成物。

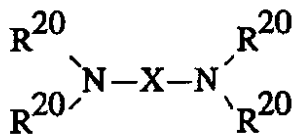
【請求項8】

400g/mol以下の分子量を有する0.25%~15%のジアミンを更に含有する請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

前記ジアミンが、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン又は次式：

【化2】



30

(式中、R²⁰はそれぞれ独立して、水素、C₁~C₄の線状又は分枝鎖アルキル、次式：

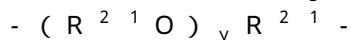


(式中、R²¹は、C₂~C₄の線状及び分枝鎖アルキレンから成る群から選択され、R²²は、水素及びC₁~C₄のアルキルから成る群から選択され、yは1~10である)を有するアルキレンオキシから成る群から選択され、

Xは以下の：

40

i) C₃~C₁₀の線状アルキレン、C₃~C₁₀の分枝鎖アルキレン、C₃~C₁₀の環状アルキレン、C₃~C₁₀の分枝鎖環状アルキレン、次式：



(式中、R²¹及びyは前記と同様である)

を有するアルキレンオキシアルキレン、

ii) C₃~C₁₀の線状、C₃~C₁₀の分枝鎖線状、C₃~C₁₀の環状、C₃~C₁₀の分枝鎖環状アルキレン、C₆~C₁₀のアリーレンから選択される単位であって、8より大きいpKaを有するジアミンを提供する1つ以上の電子供与又は電子求引部分を含む単位、

iii) (i)及び(ii)を含む単位、

50

から選択される単位である)を有し、

その際、ジアミンが少なくとも8のpKaを有し、Xが、C₃~C₆の線状アルキレン及びC₃~C₆の分枝鎖アルキレンから成る群から選択される請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

前記R²⁰それぞれが、水素である請求項9に記載の組成物。

【請求項11】

洗浄性界面活性剤(b)が、線状アルキルベンゼンスルホネート、α-オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート、メチルエステルスルホネート、アルキルスルフェート、アルキルアルコキシスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルアルコキシカルボキシレート、アルキルアルコキシ化スルフェート、サルコシネート、タウリネート及びそれらの混合物から成る群から選択される請求項1に記載の組成物。

10

【請求項12】

洗浄性界面活性剤(b)が、アミノオキシド、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、ベタイン、スルホベタイン、アルキルポリグリコシド、アルキルエトキシレート及びそれらの混合物から成る群から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

その他の添加剤成分(c)が、汚れ放出ポリマー、高分子分散剤、多糖類、研磨剤、殺菌剤、曇り抑制剤、ビルダー、酵素、乳白剤、染料、香料、増粘剤、酸化防止剤、加工助剤、石鹼泡起泡増進剤、緩衝剤、抗真菌剤又は制カビ剤、昆虫駆除剤、防錆助剤、キレート化剤及びそれらの混合物から成る群から選択される請求項1に記載の組成物。

20

【請求項14】

洗浄が必要な食器が洗浄される場合に、石鹼泡体積及び石鹼泡持続性の拡張を提供するための請求項1~13のいずれか一項に記載の液体洗剤組成物の使用であって、食器を液体洗剤組成物の水溶液に接触させる段階を含む使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の属する技術分野)

本発明は、高分子石鹼泡体積及び石鹼泡持続性増進剤を含む食器手洗いに適した液体洗剤組成物であって、高分子石鹼泡体積及び石鹼泡持続性増進剤が、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含む組成物に関する。本発明の組成物中に用いるのに適した高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起泡増進剤)は、約4~約12のpHで、2.8以下、好ましくは約0.01~約2.8、さらに好ましくは約0.1~約2.75、最も好ましくは約0.75~約2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する。本発明は更に、手洗い中の石鹼泡体積及び石鹼泡持続性の強化を提供するための方法に関する。

30

【0002】

(発明が解決しようとする課題)

食器手洗いに適した液体洗剤組成物が、効果的であるためにはいくつかの基準を満たさねばならない。これらの組成物は、脂及び脂性食品物質を切り離すのに効果的でなければならず、一旦除去されたら、食器上に脂肪性物質が再沈着しないよう保持せねばならない。

40

【0003】

食器手洗い作業における石鹼泡の存在は、洗剤が引き続き有効であることの信号として長い間用いられてきた。しかしながら、状況によって、石鹼泡の存在又はその欠如は、液体洗剤の効力に関連性を有さない。したがって、消費者は、追加の洗剤の必要を示す多少誤った信号である石鹼泡の欠如又は非存在に頼るようになってきた。多くの場合、消費者は、食器を完全に清浄にするのに必要な量よりかなり余分に追加量の洗剤を加えている。汚れた調理器具は、通常は「洗浄難易度」順に清浄され、例えば通常は脂食品と接触しないガラス食器及びカップが先ず洗浄され、その後皿及び浅鉢が、そして最後にほとんどの残留食物物質を含有し、したがって通常は「最も脂汚れがひどい」鍋釜が洗浄されるため

50

、洗剤のこの無駄使いは、食器手洗いにおいて特にいえることである。

【 0 0 0 4 】

鍋釜が通常に清浄化される際の洗い水中の石鹼泡の欠如は、調理器具表面の残留食物物質の量の視覚的点検とともに、食器又は調理器具表面から汚れ及び脂を有効に除去するのに十分な量が溶液中にまだ残存しているときに、典型的には消費者に追加の洗剤を加えさせる。しかしながら、有効脂切り離し物質は、実質量の対応する石鹼泡を必ずしも生じない。

【 0 0 0 5 】

したがって、有効脂切り離し特性を保持しながら、持久性のある石鹼泡レベルを有する、手洗い食器に有用な液体食器洗浄用洗剤に対する必要性が当業界では依然として存在する。必要性は、食器洗浄組成物が有効である限り高レベルの石鹼泡を保持し得る組成物に対しても存在する。実際、消費者が清浄作業を完全に成し遂げるのに必要なだけの量の洗剤を用いるように、消費者により効率的に用いられ得る食器手洗い用組成物を提供する必要も長い間感じられている。

【 0 0 0 6 】

(発明の要約)

本発明は、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含む高分子物質が、石鹼泡体積及び石鹼泡保持力の利点の拡張を有する液体手洗い用洗剤組成物を提供する能力を有することが意外にも発見されたという点で、前記の必要性を満たす。言い換えれば、このような高分子物質は、高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起増進剤)である。

【 0 0 0 7 】

本発明の1つの側面として、食器手洗い用石鹼泡体積及び石鹼泡保持力を増大した液体洗剤組成物であって、以下の：

a) 有効量の高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起増進剤)であり、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含む高分子石鹼泡増進剤であり、好ましくは以下の：

i) 約4～約12のpHで、陽イオン電荷を有し得る単位を包含する増進剤であって、その際、約4～約12のpHで、2.8以下、好ましくは約0.01～約2.8、さらに好ましくは約0.1～約2.75、最も好ましくは約0.75～約2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する石鹼泡増進剤、

b) 有効量の洗浄性界面活性剤並びに、

c) 残余キャリア及びその他の添加剤成分、を含むが、その際、洗剤組成物の10%水溶液が、約4～約12のpHを有する組成物が提供される。

【 0 0 0 8 】

本発明の別の側面として、食器手洗い用石鹼泡体積及び石鹼泡保持を増大した液体洗剤組成物であって、以下の：

a) 有効量の高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起増進剤)であり、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含む高分子石鹼泡増進剤であって、好ましくは増進剤が以下の：

i) 約4～約12のpHで、陽イオン電荷を有し得る1つ以上の単位、

ii) 1つ以上のヒドロキシル基を有する1つ以上の単位であって、その際、石鹼泡増進剤が、約0.5以下、好ましくは約0.0001～約0.4のヒドロキシル基密度を有する単位及び

iii) 任意に1つ以上のその他の本明細書中に後記の単量体単位を含み、その際、2.8以下の平均陽イオン電荷密度を有する石鹼泡増進剤、

b) 有効量の洗浄性界面活性剤並びに、

c) 残余キャリア及びその他の添加剤成分、

10

20

30

40

50

を含み、その際、洗剤組成物の10%水溶液が、約4～約12のpHを有する組成物が提供される。

【0009】

本発明のさらに別の側面として、食器手洗い用の石鹼泡体積及び石鹼泡保持を増大した液体洗剤組成物であって、以下の：

a) 有効量の高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起泡増進剤)であり、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含む高分子石鹼泡増進剤であって、好ましくは増進剤が以下の：

i) 約4～約12のpHで、陽イオン電荷を有し得る1つ以上の単位、

ii) 1つ以上の疎水性基を有する1つ以上の単位であって、好ましくは疎水性基が非ヒドロキシル基、非陽イオン性基、非陰イオン性基、非カルボニル基及び/又は非H結合基から成る群から選択され、さらに好ましくは疎水性基が、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル及びそれらの混合物からなる群から選択される単位、

iii) 任意に1つ以上のその他の本明細書中に後記の単量体単位を含み、その際、2.8以下の平均陽イオン電荷密度を有する石鹼泡増進剤、

b) 有効量の洗浄性界面活性剤並びに、

c) 残余キャリア及びその他の添加剤成分

を含み、その際、洗剤組成物の10%水溶液が、約4～約12のpHを有する組成物が提供される。

【0010】

本発明のさらに別の側面として、手洗い食器が提供される場合に、石鹼泡保持及び石鹼泡体積増大を提供するための方法が提供される。

【0011】

これら及びその他の目的、特徴及び利点は、以下の詳細な説明及び特許請求の範囲を読めば、当業者には明らかになる。

【0012】

本明細書中のパーセンテージ、比及び割合はすべて、別記しない限り重量。温度はすべて、別記しない限り摂氏()である。引用した文書はすべて、その関連部分を参考として本明細書中に組み入れる。

【0013】

これらの組成物及び方法に関する追加の背景は、PCT特許出願第PCT/US98/24853号、第PCT/US98/24707号、第PCT/US98/24699号及び/又は第PCT/US98/24852号(これらの記載内容はすべて参考として本明細書中に組み入れる)により提示される。

【0014】

明細書及び特許請求の範囲内の構造式中の置換基はすべて、別記しない限り、明細書又は特許請求の範囲内の前の構造式で定義された意味を有する。

【0015】

(発明の詳述)

定義

「高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起泡増進剤)」-本明細書中で用いる場合、「高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起泡増進剤)」とは、陽イオン性単量体単位である1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含む高分子物質を意味する。この定義内にある異なる種類の高分子物質を以下に記す：

1) 陽イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、第四級窒素含有単量体単位を、単独又は他の陽イオン性単量体単位と組合せたもの)、

2) 陽イオン性及び非イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、第四級窒素含有単量体単位を、単独又は他の陽イオン性単量体単位と組合せて、1つ以上の非イオン性単量体単位を加えたもの)、

3) 陽イオン性及び陰イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、第四級窒素含有単量体単位を、単独又は他の陽イオン性単量体単位と組合せて、1つ以上の陰イオン性単量体単位を加えたもの)、

4) 陽イオン性、非イオン性及び陰イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、第四級窒素含有単量体単位を、単独又は他の陽イオン性単量体単位と組合せて、1つ以上の非イオン性単量体単位及び1つ以上の陰イオン性単量体単位を加えたもの)、

5) 両性イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位単独)

6) 両性イオン性及び陽イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位、1つ以上の陽イオン性単量体単位を加えたもの)、

10

7) 両性イオン性及び非イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位、1つ以上の非イオン性単量体単位を加えたもの)、

8) 両性イオン性及び陰イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位、1つ以上の陰イオン性単量体単位を加えたもの)、

9) 両性イオン性、陽イオン性及び非イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位、1つ以上の陽イオン性単量体単位及び1つ以上の非イオン性単量体単位を加えたもの)、

10) 両性イオン性、陽イオン性及び陰イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位、1つ以上の陽イオン性単量体単位及び1つ以上の陰イオン性単量体単位を加えたもの)、

20

11) 両性イオン性、非イオン性及び陰イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位、1つ以上の非イオン性単量体単位及び1つ以上の陰イオン性単量体単位を加えたもの)、

12) 両性イオン性、陽イオン性、非イオン性及び陰イオン性単量体単位を含む高分子物質(即ち、両性イオン性単量体単位、1つ以上の陽イオン性単量体単位、1つ以上の非イオン性単量体単位及び1つ以上の陰イオン性単量体単位を加えたもの)。

【0016】

「有効量の高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起泡増進剤)」-本明細書中で使用する「有効量の高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起泡増進剤)」とは、脂を含む及び/又は複合の汚れを高分子石鹼泡増進剤と接触させて、基体から除去及び/又は低減させるに十分な量の高分子石鹼泡増進剤を意味する。

30

【0017】

本発明は、食器手洗いに適した液体洗剤組成物中に配合された場合に、石鹼泡持続性増強及び石鹼泡体積増強を提供する高分子物質に関する。高分子物質は、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含み、好ましくは、この場合、前記の高分子物質は、約4~約12のpHで、2.8以下、好ましくは約0.01~約2.8、さらに好ましくは約0.1~約2.75、最も好ましくは約0.75~約2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する。

【0018】

本発明の液体洗剤組成物は、以下の：

40

a) 有効量の高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起泡増進剤)であり、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含む高分子石鹼泡増進剤であって、好ましくは以下の：

i) 約4~約12のpHで、陽イオン電荷を有し得る単位、を包含する増進剤であって、その際、約4~約12のpHで、好ましくは約0.01~約2.8、さらに好ましくは約0.1~約2.75、最も好ましくは約0.75~約2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する石鹼泡増進剤、

b) 有効量の洗浄性界面活性剤及び

c) 残余キャリア及びその他の添加剤成分

を含み、その際、洗剤組成物の10%水溶液が、約4~約12のpHを有する。

50

【0019】

高分子石鹼泡増進剤(a)は、好ましくはさらに1つ以上の次の：

i i) 1つ以上のヒドロキシル基を有する1つ以上の単位であって、その際、下記にさらに詳細に記述するようにヒドロキシル基密度方程式により測定した場合、高分子石鹼泡増進剤が、約0.5以下の、好ましくは約0.0001~約0.4のヒドロキシル基密度を有する単位及び/又は

i i i) 1つ以上の疎水性基を有する1つ以上の単位であって、好ましくは疎水性基が非ヒドロキシル基、非陽イオン性基、非陰イオン性基、非カルボニル基及び/又は非H結合基から成る群から選択され、さらに好ましくは疎水性基がアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル及びそれらの混合物からなる群から選択される単位、
を含むのが好ましい。

