

(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2004-509219

(P2004-509219A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

**C 11 D 7/08**

C 11 D 7/08

4 H 003

**C 11 D 1/02**

C 11 D 1/02

4 K 053

**C 11 D 1/62**

C 11 D 1/62

4 K 057

**C 11 D 1/722**

C 11 D 1/722

**C 11 D 1/88**

C 11 D 1/88

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-527346 (P2002-527346)  
 (86) (22) 出願日 平成13年7月26日 (2001. 7. 26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月12日 (2003. 3. 12)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2001/023472  
 (87) 國際公開番号 WO2002/022911  
 (87) 國際公開日 平成14年3月21日 (2002. 3. 21)  
 (31) 優先権主張番号 09/659,795  
 (32) 優先日 平成12年9月12日 (2000. 9. 12)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 591128774  
 イーコラブ インコーポレイティド  
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55102,  
 セント ポール(番地なし) イーコラブ  
 センター  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100092624  
 弁理士 鶴田 準一  
 (74) 代理人 100123593  
 弁理士 関根 宣夫  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也  
 (74) 代理人 100081330  
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】清浄化組成物、製造法及び使用法

## (57) 【要約】

本発明では清浄化組成物を提供する。この清浄化組成物は、第一 p k a が約 2 . 5 以下で酸化作用が硝酸より弱い酸成分；リン酸を提供するリン酸供給源成分；及び酸化剤成分の混合生成物を含む。酸化剤成分対リン酸のモル比は好ましくは約 2 : 1 ~ 約 1 : 2 であり、酸化剤成分対酸成分のモル比は好ましくは約 1 : 3 ~ 約 1 : 5 である。また本発明では、アルミニウム表面の清浄化方法を提供する。この方法は、清浄化組成物を、アルミニウム表面に適用する工程、及びアルミニウム表面から清浄化組成物を洗い落とす工程を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) (i) 第一  $pK_a$  が約 2.5 又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分；

(ii) リン酸を提供するリン酸供給源成分；及び

(iii) 酸化剤成分；

の混合生成物を含有する、清浄化組成物。

## 【請求項 2】

前記酸化剤成分対リン酸のモル比が約 2 : 1 ~ 約 1 : 2 である、請求項 1 記載の清浄化組成物。  
10

## 【請求項 3】

前記酸化剤成分対酸成分のモル比が約 1 : 3 ~ 約 1 : 5 である、請求項 1 記載の清浄化組成物。  
15

## 【請求項 4】

前記酸成分が、硫酸、リン酸、ポリリン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、イミジリン酸、チオシアン酸及びそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。

## 【請求項 5】

前記リン酸供給源成分が、リン酸、ポリリン酸、リンの酸化物及びそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。  
20

## 【請求項 6】

前記リン酸供給源成分が、四酸化リン、六酸化リン、十酸化リン及びそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つを含むリンの酸化物を含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。  
25

## 【請求項 7】

前記リン酸供給源成分がリン酸を含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。

## 【請求項 8】

前記酸化剤が、過酸化化合物、オゾン、ハロゲン、ハロゲン酸化物、マンガン化合物、クロム化合物、セリウム化合物、バナジウム化合物、銅化合物、銀化合物、鉄化合物、チタン化合物及びそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。  
30

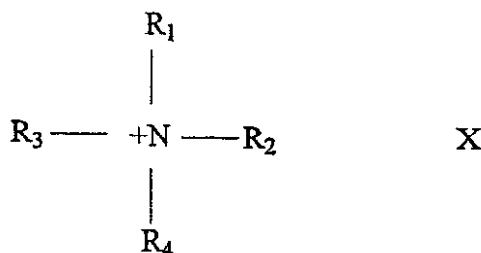
## 【請求項 9】

(a) 約 0.01 重量 % ~ 約 20 重量 % の浸透剤をさらに含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。  
35

## 【請求項 10】

前記浸透剤が、下記の式のカチオン性界面活性剤を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物：

## 【化 1】



( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  のそれぞれは、独立して又は組合せて、6 ~ 24 個の炭素原子を含有する置換基を含み、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  のうちの 3 つの任意のものが水素であることができ、X は対イオンである)。  
40

## 【請求項 11】

前記浸透剤が、アルキル基が約 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有する、飽和及び / 又は不飽和であることができるアルキルイミダゾリン 4 級アンモニウム塩を含む、請求項 9 記載の清  
50

净化組成物。

【請求項 1 2】

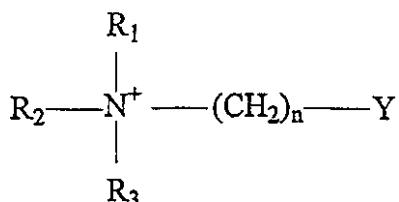
前記浸透剤が、アルキル基が約 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有し、エトキシリ化度が約 0 ~ 約 30 であり、プロポキシリ化度が約 0 ~ 約 30 であり、且つエトキシリ化度又はプロポキシリ化度の少なくとも 1 つは 1 以上である、アルキルエトキシリ化及び / 又はプロポキシリ化 4 級アンモニウム塩を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物。

【請求項 1 3】

前記浸透剤が、下記の式の両性界面活性剤を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物：

【化 2】

10



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、独立して又は組合せて、6 ~ 24 個の炭素原子を有する置換基を含み、Y はアニオン性置換基であり、n は 1 ~ 20 である)。

【請求項 1 4】

20

前記浸透剤が、下記の式のアニオン界面活性剤を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物：

R - Y

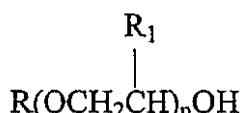
(R は 6 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキル若しくはアリール若しくはアラルキル置換基であることができ、Y はアニオン性置換基である)。

【請求項 1 5】

前記浸透剤が、下記の式の非イオン性界面活性剤を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物：

【化 3】

30



(R は 1 ~ 24 個の炭素原子を有する置換基であり、R<sub>1</sub> は H 又は CH<sub>3</sub> であり、n は 1 ~ 30 である)。

【請求項 1 6】

約 0.1 ~ 約 20 重量 % の、酸成分、リン酸及び酸化剤成分の組合せを含む使用溶液を含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。

【請求項 1 7】

40

(i) pKa が約 2.5 又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分；

(ii) リン酸を提供するリン酸供給源成分；及び

(iii) 酸化剤成分；

の混合生成物を含有する清浄化組成物を、アルミニウム表面に適用する工程；並びに、アルミニウム表面から前記清浄化組成物を洗い落とす工程；  
を含む、アルミニウム表面を清浄化する方法。

【請求項 1 8】

前記酸化剤成分対リン酸のモル比が約 2 : 1 ~ 約 1 : 2 である、請求項 1 7 記載の方法。

【請求項 1 9】

前記酸化剤成分対酸成分のモル比が約 1 : 3 ~ 約 1 : 5 である、請求項 1 7 記載の方法。

【請求項 2 0】

50

前記酸成分が、硫酸、リン酸、ポリリン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、イミジリン酸、チオシアン酸及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項17記載の方法。

**【請求項21】**

前記リン酸供給源成分が、リン酸、ポリリン酸、リンの酸化物及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項17記載の方法。

**【請求項22】**

前記リン酸供給源成分が、四酸化リン、六酸化リン、十酸化リン及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含むリンの酸化物を含む、請求項17記載の方法。

**【請求項23】**

前記リン酸供給源成分がリン酸を含む、請求項17記載の方法。

**【請求項24】**

前記酸化剤が、過酸化化合物、オゾン、ハロゲン、ハロゲン酸化物、マンガン化合物、クロム化合物、セリウム化合物、バナジウム化合物、銅化合物、銀化合物、鉄化合物、チタン化合物及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項17記載の方法。

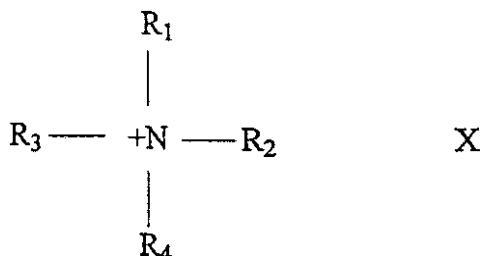
**【請求項25】**

前記組成物が、(a)約0.01重量%～約20重量%の浸透剤をさらに含む、請求項17記載の方法。

**【請求項26】**

前記浸透剤が、下記の式のカチオン性界面活性剤を含む、請求項25記載の方法：

**【化4】**



10

20

30

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のそれぞれは、独立して又は組合せて、6～24個の炭素原子を有する置換基を含み、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のうちの3つの任意のものが水素であることができ、Xは対イオンである)。

**【請求項27】**

前記浸透剤が、アルキル基が約6～約24個の炭素原子を有し、且つ飽和及び/又は不飽和であることができるアルキルイミダゾリン4級アンモニウム塩を含む、請求項25記載の方法。

**【請求項28】**

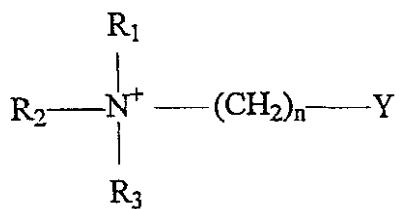
前記浸透剤が、アルキル基が約6～約24個の炭素原子を有し、エトキシリ化度が約0～約30であり、プロポキシリ化度が約0～約30であり、且つエトキシリ化度又はプロポキシリ化度の少なくとも1つが1以上である、アルキルエトキシリ化及び/又はプロポキシリ化4級アンモニウム塩を含む、請求項25記載の方法。

**【請求項29】**

前記浸透剤が、下記の式の両性界面活性剤を含む、請求項25記載の方法：

40

## 【化5】



10

( $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は、独立して又は組合せて、6~24個の炭素原子を有する置換基を含み、 $\text{Y}$ はアニオン性置換基であり、 $n$ は1~20である)。