10

【0020】

高分子石鹼泡増進剤(a)は、任意ではあるが好ましくはさらに1つ以上の次の：

i v) 約4~約12のpHで、陰イオン電荷を有し得る単位、

v) 約4~約12のpHで、陰イオン電荷及び陽イオン電荷を有し得る単位、

v i) 約4~約12のpHで、電荷を有さない単位及び

v i i) 単位(i v)、(v)、(v i)及び(v i i)の混合物

を含むのが望ましい。

【0021】

本発明の液体洗剤組成物中に用いるのに適し得る高分子物質の例を、以下に記載するが、これらに限定されない。

20

【0022】

高分子石鹼泡増進剤(石鹼泡起増進剤)

本発明の高分子石鹼泡増進剤は、1つ以上の第四級窒素含有単量体単位及び/又は両性イオン性単量体単位を含有し、好ましくは約4~約12のpHで、陽イオン電荷を有し得る単位をさらに含有するポリマーであって、その際、石鹼泡増進剤は、約4~約12のpHで、2.8以下、好ましくは約0.01~約2.8、さらに好ましくは約0.1~約2.75、最も好ましくは約0.75~約2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する。

30

【0023】

好ましくは、高分子石鹼泡増進剤は、好ましくは第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹼泡増進剤の平均陽イオン電荷密度を低減することにより、第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹼泡増進剤の平均陽イオン電荷密度に影響を及ぼし得る単位も含む。高分子石鹼泡増進剤の平均陽イオン電荷密度に影響を及ぼし得るこのような単位は、それらの清浄化及び/又は石鹼泡起増進及び/又は石鹼泡保持特性を増大する高分子石鹼泡増進剤にさらに別の有益な特性を提供し得るし、好ましくは提供する。さらにこのような単位は、中性又は陽性に荷電されるポリマーと陰性に荷電される汚れとの間の相互作用を増大し得る。

【0024】

さらに、高分子石鹼泡増進剤は、遊離塩基又は塩として存在し得る。典型的対イオンとしては、酢酸塩、クエン酸塩、マレイン酸塩、硫酸塩、塩化物等が挙げられる。

40

【0025】

さらに本発明の高分子石鹼泡増進剤は、コポリマー、ランダム及び/又は反復単位を有するターポリマー並びに/又はブロックポリマー、例えば、ジ、トリ及び多ブロックポリマーであり得る。

【0026】

例えばコポリマーは、G及びHがランダムにコポリマー中に分布されるように、例えば

G H G G H G G G G G H H G ... 等

50

のように、あるいはG及びHがコポリマー中で反復分布で存在し得るように、例えば、
G H G H G H G H G H G H G H...等

又は

G G G G G H H G G G G G H H...等

のように、2つの単量体G及びHから作られ得る。

同じことは、ターポリマーでも言えることであり、3つの単量体の分布がランダムに又は反復して存在し得る。

【0027】

本発明の高分子石鹸泡増進剤（石鹸泡起増進剤）は、好ましくは約1,000～約2,000,000、好ましくは約5,000～約1,000,000、さらに好ましくは約10,000～約750,000、さらに好ましくは約10,000～約500,000、さらにより好ましくは約15,000～約300,000ダルトンの範囲の分子量を有する。最も好ましくは、高分子石鹸泡増進剤の分子量は、約50,000ダルトン以下である。

10

【0028】

本発明の高分子石鹸泡増進剤の分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィー（GFC）法を用いて決定される。このGFC法下では、ポリマーは、分子量分布を決定するためにGFCカラムを用いて分離される。分子量及び分布は、それらの流体力学的体積に基づくポリマー種の分離により測定される。流体力学的体積は、分子量に関連する。

【0029】

本発明の高分子石鹸泡増進剤の分子量決定方法の詳細な例を以下に示す。まず、水性移動相80/20の0.5M酢酸アンモニウム/メタノール（pH3.7）中で、高分子石鹸泡増進剤の0.2%溶液を調製する。次に溶液を60でGFCカラムに注入し、多角レーザー光散乱（MALLS）及び屈折率（RI）検出の両方を用いて、その絶対分子量及び分子量分布を算定する。GFC法により決定された分子量の理論的及び実際の例は、W.W. Yau, J.J. Kirkland, and D.D. Bly, Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, John Wiley & Sons, New York, 1979に見出される。

20

【0030】

第四級窒素含有単量体単位

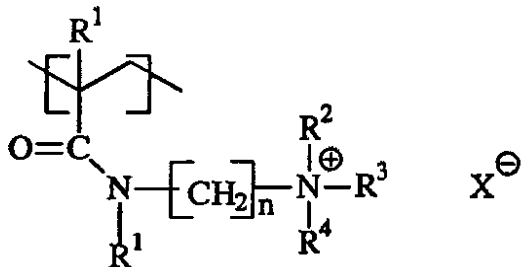
任意の適切な第四級窒素含有基が、本発明の高分子石鹸泡増進剤の単量体単位として用いられ得る。

30

【0031】

本発明の高分子石鹸泡増進剤に適した第四級窒素含有単量体単位の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

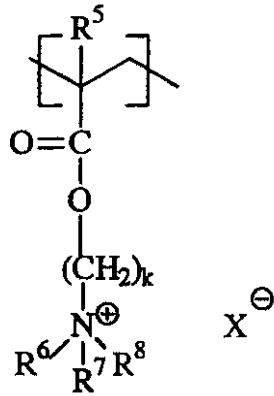
【化3】



40

（式中、R¹は、水素又はメチル基、好ましくはメチル基であり、R²、R³及びR⁴は線状又は分枝鎖C₁～C₄のアルキル基、好ましくはC₁の基であり、nは、1～4の整数を表し、好ましくは3であり、そしてX⁻は、水溶性又は水分散性のポリマーと相溶性である対イオン、好ましくはCl⁻を表す）、

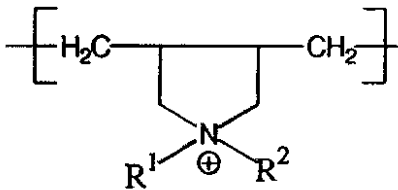
【化4】



10

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は独立して、H又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、好ましくはメチル基であり、 k は、1~4の整数、好ましくは2であり、そして X^- は、水溶性又は水分散性のポリマーと相溶性である対イオン、好ましくは Cl^- を表す)、

【化5】



20

(式中、 R^1 及び R^2 は独立して、H又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基であり、好ましくはメチル基である)。

【0032】

両性イオン性単位

任意の適切な両性イオン性基が、本発明の石鹼泡増進剤の単量体単位として用いられ得る。

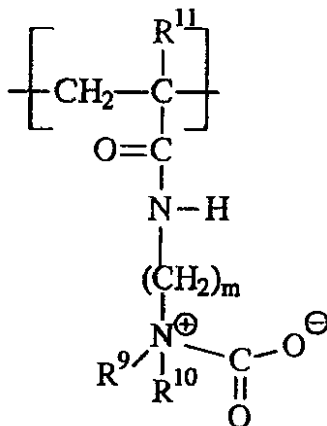
【0033】

本発明の石鹼泡増進剤に適した両性イオン性単量体単位の例を以下に挙げるが、これら

30

に限定されない：

【化6】



40

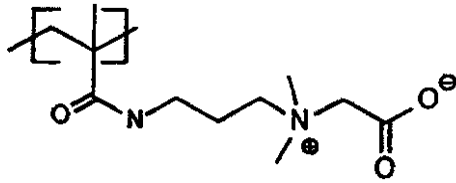
(式中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立して、H又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、好ましくはメチル基であり、 m は、1~4の整数、好ましくは2である)。

【0034】

本発明による両性イオン性単量体単位の例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

【化7】

50



【 0 0 3 5 】

その他の単量体

第四級窒素含有単量体単位及び／又は両性イオン性単量体単位の他に、本発明の石鹸泡増進剤は、第四級窒素含有単量体単位及び両性イオン性単量体単位以外の1つ以上の他の単量体単位、例えば、アミノオキシド単量体単位、その他の陽イオン性単量体単位、ヒドロキシ含有単量体単位、疎水性単量体単位、親水性単量体単位、陰イオン性単量体単位及び非イオン性単量体単位を含み得るし、好ましくは含む。

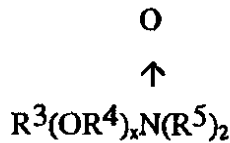
10

【 0 0 3 6 】

アミノオキシド単量体単位

本発明の高分子石鹸泡増進剤は、次式を有するアミノオキシド単量体単位を含み得る：

【化8】



20

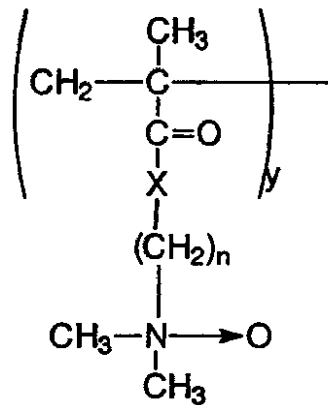
(式中、 R^3 は、炭素数約8～約22のアルキル、ヒドロキシアルキル又はアルキルフェニル基あるいはそれらの混合物であり、 R^4 は、炭素数約2～約3のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基あるいはそれらの混合物であり、 x は0～約3であり、そして R^5 はそれぞれ、炭素数約1～約3のアルキル又はヒドロキシアルキル基、あるいは約1～約3個のエチレンオキシド基を含有するポリエチレンオキシド基である。 R^5 基は、例えば酸素又は窒素原子により互いに結合されて、環構造を形成し得る。)

【 0 0 3 7 】

高分子石鹸泡体積及び石鹸泡持続性増進剤として用いるのに適した好ましい種類のアミノオキシド単量体単位は、次式を有する：

30

【化9】



40

(式中、 X は O 又は N であり、 n は1～10、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4の整数である)。

【 0 0 3 8 】

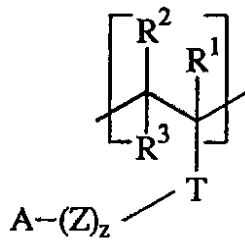
陽イオン性単量体単位

本発明の目的のために、「陽イオン性単量体単位」という用語は、「本発明の石鹸泡増進剤の構造中に組み入れられた場合に、約4～約12のpH範囲内で陽イオン電荷を保持

50

し得る部分である。陽イオン性単量体単位は、約 4 ~ 約 12 の範囲内のすべての pH 値でプロトン化される必要はない」と定義される。第四級窒素含有部分以外の陽イオン性部分を含む単量体単位の例としては、次式を有する陽イオン性単量体単位が挙げられるが、これらに限定されない：

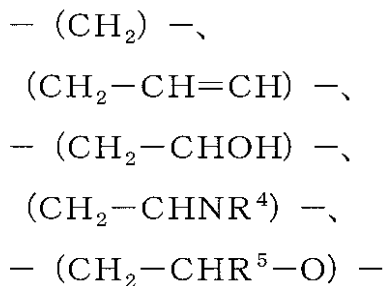
【化 10】



(I)

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル及びそれらの混合物、好ましくは水素、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル、さらに好ましくは水素又はメチルから成る群から選択される。T は、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、複素環式環、シリル、ニトロ、ハロ、シアノ、スルホナト、アルコキシ、ケト、エステル、エーテル、カルボニル、アミド、アミノ、グリシジル、カルバナト、カルバメート、カルボン酸及びカルボアルコキシ基並びにそれらの混合物から成る群から選択される置換又は非置換の、飽和又は不飽和の、線状又は分枝鎖基から成る群から選択される。Z は、

【化 11】



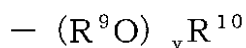
及びそれらの混合物から成る群から選択され、好ましくは

【化 12】



である。 R^4 及び R^5 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル及びそれらの混合物、好ましくは水素、メチル、エチル及びそれらの混合物からなる群から選択され、z は、約 0 ~ 約 12、好ましくは約 2 ~ 約 10、さらに好ましくは約 2 ~ 約 6 から選択される整数である。A は、 $\text{NR}^6 \text{R}^7$ 又は $\text{NR}^6 \text{R}^7 \text{R}^8$ である。ここで、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ、存在する場合には、独立して、H、 $C_1 \sim C_8$ の線状又は分枝鎖アルキル、次式：

【化 13】



(式中、 R^9 は、 $C_2 \sim C_4$ の線状又は分枝鎖アルキレン及びそれらの混合物であり、 R^{10} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル及びそれらの混合物であり、y は、1 ~ 約 10 であ

10

20

30

40

50

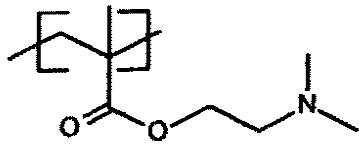
る)を有するアルキレンオキシから成る群から選択される。好ましくは、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、存在する場合には、独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルである。あるいは、 NR^6R^7 又は $NR^6R^7R^8$ は、4~7個の炭素原子を含有し、任意に追加の異種原子を含有し、任意にベンゼン環と縮合し、そして任意に $C_1 \sim C_8$ のヒドロカルビル及び/又はアセテートにより置換される複素環式環を形成し得る。置換及び非置換の両方の適切な複素環の例は、インドリル、イソインドリルイミダゾリル、イミダゾリニル、ピペリジニルピラゾリル、ピラゾリニル、ピリジニル、ピペラジニル、ピロリジニル、ピロリジニル、グアニジノ、アミジノ、キニジニル、チアゾリニル、モルホリン及びそれらの混合物であり、モルホリノ及びピペラジニルが好ましい。

【0039】

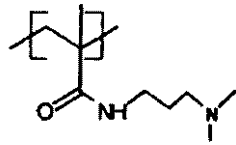
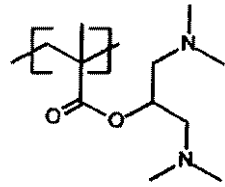
10

式[I]の陽イオン性単位の例としては、以下の構造が挙げられるが、これらに限定されない：

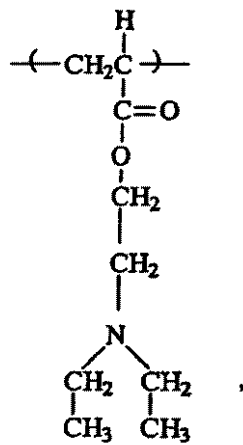
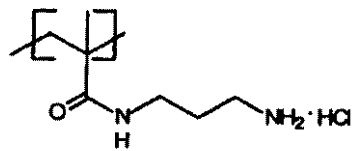
【化14】



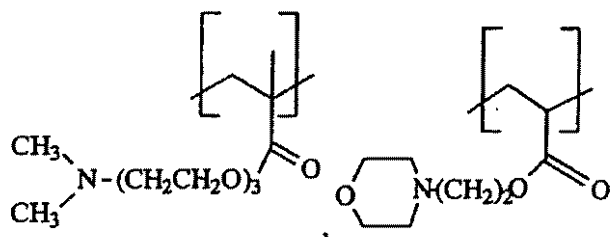
【化15】



10

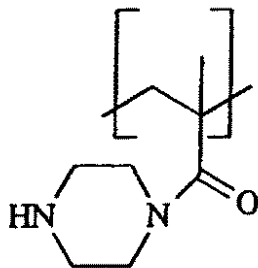


20



30

【化16】

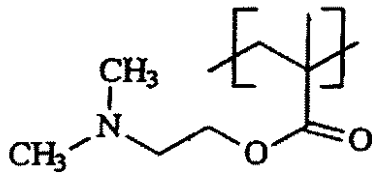


40

【0040】

好ましい陽イオン性単量体単位は、次式を有する2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAM) である：

【化17】



【 0 0 4 1 】

陽イオン性単量体単位の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：ジメチルエチル（メタ）アクリレートの塩化メチル第四化合物、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドの塩化メチル第四化合物、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの硫酸ジメチル - 及びジエチル第四化合物、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドの硫酸ジメチル及びジエチル第四化合物及びジアリルジメチルアンモニウムハリド、例えば塩化物及び / 又は臭化物塩。

10

【 0 0 4 2 】

ヒドロキシル含有単量体単位

本発明の第四級窒素含有単量体及び / 又は両性イオン性単量体含有高分子石鹸泡増進剤のヒドロキシル基密度を、以下の計算により決定する。

$$\text{ヒドロキシル基密度} = \frac{[\text{ヒドロキシル基の分子量}]}{[\text{総単量体分子量}]}$$

【 0 0 4 3 】

例えば、約 157 の分子量を有する 2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート及び約 116 グラム / モルの分子量を有するヒドロキシエチルアクリレートを 1 : 3 モル比で含有する第四級窒素含有単量体及び / 又は両性イオン性単量体含有高分子石鹸泡増進剤のヒドロキシル基密度は、以下のように算定される：

20

$$\text{ヒドロキシル基密度} = \frac{[17]}{[3(116) + 157]} = 0.0337$$

【 0 0 4 4 】

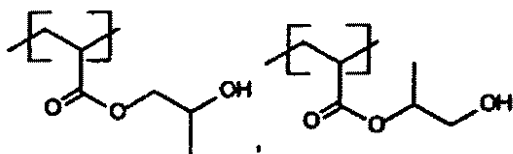
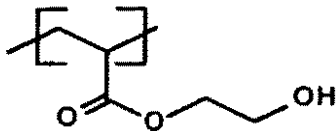
好ましくは、本発明の第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹸泡増進剤は、約 0.5 以下、好ましくは約 0.0001 ~ 約 0.4 のヒドロキシル基密度を有する。

【 0 0 4 5 】

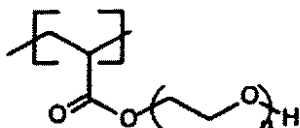
このようなヒドロキシル基含有単位の例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

30

【 化 1 8 】



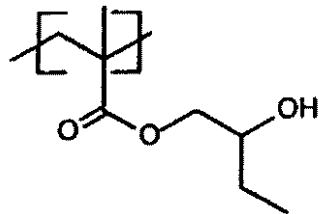
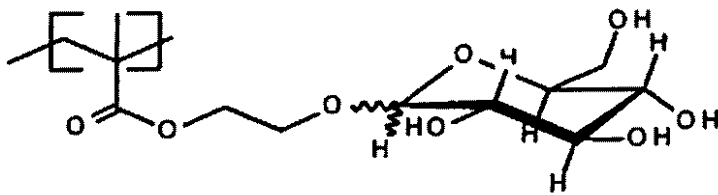
40



50

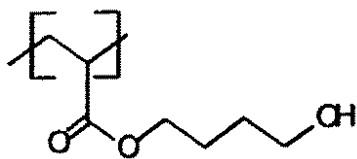
(式中、nは2～100、好ましくは2～50、さらに好ましくは2～30の整数である)、

【化19】

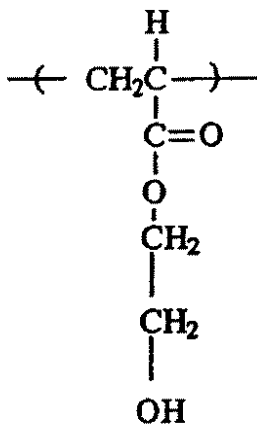


10

【化20】



20



30

【0046】

疎水性基含有単量体単位

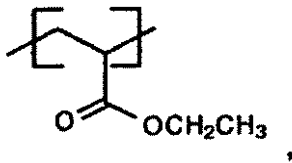
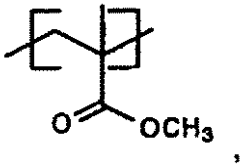
本発明に用いるための適切な疎水性基含有単量体単位としては、好ましくは非ヒドロキシル基、非陽イオン性基、非陰イオン性基、非カルボニル基及び/又は非H結合基から成る群から選択され、さらに好ましくはアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル及びそれらの混合物からなる群から選択される疎水性基が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0047】

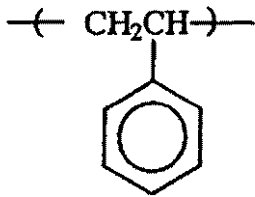
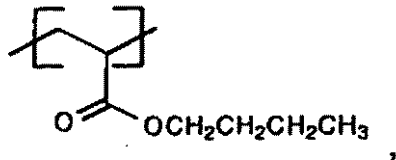
このような疎水性基含有単量体単位としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

【化21】

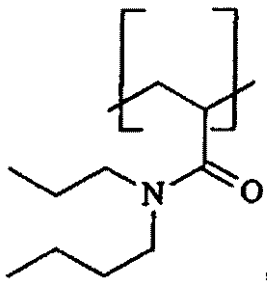


10

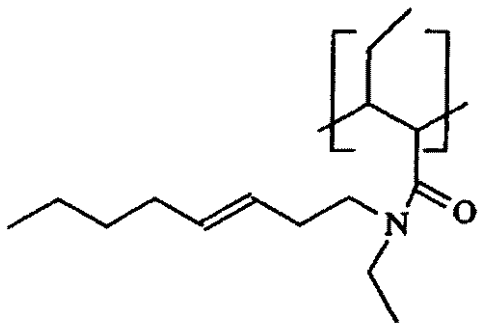
【化 2 2】



20



30



40

【0048】

親水性基含有単量体単位

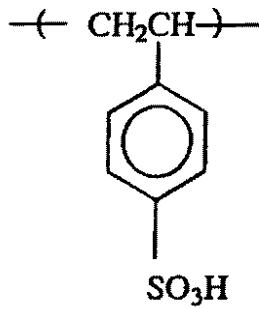
本発明に用いるための適切な親水性基含有単量体単位としては、好ましくはカルボキシル基、カルボン酸及びそれらの塩、スルホン酸及びそれらの塩、環又は線状形態中に存在する異種原子含有部分並びにそれらの混合物から成る群から選択される親水性基が挙げられるが、これらに限定されない。

【0049】

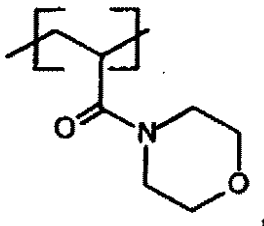
50

このような親水性基含有単量体単位としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

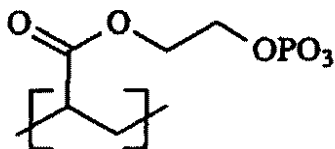
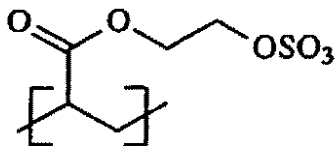
【化 2 3】



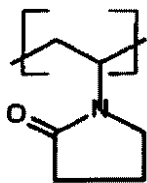
10



20



30



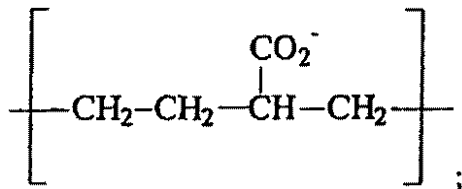
【 0 0 5 0 】

陰イオン性単量体単位

本発明の目的のために、「陰イオン性単量体単位」という用語は、「本発明の石鹼泡増進剤の構造中に組み入れられた場合に、約 4 ~ 約 12 の pH 範囲内で陰イオン電荷を保持し得る部分である。陰イオン単量体単位は、約 4 ~ 約 12 の範囲内のすべての pH 値で脱プロトン化される必要はない」と定義される。陰イオン性単量体単位の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、AMP S、ビニルスルホネート、スチレンビニルスルホネート、ビニルホスホン酸、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、無水マレイン酸及びマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、次式：

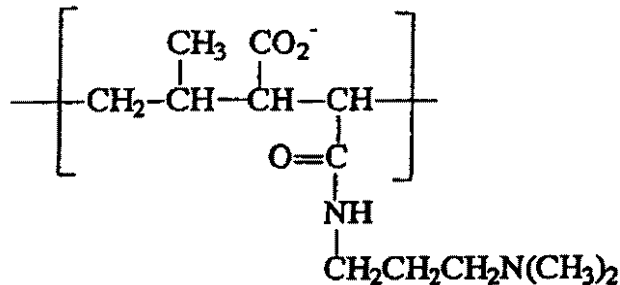
40

【化 2 4】



を有する単量体単位及び次式：

【化25】



10

を有する単量体単位（このうち後者は、約4～約12のpHで、陽イオン電荷を有し得る部分も含む。この後者の単位は、「約4～約12のpHで、陰イオン及び陽イオン電荷を有し得る単位」と本明細書中で定義される）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0051】

20

非イオン性単量体単位

本発明の目的のために、「非イオン性単量体単位」という用語は、「本発明の石鹼泡増進剤の構造中に組み入れられた場合に、約4～約12のpH範囲内で電荷を有さない部分である」と定義される。「非イオン性単量体単位」である単位の例は、スチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、1,2-フェニレン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、アクリルアミド及びN-置換（例えばN-イソプロピルアクリルアミド）及びN,N-二置換（例えばN,N-ジメチルアクリルアミド）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、アルキル置換アルコキシ化（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ビニルホルムアミド等である

30

【0052】

本発明のポリマーを含む単位は、単一単位又は単量体として、任意のpKa値を有し得る。

【0053】

好ましくは、第四級窒素含有単量体又は両性イオン性単量体含有高分子石鹼泡増進剤は、任意に架橋され得るコポリマー、ターポリマー及びその他のポリマー（又はマルチマー）から選択される。

【0054】

特定のポリマー

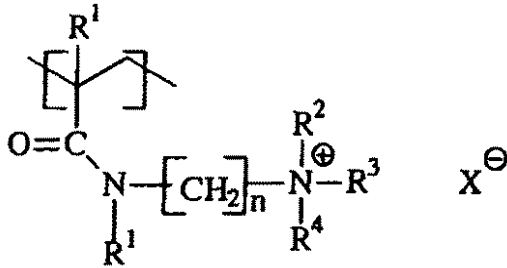
40

本発明の好ましいポリマーは、以下のものを含む：

A. 以下のものから成る群から選択される少なくとも1つの単量体単位：

(i) 次式を有する第四級窒素含有単量体単位：

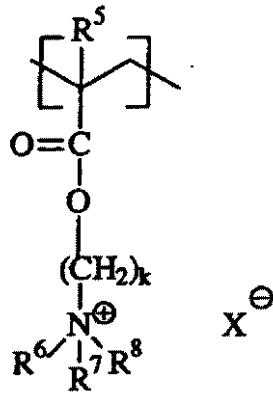
【化26】



(式中、 R^1 は、水素又はメチル基、好ましくはメチル基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、線状又は分枝鎖 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、好ましくは C_1 の基であり、 n は、1 ~ 4、好ましくは 3 の整数を表し、そして X^- は、水溶性又は水分散性のポリマーと相溶性である対イオン、好ましくは Cl^- を表す) 及び

10

【化 2 7】

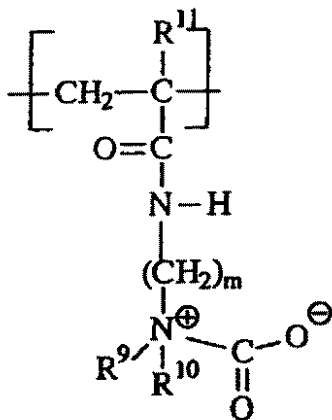


20

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は独立して、 H 又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、好ましくはメチル基であり、 k は、1 ~ 4 の整数、好ましくは 2 であり、そして X^- は、水溶性又は水分散性のポリマーと相溶性である対イオン、好ましくは Cl^- を表す)、

(i i) 次式を有する両性イオン性単量体単位 :

【化 2 8】



30

(式中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立して、 H 又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、好ましくはメチル基であり、そして m は、1 ~ 4 の整数、好ましくは 2 である) 及び