## 【請求項30】

前記浸透剤が、下記の式のアニオン性界面活性剤を含む、請求項25記載の方法：

$\text{R}-\text{Y}$

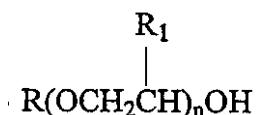
( $\text{R}$ は6~24個の炭素原子を有するアルキル若しくはアリール若しくはアラルキル置換基であることができ、 $\text{Y}$ はアニオン性置換基である)。

## 【請求項31】

前記浸透剤が、下記の式の非イオン性界面活性剤を含む、請求項25記載の方法：

## 【化6】

20



30

( $\text{R}$ は1~24個の炭素原子を有する置換基であり、 $\text{R}_1$ はH又は $\text{CH}_3$ であり、 $n$ は1~30である)。

## 【請求項32】

前記清浄化組成物が、約0.1~約20重量%の、酸成分、リン酸及び酸化剤成分の組合せを含む使用溶液を含む、請求項25記載の方法。

## 【請求項33】

前記清浄化組成物が、炭酸カルシウムとして計算して100ppmより大きい水の硬度を有する水を含む、請求項17記載の方法。

## 【請求項34】

前記清浄化組成物をアルミニウム表面に適用する工程が、泡状清浄化組成物をアルミニウム表面に噴霧することを含む、請求項17記載の方法。

## 【請求項35】

(i) 第一 $p\text{k}\text{a}$ が約2.5又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分；

(ii) リン酸を提供するリン酸供給源成分；及び

(iii) 酸化剤成分；

を混合することを含む、アルミニウム表面を清浄化するための清浄化組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

発明の分野

40

本発明は、清浄化組成物、清浄化組成物の製造方法、及びアルミニウム表面の清浄化及びつや出しのための清浄化組成物の使用に関する。

## 【0002】

発明の背景

50

多くの乗り物用清浄化組成物は、清浄化剤及びつや出し剤としてフッ化水素酸を含む。フッ化水素酸は、アルミニウムを清浄化し、磨くのに十分にはたらく。フッ化水素酸を含む清浄化剤は、商業的な自動車及び／又はトラックの清浄化設備において使用されている。清浄化組成物中のフッ化水素酸の存在は、健康への危険をもたらす。

#### 【0003】

フッ化水素酸を含有するアルミニウムに使用するための組成物は、モリ（Mori）の米国特許第3,988,254号により記載されている。フッ化水素酸を含有する組成物の代わりとして開発された、アルミニウムに使用するための清浄化組成物は、メグロ（Meguro）らの米国特許第5,248,399号；アオキ（Aoki）らの米国特許第5,336,425号；アオキ（Aoki）らの米国特許第5,382,295号；ロゼビツヒ（Rodziewich）の米国特許第5,464,484号；及びシマクラ（Shimakura）らの米国特許第5,514,293号により記載されている。10

#### 【0004】

##### 発明の概要

本発明では、清浄化組成物が提供される。この清浄化組成物は、第一pKaが約2.5又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分、リン酸を提供するためのリン酸供給源成分、及び酸化剤成分の混合生成物を含有する。酸化剤成分対リン酸成分のモル比は、好ましくは約2:1～約1:2であり、酸化剤成分対酸成分のモル比は、好ましくは約1:3～約1:5である。20

#### 【0005】

また、アルミニウム表面を清浄化する方法が提供される。この方法は、清浄化組成物をアルミニウム表面に適用する工程、及びアルミニウム表面から清浄化組成物を洗い落とす工程を含む。

#### 【0006】

また更に、清浄化組成物を製造する方法が提供される。この方法は、第一pKaが約2.5又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分、リン酸を提供するためのリン酸供給源、及び酸化剤成分を混合する工程を含む。

#### 【0007】

##### 発明の詳細な説明

本発明の清浄化組成物は、アルミニウム表面を清浄化し、つやを出すのに使用することができる。この清浄化組成物は、自動車両、例えば自動車、ピックアップトラック、トラック及びトレーラーの外装に提供されるアルミニウム表面を清浄化するために特に有用である。そのアルミニウム表面のつや出しにおける有効性の故に、本発明の清浄化組成物は、つや出し組成物と称することができる。30

#### 【0008】

清浄化組成物は、濃縮物として、又は使用溶液（use solution）として入手可能にすることができます。濃縮物は、水を含むか又は含まない組成物として入手可能にされ得る。使用溶液は好ましくは、濃縮物から、濃縮物に水を添加することによって得られる。概して、清浄化組成物は濃縮物として輸送された後、使用場所で希釈されて使用溶液を提供することが求められる。好ましくは使用溶液は、約0.1～約20重量%の清浄化成分、より好ましくは約1～約5重量%の清浄化成分を含む。「清浄化成分」という語は、清浄化及びつや出し特性を提供する清浄化組成物の非水部分をいうと理解すべきである。

#### 【0009】

清浄化組成物は、第一pKaが約2.5又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分、リン酸供給源成分及び酸化剤成分の混合生成物を含有する。清浄化組成物は好ましくは、酸化剤成分対リン酸のモル比が約2:1～約1:2であり、酸化剤成分又はリン酸対酸成分のモル比が約1:3～約1:5である。好ましくは、酸化剤成分対リン酸のモル比は約1:1である。

#### 【0010】

10

20

30

40

50

本発明で使用することができる第一pkaが約2.5又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分は、一般に強酸でかつ非酸化性の酸と考えられる酸を包含する。その酸成分は、酸化性だとしても、硝酸よりも酸化作用が弱い。好ましくは、酸成分は硝酸を除外する。酸によって示される酸化の程度は、ラングの化学ハンドブック (Lang's Handbook of Chemistry)、第13版、マグロウヒルブックカンパニー (McGraw-Hill Book Company) に報告されている。本発明で使用することができる酸の例は、硫酸、リン酸、ポリリン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、イミジリン酸 (imidiphosphoric acid)、チオシアノ酸及びそれらの混合物がある。酸成分は、第一pkaが約2.5又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い2種又はそれよりも多くの混合物を含むことができる。

10

## 【0011】

本発明で使用することができるリン酸供給源成分は、水に添加したときリン酸を生じる任意の成分を包含する。リン酸供給源の例としては、リン酸、ポリリン酸及びリンの酸化物がある。リンの酸化物の例としては、四酸化リン、六酸化リン及び十酸化リンがある。好ましいリン酸供給源は、リン酸である。リン酸供給源成分は、2種又はそれよりも多くのリン酸供給源の混合物を含むことができる。

## 【0012】

本発明で使用することができる酸化剤成分は、ラングの化学ハンドブック (Lang's Handbook of Chemistry)、第13版、マグロウヒルブックカンパニー (McGraw-Hill Book Company) に報告されているように、  
25 にて半反応として測定したときに、0ボルトより大きい、好ましくは0.5ボルトより大きい、なおさらに好ましくは1.00ボルトより大きい酸化-還元電位を示す酸化剤を包含する。本発明で使用することができる酸化剤の例としては、過酸化化合物、オゾン、ハロゲン及びそれらの酸化物、マンガン化合物、クロム化合物、セリウム化合物、バナジウム化合物、銅化合物、銀化合物、鉄化合物、チタン化合物並びにそれらの混合物がある。過酸化化合物の例としては、過酸化水素、過酸化水素の物理的付加物、ペルオキシカルボン酸及びそれらの塩及びエステル、ペルオキシ硫酸及びそれらの塩及びエステル、ペルオキシリソ酸及びそれらの塩及びエステル、過ホウ酸、過タングステン酸、並びに過マンガン酸がある。過酸化水素の物理的付加物の例としては、過炭酸ナトリウム及び尿素ペルオキシドがある。ペルオキシカルボン酸の例としては、過蟻酸、過酢酸、過オクタン酸、2-エチルヘキサン酸及びオクタデカン酸がある。ペルオキシ硫酸の例としては、モノペルオキシ硫酸、ジペルオキシ硫酸、ドデシルベンゼン過スルホン酸、及びオクチル過スルホン酸がある。過ホウ酸の例としては、アルカリ金属塩、例えば過ホウ酸ナトリウム又はリチウム、及び過ホウ酸がある。過マンガン酸の例としては、アルカリ金属塩、例えば過マンガン酸ナトリウム又はカリウム、及び過マンガン酸がある。マンガン化合物の例としては、二酸化マンガンがある。ハロゲン化合物の例としては、塩素、臭素、ヨウ素及びそれらのハロゲン間化合物；塩素酸塩、臭素酸塩及びヨウ素酸塩；二酸化塩素及び二酸化臭素；塩素酸、臭素酸及びヨウ素酸、並びにそれらの塩；過塩素酸、過臭素酸及び過ヨウ素酸、並びにそれらの塩；4級アンモニウム／ホスホニウム／スルホニウムのポリハロゲン化物、例えば2ヨウ化塩化コリン、3臭化テトラメチルアンモニウム、2臭化塩化ヘキサデシルトリメチルホスホニウム、及び2塩化臭化オクチルトリメチルスルホニウム；無機ポリハロゲン化物、例えば3臭化カリウム、2臭化塩化ナトリウム及び2塩化ヨウ化リチウムがある。クロム化合物の例としては、クロム酸、及びそのアルカリ及び金属塩がある。セリウム化合物の例としては、セリウム(IV)塩、例えばCeO<sub>2</sub>又はCe(OH)<sub>4</sub>がある。バナジウム化合物の例としては、バナジウム(II)又はそれよりも大きい酸化数)塩、例えばVCl<sub>3</sub>及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がある。銀化合物の例としては、銀(I)系、例えばAgOが含まれる。鉄化合物の例としては、鉄(III)塩、例えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はFeCl<sub>3</sub>がある。チタン化合物の例としては、チタン(IV)塩、例えばTiO<sub>2</sub>又はTiCl<sub>4</sub>がある。過酸化水素は、本発明の好ましい酸化剤である。酸化剤成分は、0ボルトより大きい、好ましくは0.5ボルトより大きい、なおさらに好ましくは1.00  
30  
40  
50