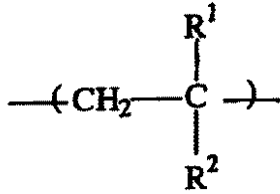
(i i i) それらの混合物

【0055】

B. 任意に次式を有する少なくとも 1 つの陽イオン性単量体単位 :

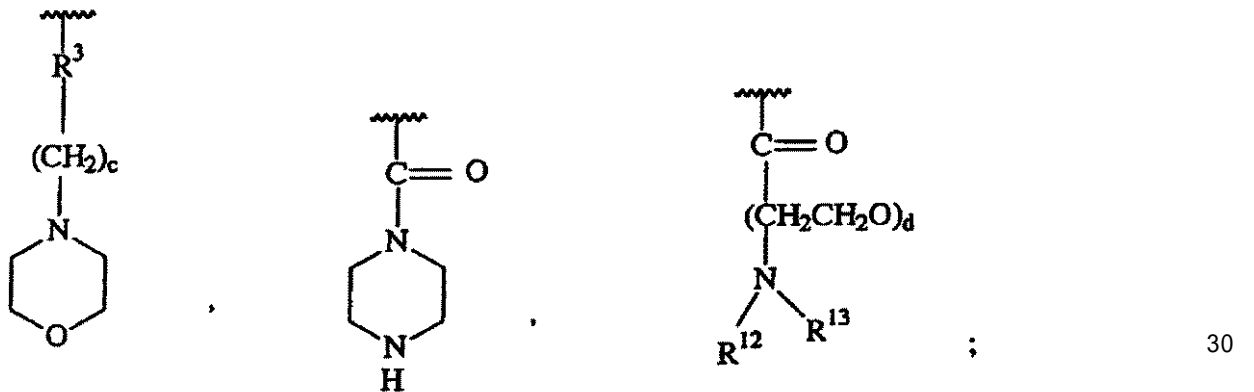
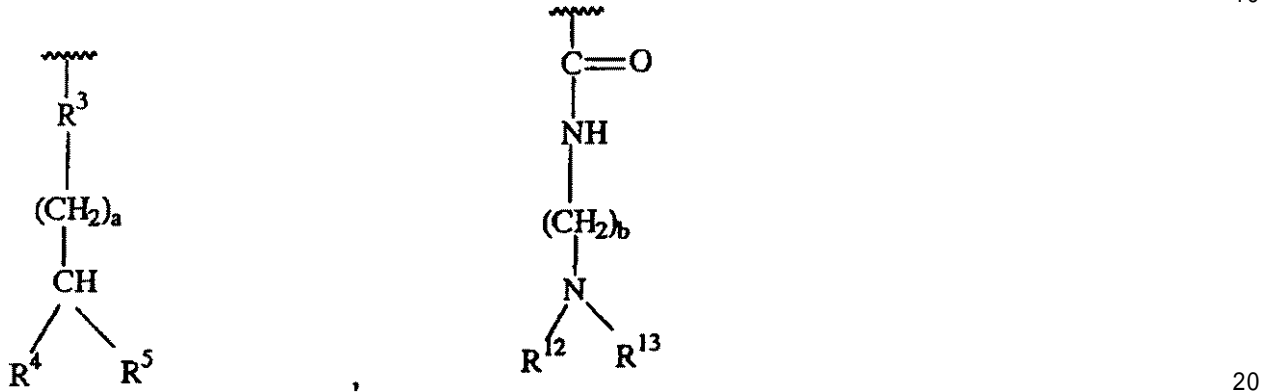
【化 2 9】

40



(式中、 R^1 はH又は炭素数1～10のアルキルであり、 R^2 は以下からなる群から選択される部分である：

【化30】



(式中、 R^3 は以下からなる群から選択され：

aは、0～16、好ましくは0～10の整数であり、

【化31】



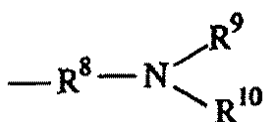
bは、2～10の整数であり、

cは、2～10の整数であり、

dは、1～100の整数である)

R^4 及び R^5 は独立して、-H及び

【化32】



から成る群から選択され、

R^8 は独立して、結合又は炭素数1～18のアルキレンから成る群から選択され、

R^9 及び R^{10} は独立して、-H、炭素数1～8のアルキル及び炭素数2～8のオレフ

10

20

30

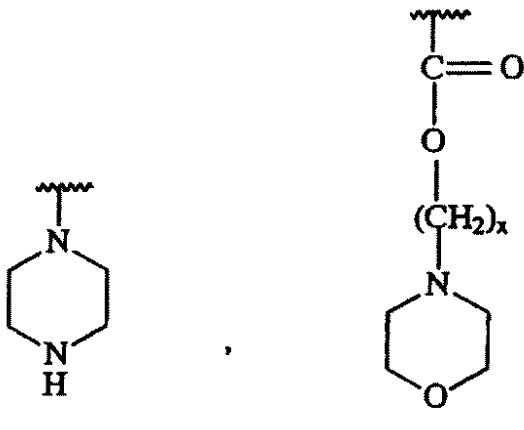
40

50

イン鎖からなる群から選択され、

R^{12} 及び R^{13} は独立して、H 及び炭素数 1 ~ 8 のアルキル、以下の：

【化 3 3】



10

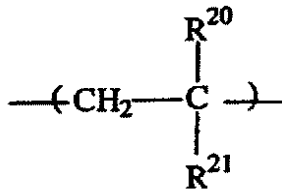
(式中、 x は 2 ~ 10 の整数である) から成る群から選択される。

【0056】

C. 任意に、以下のものから成る群から選択される少なくとも 1 つの単量体単位：

次式の単量体単位：

【化 3 4】

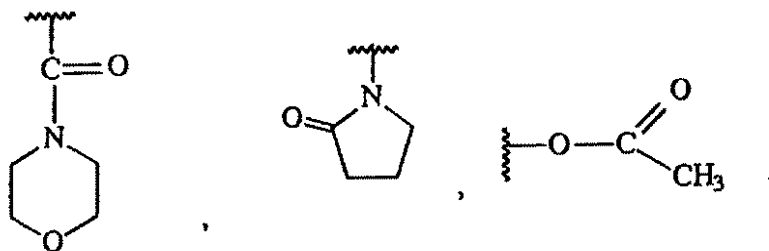


20

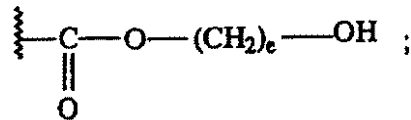
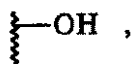
(式中、 R^{20} は、H 及び CH_3 からなる群から選択され、

R^{21} は、以下のものから成る群から選択され：

【化 3 5】



30



40

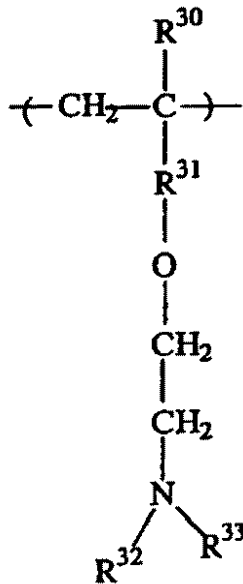
(式中、 e は、2 ~ 25、好ましくは 2 ~ 5 の整数である)、

【化 3 6】



(式中、 f は、0 ~ 25、好ましくは 0 ~ 12 の整数である)、

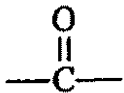
【化 3 7】



10

(式中、 R^{30} は、 H 又は $-\text{CH}_3$ であり、 R^{31} は、結合又は：

【化45】



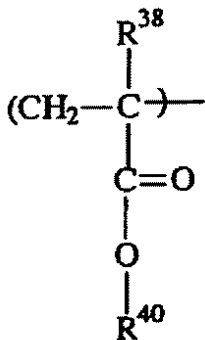
20

であり、 R^{32} 及び R^{33} は $-\text{CH}_3$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_5$ である)。

【0060】

好ましくは、ポリマーはターポリマーであって、この場合、前記の少なくとも1つの単量体単位Cは、以下のものから成る群から選択され：

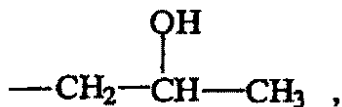
【化46】



30

(式中、 R^{38} は、 H 及び CH_3 から成る群から選択され、 R^{40} は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 及び：

【化47】



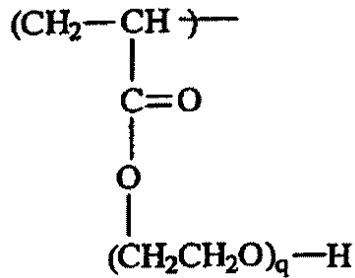
40

並びにその異性体から成る群から選択される)、前記のターポリマーは前記の少なくとも1つの単量体単位Dを含む。

【0061】

好ましくは、ポリマーは、次式を有する少なくとも1つの単量体単位Cを有する：

【化48】



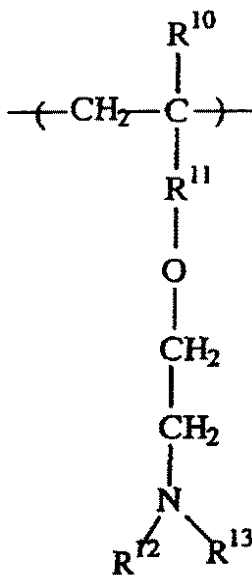
(式中、 q は、1 ~ 12、好ましくは1 ~ 10、さらに好ましくは1 ~ 9の範囲である)

10

【0062】

好ましくは、ポリマーはターポリマーであって、この場合、少なくとも1つの単量体単位Bは、以下のものから成る群から選択される：

【化49】



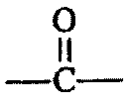
20

(式中、 R^{10} は、H又は CH_3 であり、

30

R^{11} は結合又は：

【化50】



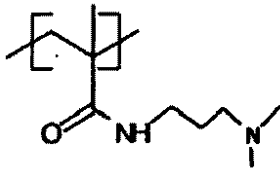
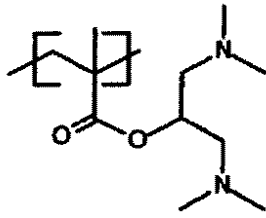
であり、 R^{12} 及び R^{13} は $-\text{CH}_3$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_5$ であり、前記のポリマーは前記の少なくとも1つの単量体単位Dを含む)。

【0063】

好ましくは、少なくとも1つの単量体単位Bは、以下のものから成る群から選択される式を有する：

40

【化51】

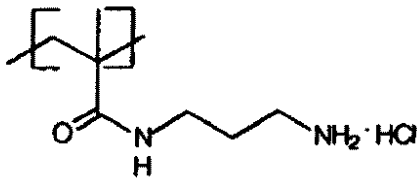


10

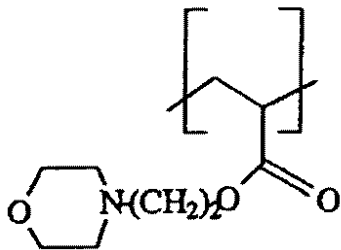
【0064】

好ましくは、少なくとも1つの単量体単位Bは、以下のものから成る群から選択される式を有する：

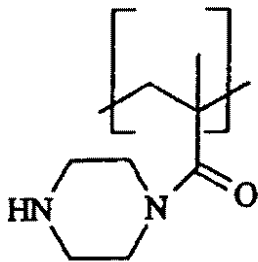
【化52】



20



30

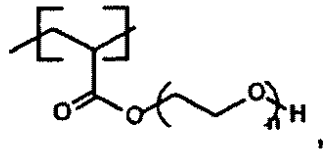
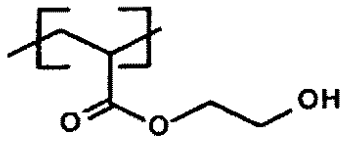


【0065】

好ましくは、少なくとも1つの単量体単位Cは、以下のものから成る群から選択される：

【化53】

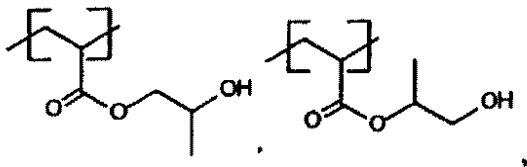
40



10

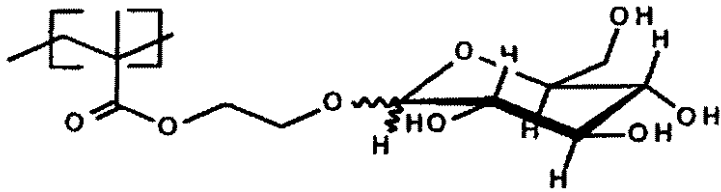
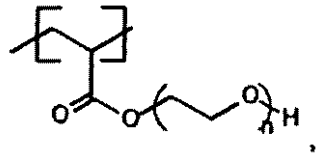
(式中、nは、2～50、好ましくは2～30、さらに好ましくは2～27の整数である)

【化54】

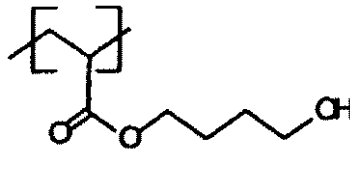
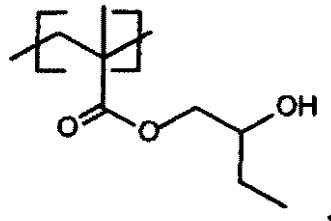