ボルトより大きい合計の酸化・還元電位を提供する酸化剤の混合物でもよい。

【0013】

清浄化組成物は、清浄化組成物の成分が反応すると考えられるので、「混合生成物」と称することができる。酸化剤成分がリン酸成分と反応し、酸成分が酸化剤成分とリン酸成分との間の反応を促進するのが望ましいと思われる。さらには、酸成分と酸化剤成分との間の反応が生じ得ると考えられる。好ましくは、生じるとしても、酸成分と酸化剤成分との間の反応は、酸化剤成分とリン酸成分との間の反応に比べて起こりにくい。どの正確な化学成分が清浄化組成物に存在するのかは必ずしも明らかでないので、組成物を混合生成物と称するのが適当と思われる。

【0014】

清浄化組成物は好ましくは約80未満の温度、より好ましくは約50未満の温度で使用される。清浄化組成物はほぼ周囲温度で使用されることが予想される。

【0015】

清浄化組成物は、非アルカリ性であると一般に考えられる使用溶液を提供する。7又は8より大きいpHを有するアルカリ性の清浄化剤は、アルミニウムを除去する傾向がある。好ましくは、本発明の使用溶液は、7未満のpH、より好ましくは5未満のpH、なおさらには好ましくは3未満のpHを有する。

【0016】

アルミニウム表面は一般に、非常に疎水性であると考えられる。その上、汚れたアルミニウム表面は一般に、なおさらには疎水性であると思われる。酸成分、リン酸供給源成分及び酸化剤成分の混合物は一般に、親水性を示すと考えられる。清浄化組成物がアルミニウム表面を清浄化し、つやを出すために、清浄化組成物をアルミニウム表面に浸透させて、アルミニウム表面の清浄化及びつや出しを行うことが望ましい。アルミニウム表面の疎水性は、清浄化組成物がアルミニウム表面に浸透するのを妨げる。したがって、清浄化組成物を補助して、アルミニウム表面を湿らせ、それによってアルミニウム表面の清浄化及びつや出しを行う浸透剤を清浄化組成物が含むことが望ましい。

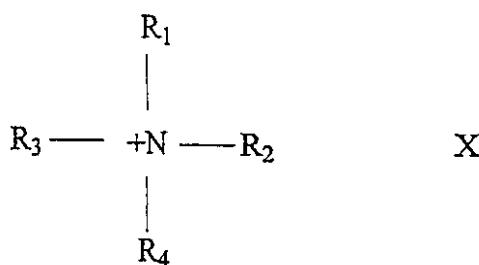
【0017】

本発明で使用することができる好ましい浸透剤としては、比較的疎水性の界面活性剤がある。一般に、疎水性の界面活性剤が望ましいと思われる。というのは、疎水性の界面活性剤は、つや出し剤をアルミニウム表面に浸透させるからである。概して、以下の種類の界面活性剤が、以下の順序で好ましい：カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びアニオニン性界面活性剤、並びに非イオン性界面活性剤。

【0018】

浸透剤として本発明で使用することができるカチオン性界面活性剤としては、下記の式の界面活性剤がある：

【化7】



10

20

30

40

ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のそれぞれは、独立して又は組合せて、6～24個の炭素原子、好ましくは14～24個の炭素原子、より好ましくは16～24個の炭素原子を有する置換基を包含する。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>のそれぞれは、直鎖状、環状、分岐状、飽和又は不飽和であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、リン、硫黄又は窒素を含むことができ

50

きる。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の任意の2つが環状基を形成することができる。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>のうちの3つの任意のものが水素であることができる。Xは好ましくは対イオンであり、好ましくはフッ化物イオンではない対イオンである。典型的な対イオンとしては、塩化物、臭化物、メトスルフェート、エトスルフェート、スルフェート及びホスフェートが含まれる。好ましいカチオン性界面活性剤としては、4級アンモニウム塩、例えばトリアルキルベンジル4級アンモニウム塩、テトラアルキル4級アンモニウム塩、及びピリジニウム4級アンモニウム塩がある。好ましいカチオン性界面活性剤としては、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリドがある。

## 【0019】

好ましいタイプのカチオン性界面活性剤としては、イミダゾリン、より好ましくはアルキルイミダゾリン4級アンモニウム塩があり、ここで、アルキル基は6～24個の炭素原子を含み、飽和及び/又は不飽和であることができる。好ましいイミダゾリンとしては、ステリルイミダゾリン、イソステリルイミダゾリン、及びステリルイミダゾリンとイソステリルイミダゾリンの混合物が含まれる。一般に、ステリル基は、飽和及び/又は不飽和であることができる16～18個の炭素原子を含むアルキル基として特徴づけることができる。このタイプのカチオン性界面活性剤は、ユニケミ(Unichemi)からMonastatの名称で入手可能であると思われる。

## 【0020】

別の好ましいタイプのカチオン性界面活性剤としては、アルキルエトキシル化及び/又はプロポキシル化4級アンモニウム塩(又はアミン)がある。好ましくは、このアルキル基は約6～約24個の炭素原子を含み、かつ飽和及び/又は不飽和であることができる。エトキシル化度は好ましくは約0～約30であり、プロポキシル化度は好ましくは約0～約30であるが、ただし、エトキシル化度又はプロポキシル化度の少なくとも1つは1以上である。好ましいアルキルエトキシル化4級アンモニウム塩は、約5～15のエトキシル化度を有する。好ましいアルキルプロポキシル化4級アンモニウム塩は、約5～約15のプロポキシル化度を有する。好ましいカチオン界面活性剤は、ゴールドシュミット(Goldschmidt)からVariquat 1215の名称で市販されていて入手可能である。本出願人は、このカチオン性界面活性剤が、水硬度許容性を改良した洗剤組成物を提供するために特に有用であることを見出した。別の好ましいカチオン性界面活性剤は、ゴールドシュミット(Goldschmidt)からVaronic K205の名称で入手可能である。本出願人は、このカチオン性界面活性剤は、洗剤組成物の脱脂性及び発泡性を改良することを可能にし、水硬度許容性を改良することを見出した。

## 【0021】

本出願人は、洗剤組成物がアルミニウム表面を清浄化し且つつや出しをするためにアルミニウム表面に存在する汚れに浸透する能力を、水の硬度が低下させ得ることを見出した。硬水は、炭酸カルシウムとして計算して100 ppmより多く含む水として特徴づけることができることを理解すべきである。「炭酸カルシウムとして計算して100 ppm」とは、全ての成分が炭酸カルシウムであるというわけではないが、硬度に寄与する水中の成分をいう。本出願人は、ある種の界面活性剤は、改良された水硬度許容性を清浄化組成物に提供できることを見出した。清浄化組成物の水硬度許容性を高める特に好ましい界面活性剤としては、アルキルエトキシル化及び/又はプロポキシル化4級アンモニウム塩があり、特に、ゴールドシュミット(Goldschmidt)からVariquat 1215及びVaronic K205の名称で入手可能な界面活性剤がある。

## 【0022】

清浄化組成物は好ましくは、アルキルイミダゾリン4級アンモニウム塩、並びにアルキルエトキシル化及び/又はプロポキシル化4級アンモニウム塩の混合物を含む。好ましくは、混合物は、Monastat界面活性剤、Variquat 1215界面活性剤及びVaronic K205界面活性剤の混合物である。他の界面活性剤に対する各界面活性剤の重量比は、約0.1～約1.0として提供され得る。好ましくは、3つの界面活性剤のそれぞれの重量比は、1:1である。

10

20

30

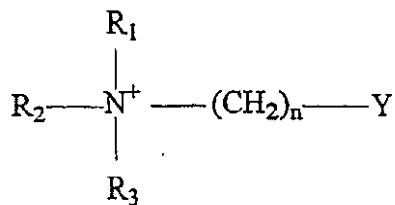
40

50

## 【0023】

浸透剤として本発明で使用することができる両性界面活性剤は、下記の式の界面活性剤を包含する：

## 【化8】



10

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、独立して又は組合せて、6～24個の炭素原子、好ましくは14～24個の炭素原子、より好ましくは16～24個の炭素原子を有する置換基を包含する。 $R_1$ ～ $R_3$  のそれぞれは、直鎖状、環状、分岐状、飽和又は不飽和であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、リン、硫黄又は窒素を含むことができる。 $R_1$ ～ $R_3$  の任意の2つが環状基を形成することができる。Yは好ましくはアニオン置換基、例えばカルボキシ、リン誘導体、スルフェート及びスルホネートである。リン誘導体の例としては、ホスフェート及びリンのエステルがある。繰り返し単位の数nは、約1～約20であることができ、好ましくは1～10、より好ましくは1～3、最も好ましくは1である。本発明で使用することができる好ましい両性界面活性剤には、ベタイン、サルテイン(sultaine)、イミダゾリン誘導体及びアミンオキシドが含まれる。好ましい両性界面活性剤は、ラウラミンオキシド(lauramine oxide)、ココアミドプロピルベタイン(cocoamidopropyl betaine)及びラウリルアンホアセテート(lauryl amphoacetate)を包含する。

20

## 【0024】

浸透剤として本発明で使用することができるアニオン性界面活性剤は、下記の式の界面活性剤を包含する：



ここで、Rは、6～24個の炭素原子、好ましくは14～24個の炭素原子、より好ましくは16～24個の炭素原子を有する、飽和若しくは不飽和のアルキル若しくはアリール若しくはアラルキル置換基であることができる。置換基Rは、直鎖状、環状、分岐状、飽和又は不飽和であることができる。Yはアニオン置換基であり、好ましくはスルホネート、スルフェート、ホスフェート、カーボネートである。アニオン性界面活性剤の例には、テトラデシルエーテルスルフェート及びドデシルベンゼンスルホネートがある。

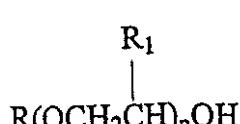
30

## 【0025】

浸透剤として本発明で使用することができる非イオン性界面活性剤は、下記の式の界面活性剤を包含する：

## 【化9】

40



ここで、Rは、1～24個の炭素原子、好ましくは12～20個の炭素原子、より好ましくは15～20個の炭素原子を有する置換基である。Rは、直鎖状、環状、分岐状、飽和又は不飽和であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、リン、硫黄又は窒素を含むことができる。 $R_1$ はH又は $CH_3$ であり、nは好ましくは1～30である。非イオン性界面活性剤には、アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、EO / P

50

○コポリマー及びアルカノールアミドが含まれる。好ましい非イオン性界面活性剤は、ノニルフェノールエトキシレート及びミリストス-7(myristeth-7)を包含する。

**【0026】**

浸透剤は好ましくは、清浄化組成物がアルミニウム表面に達し、かつアルミニウム表面を清浄化し、つや出しをすることができるよう、清浄化組成物がアルミニウム表面に存在し得る汚れに浸透するのを助けるのに十分な量で提供される。浸透剤は好ましくは、約0.01～約20重量%の浸透剤、より好ましくは約0.1～約10重量%の浸透剤、なおさらには好ましくは約0.5～約5重量%の浸透剤を含む使用溶液を提供する量で提供される。浸透剤は任意成分であり、清浄化組成物は浸透剤なしで提供することができることが認識されるべきである。10

**【0027】**

酸成分は、リン酸と酸化剤成分との間の反応を行わせるのを助けると思われる。本発明の1つの実施態様においては、清浄化組成物は、リン酸供給源成分、酸成分、酸化剤成分及び浸透剤を混合した結果として提供することができる。本発明の代替の実施態様においては、清浄化組成物は、多数部分系、例えば2部分系として提供することができる。2部分系においては、酸成分を、リン酸供給源成分、酸化剤成分及び浸透剤の混合物と合わせて、清浄化組成物を提供することができる。酸成分は液体として提供することができ、清浄化組成物は、スプレー、ゲル又はフォームとして使用することができる。さらに、酸成分は、溶解する固体として導入することができる。例えば、酸成分は、酸が樹脂に共有結合されたポリマービーズ又は樹脂の形態で提供することができる。固体酸の例としては、スルファミン酸がある。清浄化組成物がその後固体の酸を溶解すると思われる。さらに、ビーズで提供された酸は、溶けることがあり、又は溶けないことがあり得る。20

**【0028】**

本発明の清浄化組成物は、好ましくは実質的にフッ化水素酸を含まない。このことは一般に、清浄化組成物が全くフッ化水素酸を含まないか、又はフッ化水素酸が存在したとしても、実質的な健康上の危険をもたらさない量で存在することを意味する。フッ化水素酸の存在を清浄化組成物の包装に示す必要がないことが望ましい。「実質的にフッ化水素酸を含まない」という表現は、使用される水の結果として存在するフッ化物アニオン及び/又はフッ化水素酸の存在を排除しないことを理解すべきである。多くの自治体が水をフッ素処理し、あるpHレベルでは、フッ化水素酸とフッ化物アニオンとの間に平衡関係があることを指摘しておく。30

**【0029】**

清浄化組成物が、リン酸、過酸化水素及び硫酸の混合生成物であるときには、好ましい組成物は、以下の等式によって記載することができ、ここで、成分の重量割合は、つや出し効率が1.5(0=光沢なし、1=市販のHF含有清浄化組成物より劣る光沢、2=市販のHF含有清浄化組成物に匹敵する光沢、3=市販のHF含有清浄化組成物より良好な光沢、の尺度で)であるような比で存在し、Hは小数で表した過酸化水素(35%活性基準)の重量分率、Sは小数で表した硫酸の重量分率、及びPは小数で表したリン酸(75%基準)の重量分率である：40

**【数1】**

$$1.5 \leq [1.9 \times H + 0.64 \times S + 5.25 \times H \times S - 1.17 \times H \times P + 2.34 \times S \times P - 3.84 \times H \times S \times P - 4.04 \times H \times S (H-S) + 6.85 \times H \times P \times (H-P) + 11.18 \times S \times P (S-P)]$$

上記等式に対応する好ましい組成物は、約1モルの過酸化水素/1モルのリン酸/少なくとも5モルの硫酸により提供される。

**【0030】**

10

20

30

40

50

清浄化組成物は、溶液、エマルジョン、マイクロエマルジョン、サスペンション、固体、ペレット、粉末、ゲル及びフォームの形態で提供することができる。清浄化組成物は、水性溶媒又は非水性溶媒を含むことができる。好ましい水性溶媒は水であり、製造段階で組成物に直接に添加するか又は、使用する時点で組成物を水流に添加／注入して、使用溶液を提供することができる。水に不溶性の油、例えば鉱油又はスピリット、パラフィン、メチルソエート(methyl soyate)等を任意的に添加して、湿潤及び乾燥特性を変更することができる。水に不溶性油は一般に、水に1重量%未満の溶解性である油であると考えられる。

#### 【0031】

清浄化組成物の様子は、増粘剤、染料、芳香剤、及び清浄化剤に使用される他の慣用の添加剂の添加によって変更することができる。さらに、清浄化組成物は、水を軟化させるビルダー、再析出防止剤及び抗菌活性剤を含有することができる。

10

#### 【0032】

清浄化組成物は、酸成分、リン酸供給源成分及び酸化剤成分を混合することによって製造できる。成分は、上記した任意の追加成分の存在下又は不在下で、共に混合することができる。ほぼ室温で清浄化組成物を提供するのが一般に望ましい。酸化剤成分とリン酸成分との間の反応は一般に発熱反応である。したがって、清浄化組成物は、酸化剤成分とリン酸成分が反応するにつれて温度上昇する傾向がある。

#### 【0033】

本発明の組成物は、酸性成分(部分A)及び酸化剤成分(部分B)の2成分混合物として使用することができる。酸性成分は好ましくは、リン酸成分及び酸成分の混合物を含む。2つの成分は、清浄化組成物の使用前に組み合わせることができる。浸透剤は、酸性成分(部分A)若しくは酸化剤成分(部分B)の一部として、又は別の成分(部分C)として提供することができる。清浄化組成物は好ましくは2部分系から製造されるが、清浄化組成物を1部分系として提供することができる。

20

#### 【0034】

本発明の清浄化組成物は、その場で生成される清浄化組成物として提供することができる。例えば、次亜塩素酸塩／亜塩素酸塩混合物、ハロゲン／亜塩素酸塩混合物、ポリハロゲン化物／亜塩素酸塩混合物、及び酸／亜塩素酸塩混合物を包含する種々の経路によって、2酸化塩素を生成することができる。ポリハロゲン化物、例えば米国特許出願第09/277,592号及び第09/277,626号に記載されているものは、酸化剤、ハロゲン化物供給源、及び無機ハロゲン化物又は4級アンモニウム／ホスホニウム／スルホニウム塩から選択される物質の間の反応によって生成させることができる。ペルオキシレン酸は、強酸の存在下でのリン酸又はポリリン酸の酸化によって得ることができる。ペルオキシ硫酸はまた、酸化剤と硫酸との反応によって製造することができる。米国特許出願第09/277,592号及び第09/277,626号の全開示は、ここで引用することにより本明細書に組み入れられる。

30

#### 【0035】

清浄化組成物でアルミニウムをつや出しする方法は、予備清浄化してあるか又は汚れているアルミニウム表面を清浄化組成物で処理する工程、光沢が生じるのに十分な時間待つ工程及び次に、そして表面から清浄化組成物を除去する工程を含む。噴霧によって清浄化組成物をアルミニウム表面に適用すること、又は清浄化溶液容器中にアルミニウムを浸漬することができる。清浄化溶液容器は機械的に攪拌することができる。噴霧は、濃縮物として、又は水性若しくは非水性媒体へ希釈して行うことができる。非水性媒体は、周囲温度より高い沸点を有する液体か、又は液化ガスであることができる。液化ガスの例には、二酸化炭素、空気、酸素、ヘリウム及び窒素が含まれる。

40

#### 【0036】

アルミニウム表面は、自動車両、例えば自動車、トラック、ポート、船、飛行機、ジェット機、ヘリコプター又は列車の一部であり得る。またこれは、組立物品、例えば配管、貯蔵タンク、調理器具、医療用装置又は容器の一部であることができる。また、建築構造物

50

、例えば窓部分、ドア部分、窓ノドアのスクリーン及びブラインドの一部であることができる。さらにまたこれは、電子装置、例えば回路基板、コンピュータチップ、ヒートシンク、光安定器 (light ballast) 又は配線自身の一部であることができる。

### 【0037】

#### 実施例1

幾つかの清浄化組成物を、市販のトラック洗浄設備で市販のトラックでのアルミニウム表面清浄化における有効性について試験した。試験した清浄化組成物及び試験結果を表1に報告する。

### 【0038】

清浄化組成物を、セミトレーラーに備えられたアルミニウムレールに光沢を与える相対的な能力に基づいて評価した。アルミニウムレールを区分に分け、各区分をテープで分離し、種々の清浄化組成物を別々の区分に噴霧した。清浄化組成物を、市販されていて入手可能なフッ化水素酸含有清浄化組成物と比べて1~3+の等級でランク付けした。市販されていて入手可能なフッ化水素酸含有清浄化組成物は、エコラブ社 (Ecolab, Inc.) からAluminum Cleaner & Brightenerの名称で入手可能である。1は、清浄化組成物がいくらか清浄化活性を有するが、標準対照より活性が劣っていたことを意味する。2は、清浄化組成物が標準対照の清浄化活性に匹敵したことを意味する。3は、清浄化組成物が標準対照より良好な清浄化活性を有していたことを意味する。3+は、清浄化組成物が顕著な清浄化活性を有していたことを意味する。