【化55】

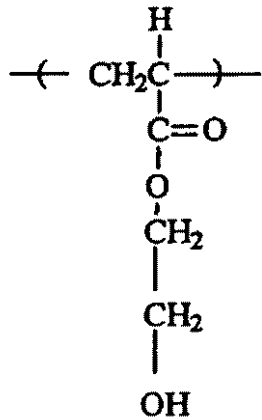
20



10

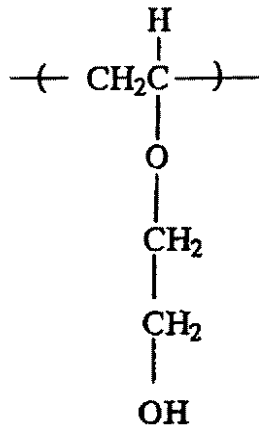


20

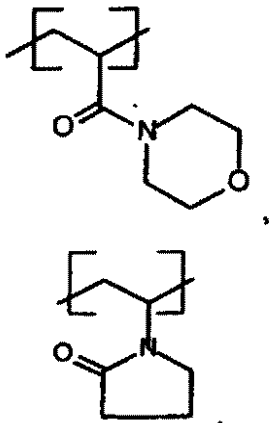


30

【化 5 6】



10



20

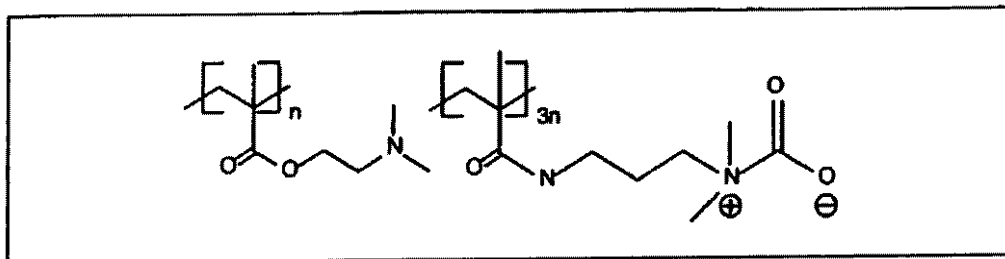
【0066】
特定のポリマー

任意に架橋され得るこのようなコポリマー、ターポリマー及びマルチマーの例は、以下の式を有するが、これらに限定されない：

30

【0067】

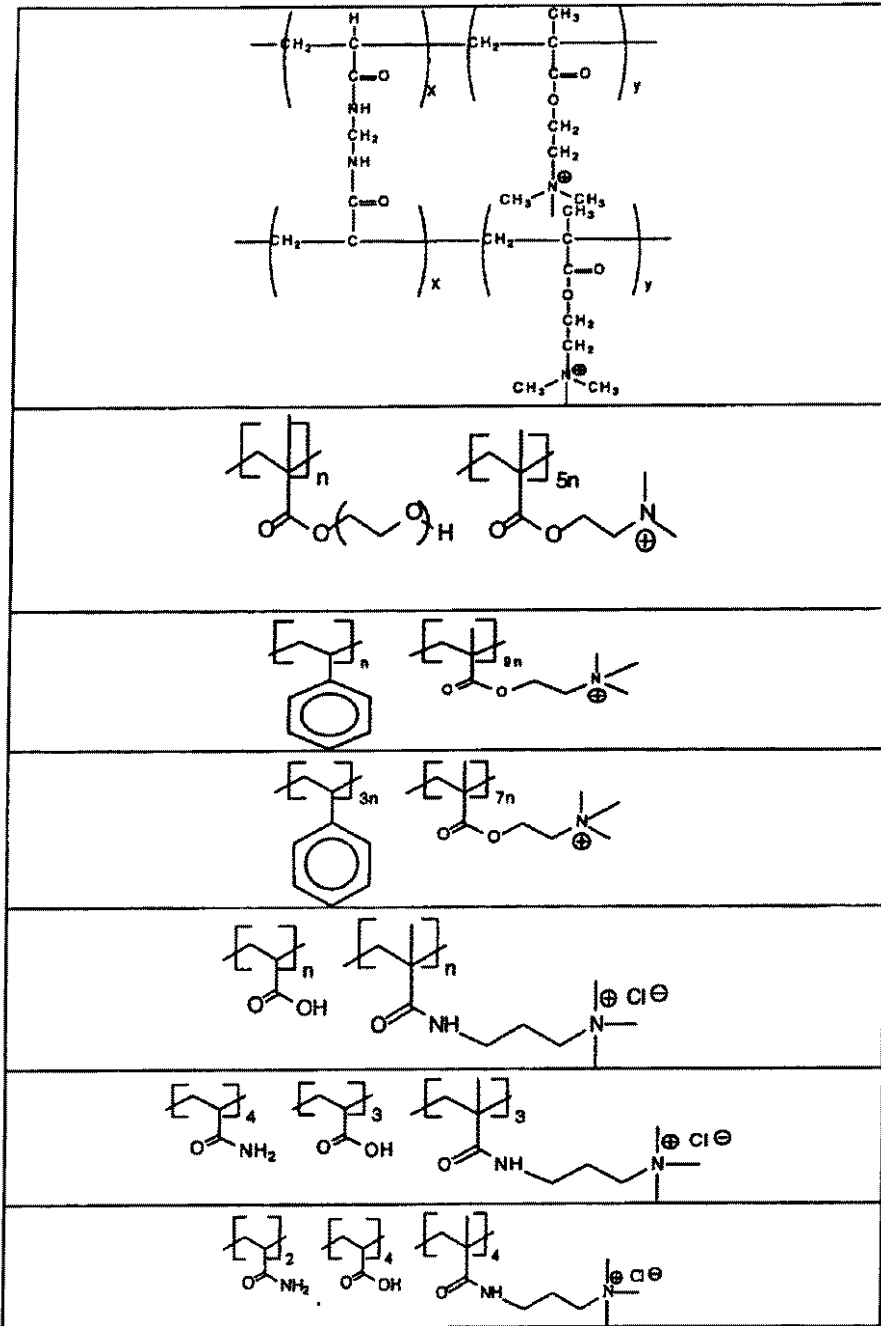
【化57】



40

【0068】

【化58】



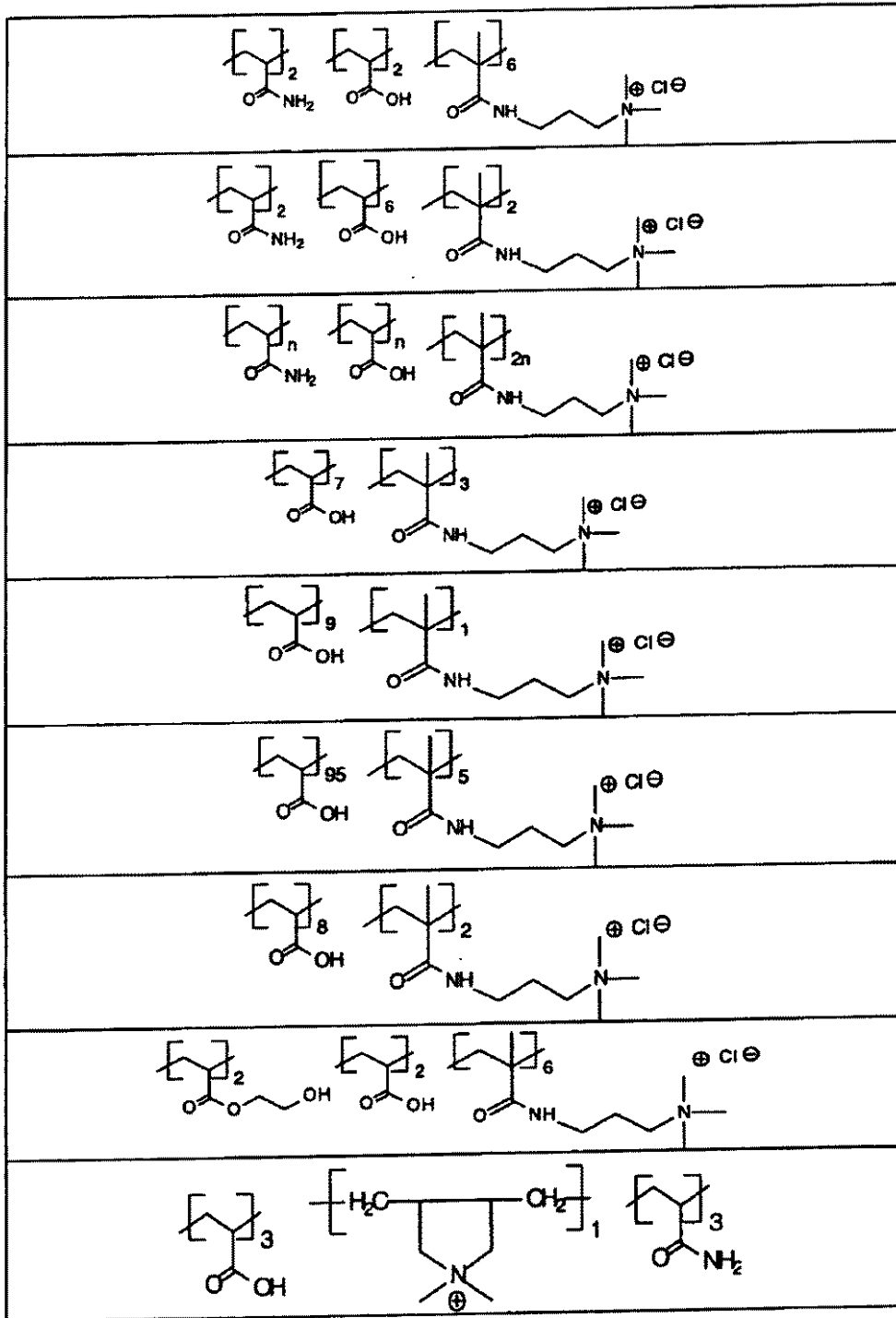
10

20

30

【 0 0 6 9 】

【 化 5 9 】



[0 0 7 0]

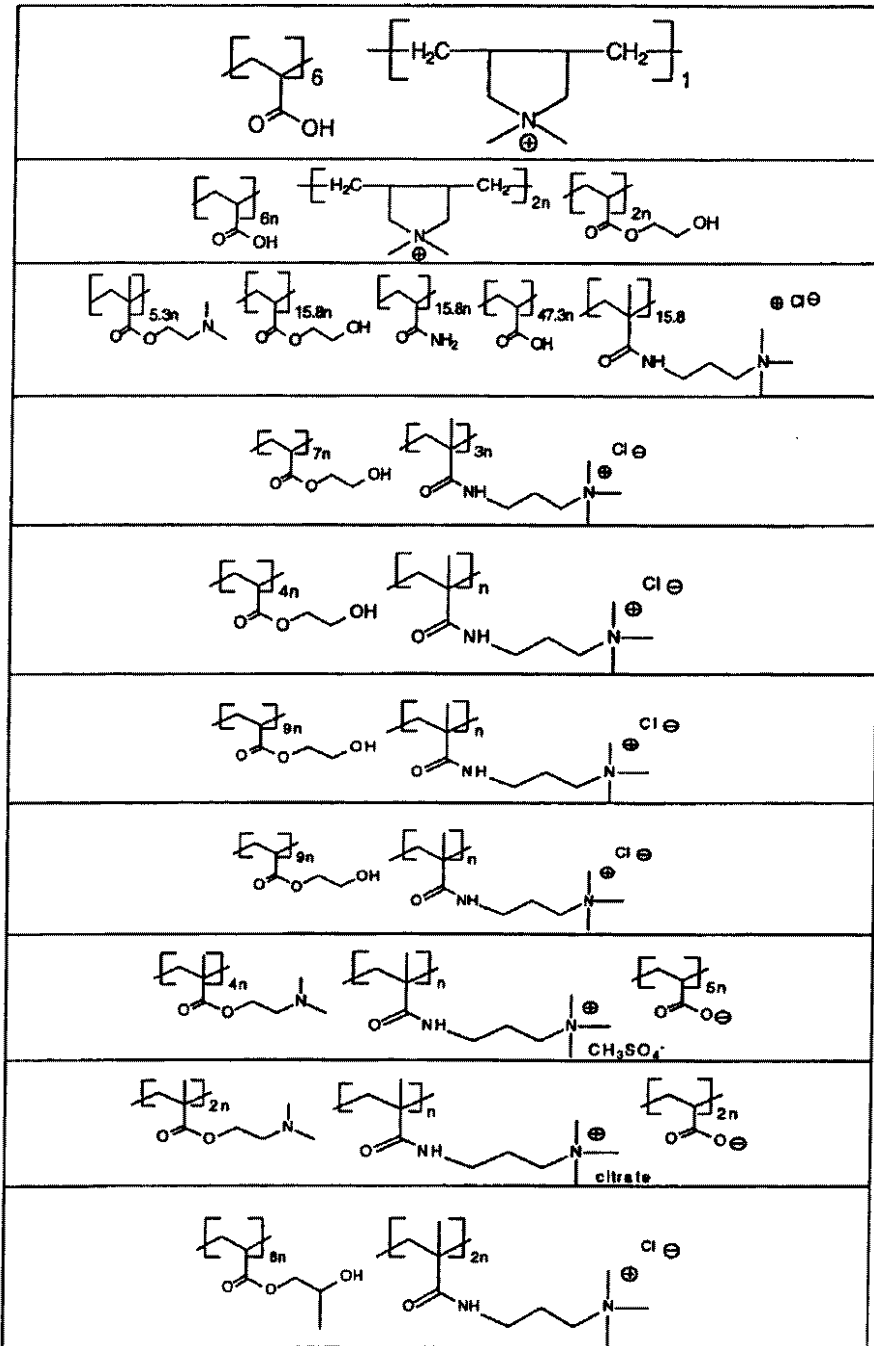
[化 6 0]