### 【0039】

試験した清浄化組成物を表1に報告する。75重量%の濃硫酸、13重量%のリン酸(75%活性)及び12重量%の過酸化水素(35%活性)を混合することによって、基本組成物を製造した。基本組成物は、5重量%使用溶液として提供された。浸透剤を基本組成物に添加することによって、さらに幾つかの組成物を試験した。各組成物についての浸透剤の量及び特定の浸透剤を表1に示す。マイクロエマルジョンは、12重量%の鉛油、20.4重量%のアルキルポリグルコシド(ヘンケル(Henkel)からGlucopon 625の名称で入手可能)、20.4重量%のアルコールエトキシレート(ハンツマンケミカル(Huntsman Chemical)からSurfonic 24-5の名称の下に入手可能)及び残部水の混合物である。Monastat 1195として示した成分は、ウニケミ(Unichemi)から入手可能である。Miranol/2CM-SFとして示した成分は、ミラノール(Miranol)から入手可能な両性界面活性剤である。Alkamide DC212/Mとして示した成分は、アルキルアミドである。Monazoline Oとして示した成分は、ウニケミ(Unichemi)から入手可能なイミダゾリン塩である。「Deterg. Comp.」として示した成分は、ノニルフェノールエトキシレート及び両性界面活性剤を含む混合物である。NPEブレンドとして示した成分は、50重量%の9.5EO含有ノニルフェノールエトキシレート及び50重量%の4.5EO含有ノニルフェノールエトキシレートの混合物である。NPE/Glensurf 42として示した成分は、50重量%の9.5EO含有ノニルフェノールエトキシレート及び50重量%のグレンケミカル(Glen Chemical)からのプロポキシル化4級アンモニウム塩の混合物である。NPE/Monastat 1195として示した成分は、50重量%の9.5EO含有ノニルフェノールエトキシレート及び50重量%のMonastat 1195のブレンドである。

### 【0040】

#### 【表1】

表 1

## 市販のトラック洗浄設備でのアルミニウム清浄化組成物の比較

およその金属温度 (° F)	清浄化組成物	処理番号	暴露時間 (分)	濃度 (重量%)	光沢
40	Aluminum Cleaner & Brightener	1	2	3.0	2
40	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1	2	5.0	1
40	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%マイクロエマルジョン	1	2	6.0	2
40	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Monastat 1195	1	2	6.0	3
40	Aluminum Cleaner & Brightener	1	10	3.0	2
40	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Monastat 1195	1	10	6.0	3
40	Aluminum Cleaner & Brightener	2	2	5.0	2
40	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%マイクロエマルジョン	2	2	6.0	3+
60	5%[6H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	1	2	5.0	1
60	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1	2	5.0	1
60	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Monastat 1195	1	2	6.0	3+
60	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Miranol 2CM-SF	1	2	6.0	3
60	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Miranol CM-SF	1	2	6.0	3
60	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Alkamide DC212/M	1	2	6.0	4
60	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Monazoline O	1	2	6.0	3+
70	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%Monastat 1195	1	2	6.0	3
70	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0.1%Monastat 1195	1	2	5.1	3
70	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% deterg. Comp.	1	2	6.0	1
70	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%NPEブレンド	1	2	6.0	1
70	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%NPE/ Glensurf 42	1	2	6.0	1
70	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1%NPE/ Monastat 1195	1	2	6.0	1
70	5%[8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0.1%Monastat 1195	1	2	3.1	3

10

20

30

40

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 2

実施例 1 に記載した基準にしたがって、幾つかの清浄化組成物を比較した。清浄化組成物は酸成分が異なっていた。清浄化組成物のモル比は、1 モルの過酸化水素 : 1 モルのリン酸 : 7 . 7 モルの表 2 に示した酸成分であった。清浄化組成物は、周囲温度で 1 分間アルミニウム表面に接触させた。この試験の結果は表 2 に報告されている。

## 【 0 0 4 2 】

## 【 表 2 】

50

表2

酸	光沢	pKa
リン酸	2	2.5
硫酸	3	<2.5
塩酸	3	<2.5
酢酸	1	>2.5

10

## 【0043】

## 実施例3

実施例1に示した基準を用いて清浄化組成物を比較した。酸化剤成分を変更し、この試験の結果を表3に報告する。清浄化組成物のモル比は、1モルの酸化剤：1モルのリン酸：7.7モルの硫酸であった。清浄化組成物は、周囲温度で1分間アルミニウム表面に接触させた。

## 【0044】

## 【表3】

20

表3

酸化剤	光沢
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /POAA	3
ヨウ素酸ナトリウム	3

## 【0045】

## 実施例4

先の基準下に幾つかの清浄化組成物を比較した。リン酸、硫酸及び過酸化水素の量を変更した。清浄化組成物を、周囲温度で1分間アルミニウム表面に適用した。過酸化水素は、35%活性の過酸化水素の5%溶液として提供された。硫酸は、濃硫酸の5%溶液として提供された。リン酸は、75%活性のリン酸の5%溶液として提供された。各清浄化組成物の組成及び試験結果を表4に報告する。

30

## 【0046】

「光沢の評課」は、清浄化組成物により提供される観察された光沢の程度を反映する。0の値は、光沢が観察されなかったことを反映する。1の値は、幾らか光沢があるが、標準対照により示される光沢より劣ることを反映する。2の値は、標準対照の光沢に匹敵する光沢を示す。3の値は、標準対照により示される光沢より良好な光沢を示す。標準対照は、フッ化水素酸を含有するPresoak 690の1重量%組成物である。Presoak 690は、エコラブ社(Ecolab, Inc.)から市販されていて入手可能である。

40

## 【0047】

## 【表4】

表 4

## 重量比

35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の 5%溶液	濃硫酸の 5%溶液	75%リン酸 の5%溶液	光沢 評点	モル比		
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	硫酸	リン酸
100	0	0	0	1.0	0.0	0.0
75	25	0	2	3.0	1.0	0.0
50	50	0	2	1.0	1.0	0.0
25	75	0	2	1.0	2.9	0.0
0	100	0	2	0.0	1.0	0.0
75	0	25	2	3.9	0.0	1.0
50	0	50	1	1.4	0.0	1.0
25	0	75	1	1.0	0.0	2.2
0	75	25	2	0.0	3.8	1.0
0	50	50	2	0.0	1.3	1.0
0	25	75	1	0.0	1.0	2.2
0	0	100	2	0.0	0.0	1.0
25	25	50	2	1.0	1.0	1.5
25	50	25	2	1.3	2.6	1.0
50	25	25	1	2.6	1.3	1.0
75	12	13	1	7.7	1.2	1.0
12	75	13	3	1.2	7.7	1.0
12	13	75	0	1.0	1.1	4.8
33	33	34	2	1.3	1.3	1.0

10

20

30

## 【0048】

## 実施例 5

1重量%の浸透剤を含む清浄化組成物を、標準対照と比較した。試験した浸透剤を表5に示す。清浄化組成物は、周囲温度で2分間アルミニウムレールに暴露された。光沢の量を表5に報告する。光沢は、名称Presoak 690で入手可能な、市販の入手可能なフッ化水素酸含有組成物により示される光沢と比較して評価された。1の値は、幾らかの光沢を示す。2の値は、標準対照に匹敵する光沢を示す。3の値は、標準対照より良好な光沢を示す。3+の値は、標準対照と比べて並外れた光沢を示す。

## 【0049】

## 【表5】

40

表5

添加物の商品名	添加物の化学名	光沢
	標準対照	2
Overdrive Surfactants	NPE/R-E0-P0/LAS/Quat-P0	非イオン性 ／カチオン性
Mirataine ASC	アルキルエーテルヒドロキシプロピル サルテイン	アニオン性
FMB-A012	ラウラミンオキシド	両性
Bardac 2250	ジデシルジメチルアンモニウムクロリ ド	カチオン性
Larostat 451	アルキルジメチルベンジルアンモニウ ムクロリド	カチオン性
Varonic K-205	エトキシル化ココアミン	非イオン性
Aquasure 6004	ポリマークアット(polymeric quat)	カチオン性
Magnifloc 581C	ポリマークアット(polymeric quat)	カチオン性
Monastat 1195	イソステリル及びステリルイミダゾリ ン誘導体	カチオン性
Miranol CM-SF	Na ココアンフォ プロピオネート	両性
Miratain TM	ジヒドロキシエチルタロウ グリシネート	両性
Miratain T2C	ジ-Na タロウイミノ ジプロピオネート	両性
Monateric T-C6	Na ジカルボキシルエチルホスホエチ ルイミダゾリン	両性
Monazoline 0	オレイルヒドロキシエチル イミダゾリン	カチオン性
Monateric CSH- 32	ココアンフォ ジアセテート	両性
Alkamide WRS- 1666	オレイック ジエタノールアミド	非イオン性(pH カチオン
Miranol FBS [CEM]	ジ-Na ココアンフォ ジプロピオネート	両性
Alkamide DC-212/M	ココジエタノールアミド	非イオン性(pH カチオン性)

10

20

30

40

## 【 0 0 5 0 】

上記明細書、実施例及びデータは、本発明の組成物の製造及び使用の完全な記載を提供する。本発明の意図及び範囲から離れることなく、本発明の多くの実施態様を作ることができるが、本発明は、特許請求の範囲に存する。

## 【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  
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/22911 A1

(51) International Patent Classification: C23G 1/12. (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, C11D 7/16, 7/26, 3/02, 3/39, 7/20 AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EB, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SR, SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US01/23472

(22) International Filing Date: 26 July 2001 (26.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/659,795 12 September 2000 (12.09.2000) US

(71) Applicant: ECOLAB INC. [US/US], Ecolab Center, Saint Paul, MN 55102 (US).

(72) Inventors: SMITH, Kim, R.; 8774 Ranier Alcove, Woodbury, MN 55125 (US). HEI, Robert, D., P.; 2224 30th Avenue, Baldwin, WI 54022 (US). BESSE, Michael, E.; 7450 Winnetka Height Drive, Golden Valley, MN 55427 (US). HOYT, Jerry, D.; 12171 Indian River Trail, Hastings, MN 55033 (US).

(74) Agent: SORENSEN, Andrew, D., Ecolab Inc., 840 Sibley Memorial Highway, Mendota Heights, MN 55118 (US).