10

20

30

40



10

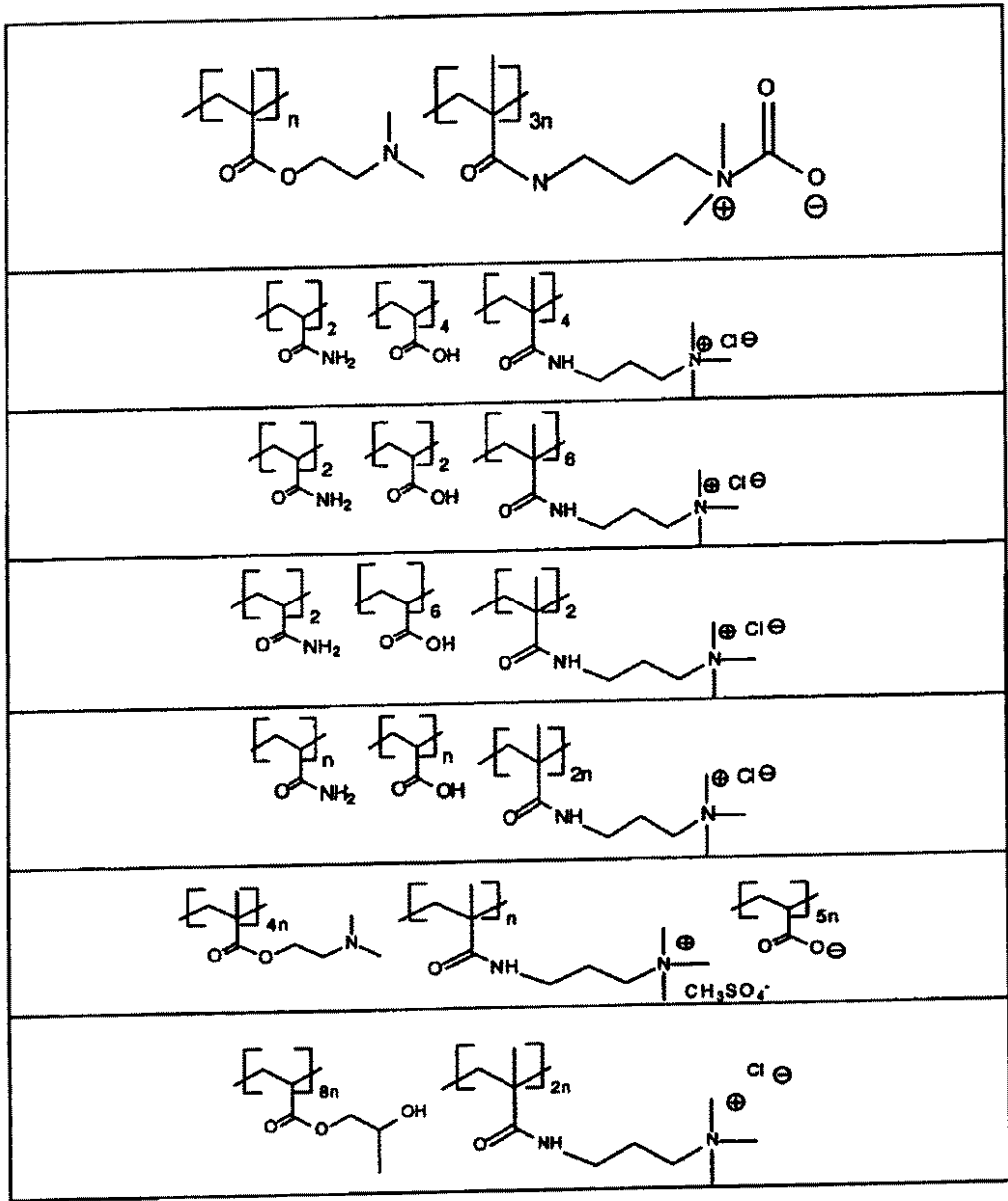
20

30

【 0 0 7 1 】

本発明の好ましいポリマーの例を以下に示す：

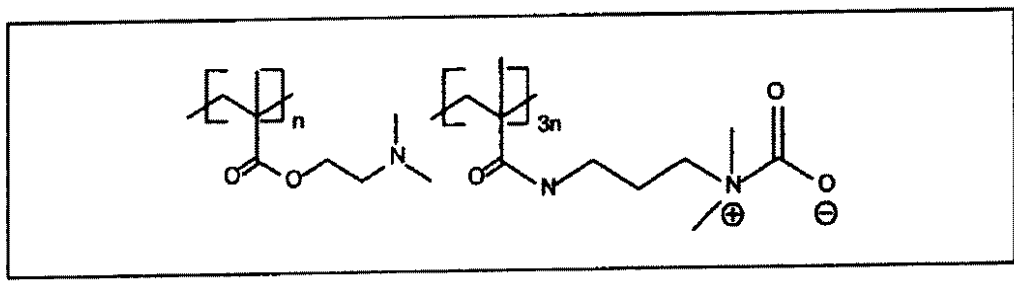
【 化 6 1 】



【 0 0 7 2 】

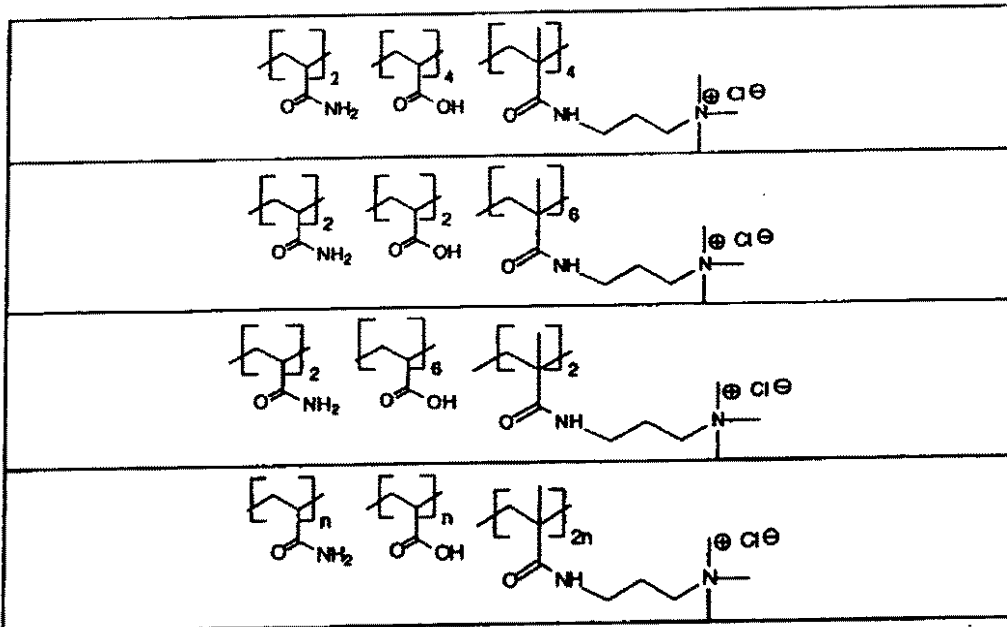
本発明のさらに好ましいポリマーの例を以下に示す：

【 化 6 2 】



【 0 0 7 3 】

【 化 6 3 】



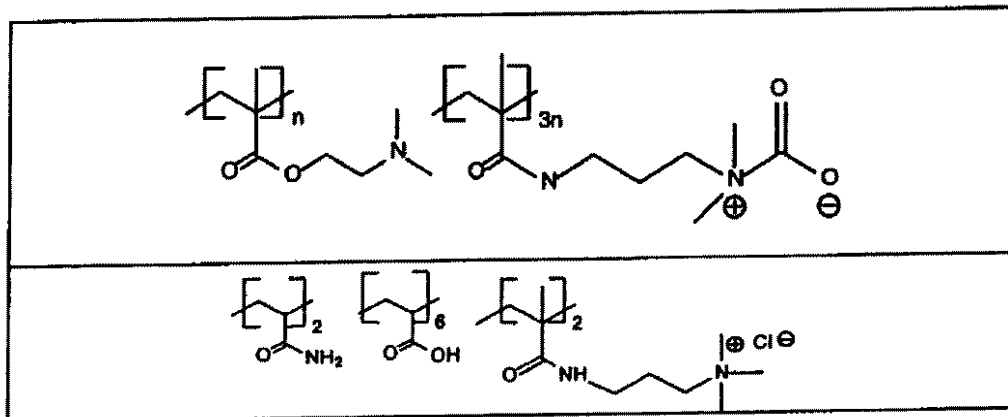
10

【 0 0 7 4 】

本発明の最も好ましいポリマーの例には以下が挙げられる：

【 化 6 4 】

20



30

【 0 0 7 5 】

本発明の液体洗剤組成物は、少なくとも有効量の、好ましくは前記の組成物の重量の約 0.01% ~ 約 10%、さらに好ましくは約 0.001% ~ 約 5%、最も好ましくは約 0.1% ~ 約 2%の、本明細書中に記載した第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹸泡増進剤を含む。「有効量の、第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹸泡増進剤」の本明細書中で意味するものは、本発明に記載した組成物により生成される石鹸泡体積及び石鹸泡持続性が、本明細書中に記載した1つ以上の第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹸泡増進剤を含まない組成物に比べて、より長時間、維持されることである。さらに、第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹸泡増進剤は、遊離塩基又は塩として存在し得る。典型的な対イオンとしては、酢酸塩、クエン酸塩、マレイン酸塩、硫酸塩、塩化物等が挙げられる。

40

【 0 0 7 6 】

タンパク質性石鹸泡増進剤

本発明のタンパク質性石鹸泡増進剤は、コポリマー、ターポリマー等を含むペプチド、ポリペプチド、アミノ酸及びそれらの混合物であり得る。任意の適切なアミノ酸を用いて、ペプチド、ポリペプチド又はアミノ酸の主鎖を形成し得るが、この場合、ポリマーは、約 4 ~ 約 12 の pH で、2.8 以下、好ましくは約 0.01 ~ 約 2.8、さらに好ましくは約 0.1 ~ 約 2.75、最も好ましくは約 0.75 ~ 約 2.25 単位 / 100 ダル

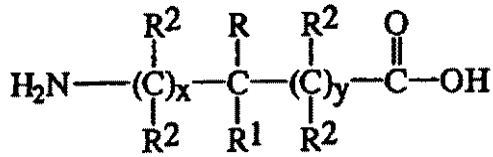
50

トン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する。

【0077】

概して、本発明のタンパク質性石鹸泡増進剤を生成する場合に用いるのに適したアミノ酸は、次式を有する：

【化65】

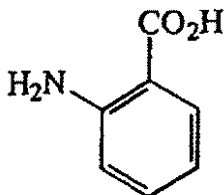


(式中、R及びR¹はそれぞれ独立して、水素、C₁～C₆の線状又は分枝鎖アルキル、C₁～C₆の置換アルキル及びそれらの混合物である)。C₁～C₆のアルキル単位における置換のための適切な部分の例としては、アミノ、ヒドロキシ、カルボキシ、アミド、チオ、チオアルキル、フェニル、置換フェニル(ここで、前記のフェニル置換は、ヒドロキシ、ハロゲン、アミノ、カルボキシ、アミド及びそれらの混合物である)が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、R及びR¹C₁～C₆のアルキル単位での置換のための適切な部分の例としては、3-イミダゾリル、4-イミダゾリル、2-イミダゾリニル、4-イミダゾリニル、2-ピペリジニル、3-ピペリジニル、4-ピペリジニル、1-ピラゾリル、3-ピラゾイル、4-ピラゾイル、5-ピラゾイル、1-ピラゾリニル、3-ピラゾリニル、4-ピラゾリニル、5-ピラゾリニル、2-ピリジニル、3-ピリジニル、4-ピリジニル、ピペラジニル、2-ピロリジニル、3-ピロリジニル、グアニジノ、アミジノ及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、R¹は水素であり、そしてR単位 of 少なくとも10%は、約4～約12のpHで、陽性又は陰性電荷を有し得る部分である。R²はそれぞれ独立して、水素、ヒドロキシ、アミノ、グアニジノ、C₁～C₄のアルキル又はR、R¹及びR²単位と一緒に、炭素数5～10の芳香族又は非芳香族環を形成し得る炭素鎖を含むが、この場合、前記の環は、単一環又は2つの縮合環であり得るし、各環は芳香族、非芳香族又はそれらの混合物である。本発明のアミノ酸がアミノ酸主鎖に組み入れられた1つ以上の環を含む場合には、R、R¹及び1つ以上のR²単位は、前記の環の形成に対応するのに必要な炭素-炭素結合を提供する。好ましくは、Rが水素である場合、R¹は水素ではなく、そしてその逆でも同様であり、好ましくは少なくとも1つのR²は水素である。指数x及びyは、それぞれ独立して、0～2である。

【0078】

アミノ酸主鎖の一部として環を含有する本発明のアミノ酸の例は、次式を有する2-アミノ安息香酸(アントラニル酸)である：

【化66】



(式中、xは1であり、yは0であり、そして同一炭素原子からのR、R¹及び2R²単位と一緒に、ベンゼン環を形成する)。

【0079】

アミノ酸主鎖の一部として環を含有する本発明のアミノ酸のさらなる例は、次式を有する3-アミノ安息香酸である：

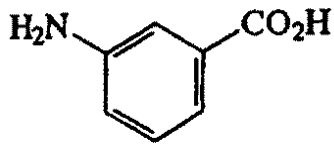
【化67】

10

20

30

40



(式中、 x 及び y はそれぞれ 1 であり、 R は、水素であり、そして R^1 及び R^2 単位は一緒になってベンゼン環を形成する)。

【0080】

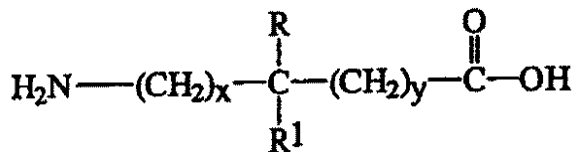
少なくとも 1 つの x 又は y が 0 でない本発明のタンパク質性石鹸泡増進剤に用いるのに適したアミノ酸の例としては、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、 β -アラニン及び β -ヒドロキシアミノ酪酸が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0081】

本発明のタンパク質性石鹸泡増進剤に用いるのに適した好ましいアミノ酸は、次式を有する：

【化68】



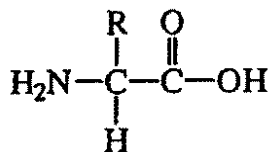
20

(式中、 R 及び R^1 は独立して、水素又は本明細書中に上述したような部分であり、好ましくは R^1 は、水素であり、そして R は、約 4 ~ 約 12 の pH で、陽性電荷を有する部分を含むが、この場合、ポリマーは、約 4 ~ 約 12 の pH で、2.8 以下、好ましくは約 0.01 ~ 約 2.8、さらに好ましくは約 0.1 ~ 約 2.75、最も好ましくは約 0.75 ~ 約 2.25 単位 / 100 ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する)。

【0082】

本発明のタンパク質性石鹸泡増進剤を含むさらに好ましいアミノ酸は、次式を有する：

【化69】



30

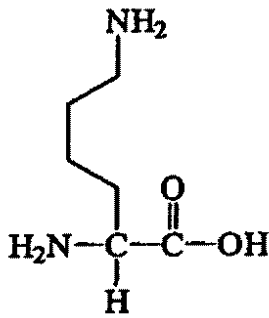
(式中、 R は、水素、 $C_1 \sim C_6$ の線状又は分枝鎖アルキル、 $C_1 \sim C_6$ の置換アルキル及びそれらの混合物である。 R は、好ましくは $C_1 \sim C_6$ の置換アルキルであるが、この場合、前記の $C_1 \sim C_6$ のアルキル単位で置換される好ましい部分としては、アミノ、ヒドロキシ、カルボキシ、アミノ、チオ、 $C_1 \sim C_4$ のチオアルキル、3-イミダゾリル、4-イミダゾリル、2-イミダゾリニル、4-イミダゾリニル、2-ピペリジニル、3-ピペリジニル、4-ピペリジニル、1-ピラゾリル、3-ピラゾイル、4-ピラゾイル、5-ピラゾイル、1-ピラゾリニル、3-ピラゾリニル、4-ピラゾリニル、5-ピラゾリニル、2-ピリジニル、3-ピリジニル、4-ピリジニル、ピペラジニル、2-ピロリジニル、3-ピロリジニル、グアニジノ、アミジノ、フェニル、置換フェニル(ここで、前記のフェニル置換は、ヒドロキシ、ハロゲン、アミノ、カルボキシ及びアミドである)が挙げられる)。

40

【0083】

本発明のさらに好ましいアミノ酸の例は、次式を有するアミノ酸リシンである：

【化70】



(式中、Rは、置換C₁のアルキル部分であり、前記の置換基は4-イミダゾリルである)。

10

【0084】

好ましいアミノ酸の例としては、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスタミン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。前記のアミノ酸は、典型的には「第一α-アミノ酸」と呼ばれるが、しかしながら、本発明のタンパク質性石鹸泡増進剤は、前記のアミノ酸と共に、約4～約12のpHで、2.8以下、好ましくは約0.01～約2.8、さらに好ましくは約0.1～約2.75、最も好ましくは約0.75～約2.25単位/100ダルトン分子量の範囲にタンパク質性石鹸泡増進剤の陽イオン電荷密度を調整するのに役立つR単位を有する任意のアミノ酸を含み得る。例えば、アミノ酸のさらなる例としては、ホモセリン、ヒドロキシプロリン、ノルロイシン、ノルバリン、オルニチン、ペニシラミン及びフェニルグリシンが、好ましくはオルニチンが挙げられるが、これらに限定されない。R単位は、好ましくは約4～約12のpH範囲内で陽イオン又は陰イオン電荷を有し得る部分を含む。陰イオン性R単位を有する好ましいアミノ酸の例としては、グルタミン酸、アスパラギン酸及びγ-カルボキシグルタミン酸が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0085】

本発明の目的のために、キラル中心を有する任意のアミノ酸の両光学異性体は等しく、ペプチド、ポリペプチド又はアミノ酸コポリマーの主鎖への含入のために十分に役立つ。一アミノ酸のラセミ混合物は、最終タンパク質性石鹸泡増進剤の所望の特性によって、1つ以上の他のアミノ酸の単一光学異性体と適切に併合され得る。同じことは、ジアステレオマー対を形成し得るアミノ酸、例えばトレオニンに当てはまる。

30

【0086】

適切なタンパク質性石鹸泡増進剤の例は、PCT出願第PCT/US98/24707号に記載されているが、これらに限定されない。

【0087】

ポリアミノ酸タンパク質性石鹸泡増進剤

本発明の適切なタンパク質性石鹸泡増進剤の一型は、完全に上記のアミノ酸で構成される。前記のポリアミノ酸化合物は、天然ペプチド、ポリペプチド、酵素等であり得るが、その際、ポリマーは、約4～約12のpHで、2.8以下、好ましくは約0.01～約2.8、さらに好ましくは約0.1～約2.75、最も好ましくは約0.75～約2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する。本発明のタンパク質性石鹸泡増進剤として適しているポリアミノ酸の例は、酵素リゾチームである。

40

【0088】

例外は、時々、天然酵素、タンパク質及びペプチドがタンパク質性石鹸泡増進剤として選択される場合に生じ得るが、その際、本ポリマーは、約4～約12のpHで、2.8以下、好ましくは約0.01～約2.8、さらに好ましくは約0.1～約2.75、最も好ましくは約0.75～約2.25単位/100ダルトン分子量の平均陽イオン電荷密度を有する。

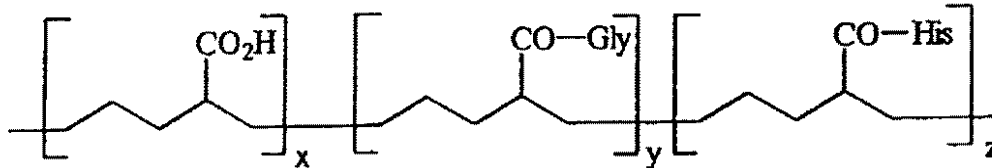
50

換え得る。

【0096】

配合者は、非アミンポリマーをプロトン化可能並びに非プロトン化可能アミノ酸と化合させてもよい。例えば、カルボキシレート含有ホモポリマーは、1つ以上のアミノ酸、例えばヒスチジン及びグリシンと反応して、次式を有するアミノ酸含有アミドコポリマーを生成し得る：

【化72】



10

(式中、前記のコポリマーは、少なくとも1500ダルトンの分子量及び約2:3:6のx:y:z比を有する)。

【0097】

両性イオン性ポリマー

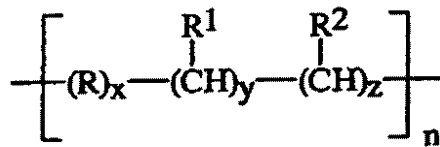
本発明の第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹸泡増進剤は、ホモポリマー又はコポリマーであるが、この場合、前記のホモポリマー又はコポリマーを構成する単量体は、約4~約12のpHで、プロトン化され得る部分又は約4~約12のpHで、脱プロトン化され得る部分、両種類の部分の混合物を含有する。

20

【0098】

石鹸泡体積及び石鹸泡持続性増進剤として用いるのに適した好ましい種類の両性イオン性ポリマーは、次式を有する：

【化73】



(式中、Rは、C₁~C₁₂の線状アルキレン、C₁~C₁₂の分枝鎖アルキレン及びそれらの混合物、好ましくはC₁~C₄の線状アルキレン、C₃~C₄の分枝鎖アルキレン、さらに好ましくはメチレン及び1,2-プロピレンである。指数xは0~6であり、yは0又は1であり、zは0又は1である)。

30

【0099】

指数nは、本発明の両性イオン性ポリマーが約1,000~約2,000,000、好ましくは約5,000~約1,000,000、さらに好ましくは約10,000~約750,000、さらに好ましくは約20,000~約500,000、さらにより好ましくは約35,000~約300,000ダルトンの平均分子量を有するような値である。第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹸泡起泡増進剤の分子量は、慣用的ゲル浸透クロマトグラフィーにより確定され得る。

40

【0100】

適切な両性イオン性ポリマーの例は、PCT出願第PCT/US98/24699号に記載されているが、これらに限定されない。

【0101】

陽イオン電荷密度

本発明の目的のために、「陽イオン電荷密度」という用語は、「ポリマーの100ダルトン質量当たりの特定pHで、プロトン化される単位の総数又は換言すれば、電荷総数をモノマー単位又はポリマーのダルトン分子量で割った値」と定義される。

【0102】

説明のためだけに、10単位のアミノ酸リシンを含むポリペプチドは約1028ダルト

50

ンの分子量を有するが、この場合、11の-NH₂単位が存在する。約4~約12の範囲内の特定のpHで、-NH₂単位のうちの2つが-NH₃⁺の形態でプロトン化される場合には、陽イオン電荷密度は、2陽イオン電荷単位÷1028ダルトン分子量=約0.2単位の陽イオン電荷/100ダルトン分子量である。したがって、これは本発明の陽イオン電荷密度を満足させるに十分な陽イオン電荷を有するが、適切な石鹸泡増進剤であるには不十分な分子量を有する。

【0103】

ポリマーは、食器手洗い状況において石鹸泡起効効果を送達するために有益であることが示されているが、その際、ポリマーは、第四級窒素により恒久的な又はプロトン化により一時的な陽イオン性部分を含む。理論に制限されることなく、陽イオン電荷は、ポリマーを陰性荷電汚れに引き付けるには十分であるが、利用可能な陰イオン性界面活性剤との負の相互作用を生じるほど大きくはないようであればならない。

10

【0104】

陽イオン電荷密度は以下のように決定されるが、この場合、陽イオン電荷密度は、恒久的陽イオン性基又はプロトン化基による、所定ポリマー上の陽イオン電荷の量として、所望洗浄pHでの総ポリマーの重量%として定義される。例えば、単量体比がDMAM1モル対HEA3モル対AA0.33モルであるターポリマー、DMAM/ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)/アクリル酸(AA)を用いて、このポリマーのpKaが8.2であることを、本発明者らは実験的に確定した(pKaの測定方法に関しては、以下を参照)。したがって、洗浄pHが8.2である場合には、利用可能な窒素の半分がプロトン化され(そして陽イオン性として計数される)、他の半分はプロトン化されない(そして「陽イオン電荷密度」において計数されない)。したがって、窒素は約14グラム/モルの分子量を有するため、DMAM単量体は約157グラム/モルの分子量を有し、HEA単量体は約116グラム/モルの分子量を有し、AA単量体は約72グラム/モルの分子量を有し、陽イオン電荷密度は以下のように算定され得る：

20

$$\text{陽イオン電荷密度} = (14 / 157 + 116 + 116 + 116 + 72) * 50\% = 0.0132 \text{ 又は } 1.32\%$$

したがって、ポリマーの1.32%が陽イオン電荷を含む。言い換えれば、陽イオン電荷密度は1.32/100ダルトン分子量である。

【0105】

別の例として、単量体比がDMAM1モル対HEA3モルであるDMAMのヒドロキシエチルアクリレート(HEA)とのコポリマーを製造し得る。DMAM単量体は約157の分子量を有し、HEA単量体は116グラム/モルの分子量を有する。この場合、pKaは7.6と測定された。したがって、洗浄pHが5.0である場合、利用可能な窒素のすべてがプロトン化される。その場合、陽イオン電荷密度は、以下のように算定される：

30

$$\text{陽イオン電荷密度} = 14 / (157 + 116 + 116 + 116) * 100\% = 0.0277 \text{ 又は } 2.77\%$$

したがって、陽イオン電荷密度は2.77/100ダルトン分子量である。この例においては、最小反復単位が1DMAM単量体+3HEA単量体であると考えられるということに留意されたい。

40

【0106】

あるいは、陽イオン電荷密度は、以下のように決定し得る：陽イオン電荷密度が、所望の洗浄pHで電荷の総数をポリマーのダルトン分子量で割った値であると定義される場合、以下の方程式から算定し得る：

【数1】

$$\text{陽イオン電荷密度} = \frac{\sum_i n_i f_i C_i}{\sum_j m_j}$$

50

(式中、 n_i は荷電単位の数であり、 f_i は荷電されている単位の分数である)。プロトン化種 (AH^+) の場合には、 f_i は測定された pH 及び pKa から算定し得る。

【数 2】

$$f_{(AH^+)} = \frac{10^{pKa-pH}}{1+10^{pKa-pH}}$$

脱プロトン化陰イオン種 (A^-) の場合には、

【数 3】

$$f_{(A^-)} = \frac{10^{pH-pKa}}{1+10^{pH-pKa}}$$

10

C_i は単位の電荷であり、 m_j は個々の単量体単位のダルトン分子量である。

【0107】

例えば、ポリDMAMを用いて、このポリマーの pKa が 7.7 であることを、本発明者らは実験的に確定した (pKa の測定方法に関しては、以下を参照)。したがって、洗浄 pH が 7.7 である場合には、利用可能な窒素の半分がプロトン化され (そして陽イオン性と計数される) $f_{(AH^+)} = 0.5$ 、そして他の半分はプロトン化されない (そして「陽イオン電荷密度」において計数されない)。したがって、DMAM 単量体は約 157 グラム / モルの分子量を有するため、陽イオン電荷密度は以下のように算定され得る：

20

$$\text{陽イオン電荷密度} = (1 * 0.5 / 157) = 0.00318 \text{ 又は } 0.318\%$$

したがって、7.7 の洗浄 pH では、ポリDMAMは 0.318 電荷 / 100 ダルトン分子量の陽イオン電荷密度を有する。別の例として、単量体比が 1 モルの DMAM 対 3 モルの DMA である DMAM と DMA のコポリマーを製造し得る。DMA 単量体は 99 グラム / モルの分子量を有する。この場合、pKa は 7.6 と測定された。したがって、洗浄 pH が 5.0 である場合、利用可能な窒素のすべてがプロトン化される。その場合、陽イオン電荷密度は、以下のように算定される：

30

$$\text{陽イオン電荷密度} = 1 / (157 + 99 + 99 + 99) = 0.0022 \text{ 又は } 0.22\%。$$

5.0 の洗浄 pH では、DMAM の DMA とのコポリマーは、0.22 電荷 / 100 ダルトン分子量の電荷密度を有する。この例においては、最小反復単位が 1 DMAM 単量体 + 3 DMA 単量体であると考えられるということに留意されたい。

【0108】

この計算の鍵となる側面は、異種原子上で陽イオン電荷を生じる任意のプロトン化可能種に関する pKa 測定である。pKa はポリマー構造及び存在する種々の単量体に依存しているため、これは、所望の洗浄 pH の一関数として計数するためのプロトン化可能部位のパーセンテージを決定するための測定値でなければならない。これは、当業者にとっては容易な課題である。この計算に基づいて、陽イオン電荷のパーセントは、ポリマー分子量とは無関係である。

40

【0109】

高分子石鹼泡起泡増進剤の pKa は、以下のようにして決定される。超純水 (即ち、追加の塩なし) 中に、少なくとも 50 ml の 5% ポリマー溶液を作る (例えばポリマーは、以下に記載する実施例 1 ~ 5 のいずれかにしたがって調製される)。25 で、pH 計を用いて 5% ポリマー溶液の初期 pH を計測し、定常読み取り値に達した時点で記録する。試験中、ウォーターバスを用いて絶えず攪拌しながら、温度を 25 に保持する。NaOH (1 N、12.5 M) を用いて、水性ポリマー溶液 50 ml の pH を 12 に上げる。0.1 N の HCl 5 ml をポリマー溶液中に滴定する。定常読み取り値に達した時点で pH

50

を記録する。pHが3より低くなるまで過程4及び5を反復する。Quantitative Chemical Analysis, Daniel C. Harris, W.H. Freeman & Chapman, San Francisco, USA 1982に開示されているような標準手法を用いて、pH対滴定剤の体積のプロットから、pKaを決定した。

【0110】

本発明の高分子石鹼泡起増進剤が、その最適電荷密度である場合には、高分子石鹼泡起増進剤の分子量を低減すると、複合及び/又は脂汚れの存在下でも、石鹼泡起増進剤が増大するという意外にも見出した。したがって、高分子石鹼泡起増進剤が、その最適電荷密度にある場合には、本明細書中に記載した方法で測定した場合、高分子石鹼泡起増進剤の分子量は、好ましくは約1,000~約2,000,000、さらに好ましくは約5,000~約500,000、さらに好ましくは約10,000~約100,000、最も好ましくは約20,000~約50,000ダルトンである。

10

【0111】

使用方法

本発明は、液体食器洗浄用組成物における石鹼泡体積増大及び石鹼泡保持増大を提供するための方法に関する。

【0112】

洗浄性界面活性剤 (b)

本発明の液体洗剤組成物において、洗浄性界面活性剤 (b) は、線状アルキルベンゼンスルホネート、a-オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート、メチルエステルスルホネート、アルキルスルフェート、アルキルアルコキシスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルアルコキシカルボキシレート、アルキルアルコキシ化スルフェート、サルコシネート、タウリネート及びそれらの混合物から成る群から選択され、好ましくはアミノオキシド、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、ベタイン、スルホベタイン、アルキルポリグリコシド、アルキルエトキシレート及びそれらの混合物から成る群から選択される。

20

その他の添加剤成分 (c)

本発明の液体洗剤組成物において、その他の添加剤成分 (c) は、汚れ放出ポリマー、高分子分散剤、多糖類、研磨剤、殺菌剤、曇り抑制剤、ビルダー、酵素、乳白剤、染料、香料、増粘剤、酸化防止剤、加工助剤、石鹼泡起増進剤、緩衝剤、抗真菌剤又は制カビ剤、昆虫駆除剤、防錆助剤、キレート化剤及びそれらの混合物から成る群から選択される。