(81) Designated States (regional): AR IPO 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, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Published:**  
 — with international search report  
 — before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

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 02/22911 A1

(54) Title: CLEANING COMPOSITION AND METHODS FOR MANUFACTURING AND USING

(57) **Abstract:** A cleaning composition is provided according to the invention. The cleaning composition includes a product of mixing an acid component, a source of phosphoric acid component, and an oxidant component. The molar ratio of oxidant component to phosphoric acid component is preferably between about 2:1 and about 1:2, and the molar ratio of oxidant component to acid component is preferably between about 1:3 and about 1:5. A method of cleaning an aluminum surface is provided. The method includes a step of applying the cleaning composition to an aluminum surface, and rinsing the cleaning composition from the aluminum surface.

WO 02/22911

PCT/US01/23472

**CLEANING COMPOSITION AND METHODS FOR  
MANUFACTURING AND USING**

**Field of the Invention**

The invention relates to cleaning compositions, methods for  
5 manufacturing a cleaning composition, and methods for using a cleaning  
composition to clean and brighten an aluminum surface.

**Background of the Invention**

Many vehicle washing compositions include hydrofluoric acid as a  
cleaning and polishing agent. Hydrofluoric acid works well for cleaning and  
10 polishing aluminum. Cleaning compositions containing hydrofluoric acid are used  
in commercial automobile and/or truck washing facilities. The presence of  
hydrofluoric acid in a cleaning composition presents a health hazard.

A composition for use on aluminum, which includes hydrofluoric  
acid, is described by U.S. Patent No. 3,988,254 to Mori. Cleaning compositions for  
15 use on aluminum which have been developed as replacements for compositions  
containing hydrofluoric acid are described by U.S. Patent Nos. 5,248,399 to Meguro,  
et al.; 5,336,425 to Aoki, et al.; 5,382,295 to Aoki, et al.; 5,464,484 to Rodzewich;  
and 5,514,293 to Shimakura, et al.

**Summary of the Invention**

20 A cleaning composition is provided according to the invention. The  
cleaning composition includes a product of mixing an acid component having a first  
 $pK_a$  of about 2.5 or less and being less oxidizing than nitric acid, a source of  
phosphoric acid component to provide phosphoric acid, and an oxidant component.  
The molar ratio of oxidant component to phosphoric acid component is preferably  
25 between about 2:1 and about 1:2, and the molar ratio of oxidant component to acid  
component is preferably between about 1:3 and about 1:5.

A method of cleaning an aluminum surface is provided. The method  
includes a step of applying the cleaning composition to an aluminum surface, and  
rinsing the cleaning composition from the aluminum surface.

WO 02/22911

PCT/US01/23472

A method for manufacturing a cleaning composition is provided. The method includes a step of mixing an acid component having a first  $pK_a$  of about 2.5 or less and being less oxidizing than nitric acid, a source of phosphoric acid component to provide phosphoric acid, and an oxidant component.

5                   Detailed Description of the Invention

The cleaning composition according to the invention can be used to clean and brighten aluminum surfaces. The cleaning composition is particularly useful for cleaning aluminum surfaces provided on the exterior of motor vehicles such as automobiles, pick-up trucks, trucks, and trailers. Because of its 10 effectiveness in brightening aluminum surfaces, the cleaning composition according to the invention can be referred to as a brightening composition.

The cleaning composition can be made available as a concentrate or as a use solution. The concentrate can be made available as a composition containing or not containing water. The use solution is preferably obtained from the 15 concentrate by adding water to the concentrate. In general, it is expected that the cleaning composition will be transported as a concentrate and then diluted at the use location to provide a use solution. Preferably, the use solution will contain between about 0.1 wt.% and about 20 wt.% cleaning components, and more preferably between about 1 wt.% and about 5 wt.% of cleaning components. It should be 20 understood that the term "cleaning components" refers to the non-water portion of the cleaning composition that is responsible for providing the cleaning and brightening properties.

The cleaning composition comprises a product of mixing an acid component having a first  $pK_a$  of about 2.5 or less and being less oxidizing than nitric 25 acid, a source of phosphoric acid component, and an oxidant component. The cleaning composition preferably includes a molar ratio of oxidant component to phosphoric acid of between about 2:1 and about 1:2, and a molar ratio of oxidant component or phosphoric acid to acid component of between about 1:3 and about 1:5. Preferably, the molar ratio of oxidant component to phosphoric acid is about 30 1:1.

WO 02/22911

PCT/US01/23472

The acid component having a first  $pK_a$  of about 2.5 or less and being less oxidizing than nitric acid that can be used according to the invention includes acids that are generally considered strong and non-oxidizing acids. The acid component, if it is oxidizing at all, is less oxidizing than nitric acid. Preferably, the 5 acid component excludes nitric acid. The level of oxidation exhibited by an acid is reported in Lang's *Handbook of Chemistry*, 13th Ed., McGraw-Hill Book Company. Exemplary acids that can be used according to the invention include sulfuric acid, phosphoric acid, polyphosphoric acid, hydrochloric acid, hydrobromic acid, hydroiodic acid, imidiphosphoric acid, thiocyanic acid, and mixtures thereof. The 10 acid component can include a mixture of two or more acids having a first  $pK_a$  of about 2.5 or less and being less oxidizing than nitric acid..

The source of phosphoric acid component that can be used according to the invention includes any component that generates phosphoric acid when added to water. Exemplary sources of phosphoric acid include phosphoric acid, 15 polyphosphoric acid, and oxides of phosphorus. Exemplary oxides of phosphorus include phosphorus tetraoxide, phosphorus hexaoxide, and phosphorus decaoxide. A preferred source of phosphoric acid is phosphoric acid. The source of phosphoric acid component can include a mixture of two or more sources of phosphoric acid.

The oxidant component that can be used according to the invention 20 includes those oxidants which exhibit an oxidation-reduction potential of greater than 0 volts, preferably greater than 0.5 volts, and even more preferably greater than 1.00 volts when measured as half-reactions at 25°C as reported in Lange's *Handbook of Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill Book Company. Exemplary oxidants that can be used according to the invention include peroxygen compounds, ozone, halogens 25 and their oxides, manganese compounds, chromium compounds, cerium compounds, vanadium compounds, copper compounds, silver compounds, iron compounds, titanium compounds, and mixtures thereof. Examples of peroxygen compounds include hydrogen peroxide, physical adducts of hydrogen peroxide, peroxycarboxylic acids and their salts and esters, peroxyulfuric acids and their salts 30 and esters, peroxyphosphoric acids and their salts and esters, perborates, pertungstic acid, and permanganates. Examples of physical adducts of hydrogen peroxide include sodium percarbonate and urea peroxide. Examples of peroxycarboxylic

WO 02/22911

PCT/US01/23472

acids include performic, peracetic, peroctanoic, 2-ethylhexanoic, and ocatdecanoic. Examples of peroxy sulfurous acids include monoperoxy sulfurous acid, diperoxy sulfurous acid, dodecylbenzenepersulfonic acid, and octylpersulfonic acid. Examples of perborates include alkali metal salts such as sodium or lithium perborate and also 5 perboric acid. Examples of permanganates include alkali metal salts such as sodium or potassium permanganate and also permanganic acid. An exemplary manganese compound includes manganese dioxide. Exemplary halogen compounds include chlorine, bromine, iodine, and their interhalogen compounds; chlorate, bromate, and iodate salts; chlorine dioxide and bromine dioxide; chloric, bromic, and iodic acids 10 and their salts; perchloric, perbromic, and periodic acids and their salts; quaternary ammonium/phosphonium/sulfonium polyhalides such as choline diiodochloride, tetramethylammonium tribromide, hexadecyltrimethylphosphonium dibromochloride, and octyltrimethylsulfonium dichlorobromide; inorganic polyhalides such as potassium tribromide, sodium dibromochloride, and lithium 15 dichloroiodide. Exemplary chromium compounds include chromic acid and its alkali and metal salts. Exemplary cerium compounds include cerium (IV) salts such as CeO<sub>2</sub> or Ce(OH)<sub>4</sub>. Exemplary vanadium compounds include vanadium (III or higher) salts such as VCl<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Exemplary silver compounds include silver (I) systems such as AgO. Exemplary iron compounds include iron (III) salts such as 20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or FeCl<sub>3</sub>. Exemplary titanium compounds include titanium (IV) salts such as TiO<sub>2</sub> or TiI<sub>4</sub>. Hydrogen peroxide is a preferred oxidant according to the invention. The oxidant component can include a mixture of oxidants which provide a summation oxidation-reduction potential greater than 0 volts, more preferably greater than 0.5 volts, and more even more preferably greater than 1.00 volts.

25 The cleaning composition can be referred to as a "product of mixing" because it is believed that the components of the cleaning composition react. It is believed that it is desirable for the oxidant component to react with the phosphoric acid component, and for the acid component to promote the reaction between the oxidant component and the phosphoric acid component. Furthermore, it is believed that a reaction between the acid component and the oxidant component may occur. Preferably, the reaction between the acid component and the oxidant component, if 30 it occurs at all, is disfavored relative to the reaction between the oxidant component

WO 02/22911

PCT/US01/23472

and the phosphoric acid component. Because it is not necessarily clear what exact chemical components are present in the cleaning composition, it is believed appropriate to refer to the composition as a product of mixing.

5 The cleaning composition is preferably used at a temperature that is less than about 80° C, and more preferably less than about 50° C. It is expected the cleaning composition will be used at about ambient temperature.

The cleaning composition provides a use solution that is generally considered non-alkaline. Alkaline cleaners having a pH greater than 7 or 8 have a tendency to remove aluminum. Preferably, the use solution according to the  
10 invention has a pH of less than 7, more preferably less than 5, and even more preferably less than 3.

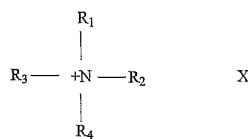
Aluminum surfaces are generally considered to be very hydrophobic. Furthermore, dirty aluminum surfaces are generally believed to be even more hydrophobic. The mixture of acid component, source of phosphoric acid  
15 component, and oxidant component are generally considered to exhibit hydrophilic properties. In order for the cleaning composition to clean and brighten the aluminum surface, it is desirable to have the cleaning composition penetrate to the aluminum surface to provide cleaning and brightening of the aluminum surface. The hydrophobicity of the aluminum surface discourages penetration of the cleaning  
20 composition to the aluminum surface. Accordingly, it is desirable for the cleaning composition to include a penetrant to help the cleaning composition wet the aluminum surface and thereby effect cleaning and brightening of the aluminum surface.