30

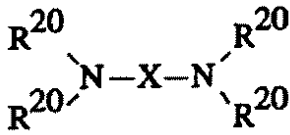
液体食器洗浄用組成物

本発明の液体洗剤組成物は、少なくとも有効量の、好ましくは上記の組成物の重量の約0.01%~約10%、さらに好ましくは約0.001%~約5%、最も好ましくは約0.1%~約2%の、本明細書中に記載した1つ以上の第四級窒素含有又は両性イオン性の高分子石鹼泡起増進剤及び任意に、しかし典型的には、1つ以上の清浄用添加剤を含む残量物を含む。適切な清浄用添加剤の例としては、界面活性剤、例えば、ジアミン、アミノオキシド、ベタイン及び/又はスルタイン、酵素、ビルダー、溶媒(例えば、水及び/又はその他のキャリア)、ヒドロトロップ、カルシウム及び/又はマグネシウムイオン含有物質、pH剤、香料、キレート化剤、汚れ放出ポリマー、高分子分散剤、多糖類、研磨剤、殺菌剤、曇り抑制剤、乳白剤、染料、緩衝剤、抗真菌剤又は制カビ剤、増粘剤、加工助剤、石鹼泡起増進剤、光沢剤、防錆助剤、安定剤、酸化防止剤並びに当業者に既知のその他の適切な添加剤が挙げられるが、これらに限定されない。

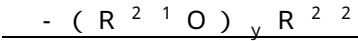
40

また本発明の液体洗剤組成物は、好ましくは400g/mol以下の分子量を有する0.25%~15%のジアミンを含有する。好ましいジアミンは、1,3-ビス(メチルアミン)-シクロヘキサン又は次式:

【化74】



(式中、 R^{20} はそれぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ の線状又は分枝鎖アルキル、次式

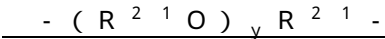


(式中、 R^{21} は、 $C_2 \sim C_4$ の線状及び分枝鎖アルキレンから成る群から選択され、 R^{22} は、水素及び $C_1 \sim C_4$ のアルキルから成る群から選択され、 y は1～10である)

を有するアルキレンオキシから成る群から選択され、

Xは以下の：

i) $C_3 \sim C_{10}$ の線状アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ の分枝鎖アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキレン、 $C_3 \sim C_{10}$ の分枝鎖環状アルキレン、次式：



(式中、 R^{21} 及び y は前記と同様である)

を有するアルキレンオキシアルキレン、

ii) $C_3 \sim C_{10}$ の線状、 $C_3 \sim C_{10}$ の分枝鎖線状、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状、 $C_3 \sim C_{10}$ の分枝鎖環状アルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリーレンから選択される単位であって、8より大きいpKaを有するジアミンを提供する1つ以上の電子供与又は電子求引部分を含む単位、

iii) (i) 及び(ii)を含む単位、

から選択される単位である)を有し、

その際、ジアミンが少なくとも8のpKaを有し、Xが、 $C_3 \sim C_6$ の線状アルキレン及び $C_3 \sim C_6$ の分枝鎖アルキレンから成る群から選択される。

【0113】

本発明の組成物は手による食器洗いに使用する水溶性洗浄溶液を生成するために使用することができる。一般には、このような組成物の有効量は水に添加して、このような水溶性洗浄液または浸漬溶液を生成する。このようにして生成された水溶液を、次いで食器類、食卓用器具類、調理器具類と接触させる。

【0114】

水に添加して水溶性洗浄溶液を生成する本発明の洗浄剤組成物の有効量は、水溶液中、約500～20,000ppmの組成物を形成するに十分な量を含むことができる。より好ましくは、ここで、約800～5,000ppmの洗浄剤組成物が、水溶性洗浄液中に提供されるであろう。

【0115】

本発明の液体食器洗い用組成物はまた、油脂、油、および汚れ、特に油脂が手洗用溶液から食器上へ再沈着することを阻止する手段を提供する。この方法は、本発明の組成物の水溶液を汚れた食器とを接触させ、該食器を該水溶液で洗浄することを含む。

【0116】

本発明の方法によって、水に添加して洗浄水溶液を生成する本発明の洗浄剤組成物の有効量は、水溶液中、約500～20,000ppmの組成物を生成するのに十分な量を含む。より好ましくは、約800から2,500ppmの本発明の洗浄剤組成物が、水溶性洗浄液中で提供されるであろう。

【0117】

本発明の液体洗浄剤組成物は、洗浄中に食器類上に洗浄溶液から油脂が再沈着することを阻止するために有効である。本発明の組成物における有効性の1つの指標は、再沈着試験である。下記試験および同様な性質を有する他のものが、本明細書に記載する調製物の適性を評価するために使用される。

【0118】

ポリエチレン製2Lメスシリンダーの1Lの目盛り線まで、約500～約20,000

10

20

30

40

50

ppmの本発明の液体洗浄剤組成物を含む水溶液（水＝7グレーション）で満たした。合成油汚れ組成物を次いでシリンダーへ添加し、溶液を攪拌する。一定時間後、メスシリンダーを傾けて溶液をメスシリンダーから注出し、再沈着した油汚れを回収するために適切な溶媒または溶媒の組み合わせを用いてメスシリンダーの内壁をすすぎ洗いする。溶媒を除去し、溶液中に残存する油汚れの重量を、水溶液に最初に添加した量から回収した汚れ量を差し引いて測定する。

【0119】

他の再沈着試験としては、食卓器具類、洋食器類などの液浸および再沈着汚れの回収が挙げられる。

【0120】

上記試験はさらに、石鹼泡容量および石鹼泡持続性の増加量を測定するように変更することができる。溶液をまず攪拌し、次いで、それぞれ続けて汚れを加える間にも攪拌しながら、油汚れの部分を試験する。石鹼泡容量は、参考のために、2Lシリンダーの空容量を使用して簡単に測定できる。

【0121】

第四級窒素含有単量体及び/又は両性イオン性単量体含有高分子石鹼泡増進剤（増強作用物質）についての以下の実施例により、本発明をさらに説明するが、その際、そこで成される観察又はその他の記述は、本明細書に添付の特許請求の範囲に記載されていない限り、本発明を限定するものではない。特許請求の範囲を含めて本明細書中表示された量、部、パーセンテージ及び比はすべて、本文中に明らかに別記しない限り、重量を単位としている。

【0122】

合成例

（実施例1）

ポリ（AM-co-AA-co-MAPTAC）（2：6：2）ターポリマーの調製
 1リットル反応フラスコに、順に、脱イオン水687.1g、アクリルアミド（52%）53.8g、アクリル酸85.1g、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドメチルクロリド第四級塩MAPTAC（50%）173.8g及びEDTA（40%）0.2gを添加し、次に、得られた混合物を静かに窒素パージしながら80℃に加熱する。単量体溶液のpHは約2.4である。温度が80℃に達したら、過硫酸ナトリウム溶液（1gの脱イオン水中に1g）をすべて一度に添加する。重合が5分以内に開始し、発熱を所望温度に制御するために冷却が必要である。温度を80℃に2時間保持すると、この時間中に、バッチが粘りけがでてくる。1時間保持後に、過硫酸ナトリウム溶液（1gの脱イオン水中に1g）の第二部分を添加し、次にバッチを90℃まで加熱して、90℃で2時間保持する。90℃で2時間後、バッチを室温に冷却する。転化率は99.9%より高く、25℃での粘度は20.5%固形物で約42,500cpsであり、溶液のpHは約2.5である。

【0123】

上記の実施例は、2：6：2のモル比のアクリルアミド：アクリル酸：MAPTACのターポリマーの合成である。上記の典型的な手法にしたがって、又は反応温度（60～90℃）、開始剤の量、pH及び反応器への単量体の導入方法といったような少々の変更を加えて、種々の組成物の多数のその他のポリマーを合成し得る。

【0124】

中性単量体の例としては、アクリルアミド及びN-置換（例えばN-イソプロピルアクリルアミド）及びN,N-二置換（例えばN,N-ジメチルアクリルアミド）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、アルキル置換アルコキシ化（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド及びビニルホルムアミドが挙げられる。

【0125】

10

20

30

40

50

陰イオン性単量体の例は、アクリル酸、メタクリル酸、AMP S、ビニルスルホネート、スチレンビニルスルホネート、ビニルホスホン酸、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、無水マレイン酸及びマレイン酸、フマル酸並びにイタコン酸である。

【0126】

陽イオン性単量体は、ジメチルエチル(メタ)アクリレートの塩化メチル第四化合物、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化メチル第四化合物、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの硫酸ジメチル-及びジエチル第四化合物、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの硫酸ジメチル-及びジエチル第四化合物及びジアリルジメチルアンモニウムハリド(例えば塩化物及びノ又は臭化物塩)である。

【0127】

配合例

以下の実施例では、石鹼泡起増進剤ポリマーは、本明細書中に記載した石鹼泡起増進剤のいずれか、好ましくは前記の合成例1~2の石鹼泡起増進剤の1つであり得る。

【0128】

(実施例1)

本発明の液体食器洗浄用組成物を、以下のように配合する：

【表1】

成分(重量%)	#1	#2	#3
界面活性剤			
アルキルエトキシスルフェート	27.0	27.0	27.0
アミノキシド	6.5	6.5	6.5
アルコールエトキシレート	3.0	3.0	3.0
シアミン技術			
シアミン	0.50	0.50	0.50
石鹼泡起増進ポリマー技術			
石鹼泡起増進化合物	0.5	1.0	2.0
緩衝剤/アルカリ度			
NaOH	pH用	pH用	pH用
溶媒/ヒドロトローブ/塩			
エタノール	6.5	5.0	8.0
プロピレングリコール	1.5	2.5	0.5
NaCl	0.8	0	0.1
クメンスルホン酸ナトリウム	3.0	4.5	1.5
ホリプロピレングリコール(分子量2000または2600)	0	3.0	2.0
香料			
香料	0.36	0.36	0.36
pH(10%pc)	8.9	8.7	8.5

【0129】

(実施例2)

本発明の液体食器洗浄用組成物を、以下のように配合する：

【表2】

10

20

30

40

成分 (重量%)		
界面活性剤		
NaAEO. 6S	27.0	27.0
C12/14ジメチルアミンオキシド	6.5	6.5
C11E9	3.0	3.0
総界面活性剤	36.5	36.5
シアミン技術		
1, 3BACシアミン	0.50	0.50
新規石鹸泡起泡増進ポリマー技術		
2:6:2アクリルアミド:アクリル酸: メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド 分子量700K	1.5	1.0
3:1ヒトキシプロピルアクリレート:DMAM 分子量265K	-	0.5
緩衝剤/アルカリ度		
NaOH	調整済	調整済
溶媒/ヒドロトロップ/塩		
エタノール	6.5(5.0~8.0)	6.5(5.0~8.0)
プロピレングリコール	0.5(0.5~2.5)	0.5(0.5~2.5)
NaCl	0.9(0~1.0)	0.9(0~1.0)
クメンスルホン酸ナトリウム	2.5(1.5~4.5)	2.5(1.5~4.5)
ポリプロピレングリコール(分子量2000または2600)	2.0(0~3.0)	2.0(0~3.0)
香料	0.36	0.36
粘度 (cps)	330	330
pH (10%pc)	8.5	8.5

10

20

【0130】

本発明の特定の実施例を説明してきたが、本発明の精神及び範囲を逸脱しない限り、本発明の種々の変更及び改変が成され得ることは、当業者には明らかである。本発明の範囲内にある、このような改良全ては添付する請求の範囲内に包含されることを意図する。

30

【0131】

本発明の組成物は、配合者により選択される任意の方法により適切に調製され、それらの例は、米国特許第5,691,297号(Nassano等、1997年11月11日発行)、米国特許第5,574,005号(Welch等、1996年11月12日発行)、米国特許第5,569,645号(Dinniwel等、1996年10月29日発行)、米国特許第5,565,422号(Del Greco等、1996年10月15日発行)、米国特許第5,516,448号(Capeci等、1996年5月14日発行)、米国特許第5,489,392号(Capeci等、1996年2月6日発行)、米国特許第5,486,303号(Capeci等、1996年1月23日発行)(これらの記載内容は、参考として本明細書中に組み入れる)に記載されているが、これらに限定されない。

40

【0132】

上記の実施例の他に、本発明の清浄用組成物は任意の適切な洗濯用洗剤組成物に配合され得る。それらの例は、米国特許第5,679,630号(Baek等、1997年10月21日発行)、米国特許第5,565,145号(Watson等、1996年10月15日発行)、米国特許第5,478,489号(Fredj等、1995年12月26日発行)、米国特許第5,470,507号(Fredj等、1995年11月28日発行)、米国特許第5,466,802号(Panandiker等、1995年11月14日発行)、米国特許第5,460,752号(Fredj等、1995年10月24日発行)、米国特許第5,458,810号(Fredj等、1995年10月17日発行)、米国特許第5,458,809号

50

(Fredj等、1995年10月17日発行)、米国特許第5,288,431号(Huber等、1994年2月22日発行)(これらの記載内容は、参考として本明細書中に組み入れる)に記載されているが、これらに限定されない。

【0133】

好ましい実施態様及び実施例を参照しながら本発明を説明してきたが、本発明の範囲を逸脱しない限り、種々の変更及び改変が成され得ることは当業者には明らかであり、本発明は本明細書中に記載した事柄に限定されないと考えられる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100110423
弁理士 曾我 道治
- (74)代理人 100084010
弁理士 古川 秀利
- (74)代理人 100094695
弁理士 鈴木 憲七
- (74)代理人 100111648
弁理士 梶並 順
- (74)代理人 100122437
弁理士 大宅 一宏
- (72)発明者 マーク ロバート シヴィック
アメリカ合衆国ケンタッキー州、フォート、ミッチェル、シェフィールド、コート 2434
- (72)発明者 ジャン - フランソワ ボデ
アメリカ合衆国オハイオ州、メイソン、プランテーション、コート 5067
- (72)発明者 バーナード ウィリアム クルースナー
アメリカ合衆国オハイオ州、ハリソン、ニュー、ビッディングー、ロード 11619
- (72)発明者 ウィリアム マイケル シェパー
アメリカ合衆国インディアナ州、ローレンスバーグ、ピクニック、ウッズ、ドライブ 2393
- (72)発明者 ドミニク ウェイ - キン ユン
カナダ国、オンタリオ、エル4ワイ、3ジェイ2、ミシソーガ、ゴールデン、オーチャード、ドライブ 3661
- (72)発明者 ヴァンス・ベルジュロン
フランス国、69005 リオン、シャルコ、リュウ、セーエムデーテー 70

合議体

- 審判長 唐木 以知良
審判官 西川 和子
審判官 松本 直子

- (56)参考文献 国際公開第99/27057(WO, A1)
国際公開第99/27053(WO, A1)
国際公開第00/71659(WO, A1)
国際公開第00/71660(WO, A1)
特開平2-42013(JP, A)
特開平8-100198(JP, A)
特開平9-40996(JP, A)
特開平5-221848(JP, A)
特開昭58-109196(JP, A)
特開2001-64678(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- C11D 1/00-19/00
STN(CA)
STN(REGISTRY)