Preferred penetrants that can be used according to the invention  
25 include relatively hydrophobic surfactants. In general, it is believed that hydrophobic surfactants are desirable because they allow the brightening agent to penetrate to the aluminum surface. In general, the following classes of surfactants are preferred in the following order: cationic surfactants, amphoteric surfactants and anionic surfactants, and nonionic surfactants.

30 Cationic surfactants that can be used according to the invention as penetrants include those surfactants having the formula:

WO 02/22911

PCT/US01/23472



- wherein each of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> include, individually or in combination, substituents including 6 to 24 carbon atoms, preferably 14 to 24 carbon atoms, and more preferably, 16 to 24 carbon atoms. Each of R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> can be linear, cyclic, branched, saturated, or unsaturated, and can include heteroatoms such as oxygen, phosphorous, sulfur, or nitrogen. Any two of R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> can form a cyclic group. Any one of three of R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> can be hydrogen. X is preferably a counter ion and preferably a non-fluoride counter ion. Exemplary counter ions include chloride, bromide, methosulfate, ethosulfate, sulfate, and phosphate. Preferred cationic surfactants include quaternary ammonium salts such as trialkylbenzyl quaternary ammonium salt, tetraalkyl quaternary ammonium salt, and pyridinium quaternary ammonium salt. A preferred cationic surfactant includes tetradecyl dimethylbenzyl ammonium chloride.
- A preferred type of cationic surfactant includes imidazolines and more preferably alkyl imidazoline quaternary ammonium salts, wherein the alkyl group contains 6 to 24 carbon atoms and may be saturated and/or unsaturated. Preferred imidazolines include steryl imidazolines, isosteryl imidazolines, and mixtures of steryl imidazolines and isosteryl imidazolines. In general, steryl groups can be characterized as alkyl groups containing 16 to 18 carbon atoms that may be saturated and/or unsaturated. This type of cationic surfactant is believed to be available under the name Monastat from Unichemi.
- Another preferred type of cationic surfactant includes alkyl ethoxylated and/or propoxylated quaternary ammonium salts (or amines). Preferably, the alkyl group contains between about 6 and about 24 carbon atoms and can be saturated and/or unsaturated. The degree of ethoxylation is preferably between about 0 and about 30, and the degree of propoxylation is preferably between about 0 and about 30, with the proviso that at least one of the degree of ethoxylation or the degree of propoxylation is at least one. Preferred alkyl

WO 02/22911

PCT/US01/23472

ethoxylated quaternary ammonium salts include a degree of ethoxylation of between about 5 and 15. Preferred alkyl propoxylated quaternary ammonium salts include a degree of propoxylation of between about 5 and about 15. A preferred cationic surfactant is commercially available under the name Variquat 1215 from Goldschmidt. The applicants discovered that this cationic surfactant is particularly useful for providing the detergent composition with enhanced water hardness tolerance. Another preferred cationic surfactant is available under the name Varonic K205 from Goldschmidt. The applicants discovered that this cationic surface allows the detergent composition to exhibit enhanced degreasing and enhanced foam quality, and helps enhance water hardness tolerance.

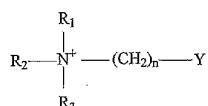
The applicants discovered that water hardness may decrease the ability of the detergent composition to penetrate the soil present on an aluminum surface in order to clean and brighten the aluminum surface. It should be understood that hard water can be characterized as water containing greater than 100 ppm calculated as calcium carbonate. It should be understood that "100 ppm calculated as calcium carbonate" refers to the components within the water that contribute to the hardness although all the components are likely not calcium carbonate. The applicants discovered that certain surfactants can provide the cleaning composition with enhanced water hardness tolerance. Particularly preferred surfactants that enhance the water hardness tolerance of the cleaning composition include the alkyl ethoxylated and/or propoxylated quaternary ammonium salts, and, in particular, the surfactants available under the names Variquat 1215 and Varonic K205 from Goldschmidt.

The cleaning composition preferably includes a mixture of alkyl imidazoline quaternary ammonium salts, and alkyl ethoxylated and/or propoxylated quaternary ammonium salts. Preferably, the mixture is a mixture of Monastat surfactant, Variquat 1215 surfactant, and Varonic K205 surfactant. The weight ratio of each surfactant can be provided as between about 0.1 and about 10 relative to the other surfactant. Preferably, the weight ratio of each of the three surfactants is 1:1.

Amphoteric surfactants that can be used according to the invention as penetrants include those surfactants having the formula:

WO 02/22911

PCT/US01/23472



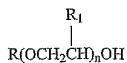
wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> include, individually, or in combination, substituents including 6 to 24 carbon atoms, preferably 14 to 24 carbon atoms, and more preferably 16 to 24 carbon atoms. Each of R<sub>1</sub> to R<sub>3</sub> can be linear, cyclic, branched, 5 saturated, or unsaturated, and can include heteroatoms such as oxygen, phosphorous, sulfur, or nitrogen. Any two of R<sub>1</sub> to R<sub>3</sub> can form a cyclic group. Y is preferably an anionic substituent such as carboxy, phosphorus derivative, sulfate, and sulfonate. Exemplary phosphorus derivatives include phosphate and phosphorus esters. The number of repeating units n can be about 1 to about 20, and preferably 1 to 10, and 10 more preferably 1-3 and most preferably 1. Preferred amphoteric surfactants that can be used according to the invention include betaines, sultaines, imidazoline derivatives, and amine oxides. Preferred amphoteric surfactants include lauramine oxide, cocoamidopropyl betaine, and lauryl amphoacetate.

Amionic surfactants that can be used according to the invention as 15 penetrants include those surfactants having the formula:



wherein R can be a saturated or unsaturated alkyl or aryl or aralkyl substituent including 6 to 24 carbon atoms, preferably 14 to 24 carbon atoms, and more preferably 16 to 24 carbon atoms. The substituent R can be linear, cyclic, branched, 20 saturated, or unsaturated. Y is an anionic substituent that is preferably sulfonate, sulfate, phosphate, carbonate. Exemplary anionic surfactants include tetradecylether sulfate and dodecylbenzene sulfonate.

Nonionic surfactants that can be used according to the invention as penetrants include those surfactants having the formula:



wherein R is a substituent having 1 to 24 carbon atoms, preferably 12 to 20 carbon atoms, and more preferably 15 to 20 carbon atoms. R can be linear, cyclic,

WO 02/22911

PCT/US01/23472

branched, saturated, or unsaturated, and can include heteroatoms such as oxygen, phosphorous, sulfur, or nitrogen. R<sub>1</sub> is H or CH<sub>3</sub>, and n is preferably between 1 and 30. Exemplary nonionic surfactants include alcohol ethoxylates, alkylphenol ethoxylates, EO/PO copolymers, and alkanolamides. Preferred nonionic surfactants 5 include nonylphenol ethoxylate and myristeth-7.

The penetrant is preferably provided in an amount sufficient to help the cleaning composition penetrate soil that may be present on the aluminum surface so that the cleaning composition can reach the aluminum surface and clean and brighten the aluminum surface. The penetrant is preferably provided in an amount 10 that provides a use solution containing between about 0.01 wt.% and about 20 wt.% penetrant, more preferably between about 0.1 wt.% and about 10 wt.% penetrant, and, even more preferably, between about 0.5 wt.% and about 5 wt.% penetrant. It should be appreciated that the penetrant is an optional component, and the cleaning composition can be provided without any penetrant.

15 It is believed that the acid component helps drive a reaction between phosphoric acid and the oxidant component. In one embodiment of the invention, the cleaning composition can be provided as a result of mixing the source of phosphoric acid component, the acid component, the oxidant component, and the penetrant. In an alternative embodiment of the invention, the cleaning composition 20 can be provided as a multi-part system such as a two-part system. In a two-part system, the acid component can be combined with a mixture of the source of phosphoric acid component, the oxidant component, and the penetrant to provide a cleaning composition. The acid component can be provided as a liquid and the cleaning composition can be used as a spray, gel, or foam. In addition, the acid 25 component can be introduced as a solid that dissolves. For example, the acid component can be provided in the form of polymeric beads or resins wherein the acid is covalently bonded to the resin. An exemplary solid acid includes sulfamic acid. It is believed that the cleaning composition would then dissolve the solid acid. In addition, the acid provided on beads can dissolve or it may not dissolve.

30 The cleaning composition according to the invention is preferably substantially free of hydrofluoric acid. This generally means that the cleaning composition is completely free of hydrofluoric acid, or if hydrofluoric acid is

WO 02/22911

PCT/US01/23472

present, it is present in an amount where it presents no substantial health hazard. It is desirable that the presence of hydrofluoric acid need not be declared on packaging for the cleaning composition. It should be understood that the phrase "substantially free of hydrofluoric acid" does not exclude the presence of fluoride anions and/or 5 hydrofluoric acid present as a result of the water being used. It is pointed out that many municipalities fluorinate water, and that at certain pH levels there is an equilibrium relationship between hydrofluoric acid and fluoride anion.

When the cleaning composition is a product of mixing phosphoric acid, hydrogen peroxide, and sulfuric acid, a preferred composition can be described 10 by the equation below where the weight fractions of the components are present in such ratios that the brightening effectiveness is  $\geq 1.5$  on a scale where 0 = no brightening, 1 = less brightening than commercial HF containing cleaning composition, 2 = matches commercial HF containing cleaning composition brightening, 3 = better than commercial HF containing cleaning composition 15 brightening. H = wt.% of hydrogen peroxide [35% active basis] in decimal form, S = wt.% of sulfuric acid in decimal form, and P = wt.% of phosphoric acid [75% basis] in decimal form.

$$1.5 \leq [1.9*H + 0.64*S + 5.25*H*S - 1.17*H*P + 2.34*S*P - 20 \quad 3.84*H*S*P - 4.04*H*S(H-S) + 6.85*H*P(H-P) + 11.18*S*P(S-P)]$$

A preferred composition corresponding to the above equation is provided by about 1 mole hydrogen peroxide/1 mole phosphoric acid/at least 5 moles sulfuric acid.

The cleaning composition can be provided in the form of a solution, 25 emulsion, microemulsion, suspension, solid, pellets, powder, gel, and foam. The cleaning composition can include an aqueous or nonaqueous solvent. A preferred aqueous solvent is water, which may be added directly to the composition at the manufacturing stage or the composition may be added/injected into a water stream at the point of use to provide a use solution. Water insoluble oils such as mineral oil or 30 spirits, paraffins, methyl soyate, etc., can be optionally added to modify wetting and drying properties. Water insoluble oils are generally considered to be oils that are less than 1 wt.% soluble in water.

WO 02/22911

PCT/US01/23472

The appearance of the cleaning composition can be modified by the addition of thickeners, dyes, fragrances, and other conventional additives used for cleaners. In addition, the cleaning composition can include builders to soften water, anti-redeposition agents, and antimicrobial actives.

- 5        The cleaning composition can be prepared by mixing the acid component, the source of phosphoric acid component, and the oxidant component. The components can be mixed together in the presence or absence of any of the additional components identified above. It is generally desirable to provide the cleaning composition at about room temperature. The reaction between the oxidant  
10      component and the phosphoric acid component is generally exothermic.  
Accordingly, the cleaning composition will tend to increase in temperature as the oxidant component and the phosphoric acid component react.

- The composition according to the invention can be used as a two component mixture of acidic component (part A) and oxidant component (part B).  
15      The acidic component preferably includes a mixture of the phosphoric acid component and the acid component. The two components can be combined prior to use of the cleaning composition. The penetrant can be provided as part of either the acidic components (part A) or the oxidant component (part B) or as a separate component (part C). Although the cleaning composition is preferably prepared from  
20      a two-part system, the cleaning composition can be provided as a one-part system.  
The cleaning composition according to the invention can be provided as a cleaning composition that is generated *in situ*. For example, chlorine dioxide can be generated by a variety of routes including hypochlorite/chlorite mixtures, halogen/chlorite mixtures, polyhalide/chlorite mixtures, and acid/chlorite mixtures.  
25      Polyhalides such as those described in United States patent application serial Nos. 09/277,592 and 09/277,626 can be generated via reaction between an oxidant, a halide source, and a material selected from inorganic halide or quaternary ammonium/phosphonium/sulfonium salts. Peroxyphosphoric acids can be obtained by oxidation of phosphoric or polyphosphoric acid in the presence of a strong acid.  
30      Peroxysulfuric acids can also be prepared by reaction of an oxidant with sulfuric acid. The entire disclosures of United States patent application serial numbers 09/277,592 and 09/277,626 are incorporated herein by reference.

WO 02/22911

PCT/US01/23472

- A method of brightening aluminum with the cleaning composition includes a step of treating either a precleaned or soiled aluminum surface with the cleaning composition, waiting a sufficient period of time for the brightening to occur, and then removing the cleaning composition from the surface. The cleaning  
5 composition can be applied to the aluminum surface by spraying or the aluminum can be dipped or soaked in a cleaning solution reservoir. The cleaning solution reservoir can be mechanically agitated. The spray can be as the concentrate or diluted into an aqueous or nonaqueous medium. The nonaqueous medium can be either a liquid with a boiling point above ambient temperature or as a liquefied gas.  
10 Examples of liquefied gas include carbon dioxide, air, oxygen, helium, and nitrogen.

The aluminum surface could be part of a motorized vehicle such as a car, truck, boat, ship, plane, jet, helicopter, or train. It could also be part of a fabricated article such as piping, storage tanks, cookware, medical device or a can. It could also be part of an architectural structure such as window parts, door parts,  
15 window/door screens, and blinds. Additionally, it could also be part of an electronic device such as a circuit board, computer chip, heat sink, light ballast, or even wiring itself.

**Example 1**

- 20 Several cleaning compositions were tested for their effectiveness in cleaning an aluminum surface on commercial trucks in a commercial truck wash facility. The tested cleaning compositions and the test results are reported in Table 1.  
The cleaning compositions were evaluated based on their relative  
25 ability to brighten an aluminum rail provided on a semi-trailer. The aluminum rail was divided into section with tape separating each section, and various cleaning compositions were sprayed on the different sections. The cleaning compositions were ranked on a scale of 1 to 3+ in comparison with a commercially available hydrofluoric acid containing cleaning composition. The commercially available  
30 hydrofluoric acid containing cleaning composition is available under the name Aluminum Cleaner & Brightener from Ecolab, Inc. 1 means the cleaning composition had some cleaning activity but less activity than the control. 2 means

WO 02/22911

PCT/US01/23472

the cleaning composition matched the cleaning activity of the control. 3 means that the cleaning composition had better cleaning activity than the control. 3+ means that the cleaning composition had outstanding cleaning activity.

The cleaning compositions tested are reported in Table 1. The base composition was prepared by mixing 75 wt.% concentrated sulfuric acid, 13 wt.% phosphoric acid (75% active), and 12 wt.% hydrogen peroxide (35% active). The base composition was provided as a 5 wt.% use solution. Several additional compositions were tested by adding a penetrant to the base composition. The amount of penetrant and the particular penetrant for each composition is identified in Table 1. The microemulsion is a mixture of 12 wt.% mineral oil, 20.4 wt.% alkyl polyglucoside available under the name Glucopon 625 from Henkel, 20.4 wt.% alcohol ethoxylate available under the name Surfonic 24-5 from Huntsman Chemical, and remainder water. The component identified as Monastat 1195 is available from Unichemi. The component identified as Miranol/2CM-SF is an amphoteric surfactant available from Miranol. The component identified as Alkamide DC212/M is an alkylamide. The component identified as Monazoline O is an imidazoline salt available from Unichemi.. The component identified as "Deterg. Comp." is a mixture containing nonylphenol ethoxylates and amphoteric surfactant. The component identified as NPE blend is a mixture of 50 wt.% nonylphenol ethoxylate containing 9.5 EO and 50 wt.% nonylphenol ethoxylate containing 4.5 EO. The component identified as NPE/Glensurf 42 is a mixture of 50 wt.% nonylphenol ethoxylate containing 9.5 EO and 50 wt.% propoxylated quaternary ammonium salt from Glen Chemical. The component identified as NPE/Monastat 1195 is a blend of 50 wt.% nonylphenol ethoxylate containing 9.5 EO and 50 wt.% Monastat 1195.

**Table 1**  
**Comparison of Aluminum Cleaning Compositions at Commercial Truckwash**  
**Facility**

Approx. Metal Temp. (°F)	Cleaning Composition	# of Treatments	Exposure Time (min.)	Concentration (Wt%)	Brightening
40	Aluminum Cleaner & Brightener	1	2	3.0	2
40	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1	2	5.0	1
40	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% microemulsion	1	2	6.0	2
40	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Monastat 1195	1	2	6.0	3
40	Aluminum Cleaner & Brightener	1	10	3.0	2
40	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Monastat 1195	1	10	6.0	3
40	Aluminum Cleaner & Brightener	2	2	5.0	2
40	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% microemulsion	2	2	6.0	3+
60	5% [6 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	1	2	5.0	1
60	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1	2	5.0	1
60	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Monastat 1195	1	2	6.0	3+
60	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Miranol 2CM-SF	1	2	6.0	3
60	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Miranol CM-SF	1	2	6.0	3
60	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Alkanamide DC212/M	1	2	6.0	4
60	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Monazoline O	1	2	6.0	3+
70	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% Monastat 1195	1	2	6.0	3
70	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0.1% Monastat 1195	1	2	5.1	3
70	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% deterg. comp.	1	2	6.0	1
70	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% NPE blend	1	2	6.0	1
70	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% NPE/Glensurf 42	1	2	6.0	1
70	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1% NPE/Monastat 1195	1	2	6.0	1
70	5% [8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0.1% Monastat 1195	1	2	3.1	3

**Example 2**

Several cleaning compositions were compared according to the criteria described in Example 1. The cleaning compositions differed in the acid component. The cleaning compositions included a molar ratio of 1 mole hydrogen peroxide to 1 mole phosphoric acid to 7.7 mole of the acid component identified in Table 2. The cleaning compositions were allowed to contact an aluminum surface for one minute at ambient temperature. The results of this test are reporting in Table 2.

**Table 2**

Acid	Brightening	pKa
phosphoric	2	2.5
sulfuric	3	< 2.5
hydrochloric	3	< 2.5
acetic	1	> 2.5

10

**Example 3**

Cleaning compositions were compared using the criteria identified in Example 1. The oxidant component was varied and the results of the test are reported in Table 3. The cleaning composition included 1 mole oxidant to 1 mole phosphoric acid to 7.7 moles sulfuric acid. The cleaning composition was allowed to contact the aluminum surface for one minute at ambient temperature.

**Table 3**

Oxidant	Brightening
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /POAA	3
Na iodate	3

**Example 4**

20 Several cleaning compositions were compared under the criteria. The amount of phosphoric acid, sulfuric acid, and hydrogen peroxide were varied. The cleaning compositions were applied to an aluminum surface for one minute at ambient temperature. The hydrogen peroxide was provided as a 5% solution of 35%

WO 02/22911

PCT/US01/23472

active hydrogen peroxide. The sulfuric acid was provided as a 5% solution of concentrate sulfuric acid. The phosphoric acid was provided as a 5% solution of 75% active phosphoric acid. The composition of each cleaning composition and the test results are reported in Table 4.

- 5       The "brightening score" reflects the observed degree of brightening provided by the cleaning composition. A value of 0 reflects no observed brightening. A value of one reflects some brightening but less than the brightening exhibited by the control. A value of two represents brightening matching the brightening of the control. A value of three represents better brightening than the  
10      brightening exhibited by the control. The control is a 1 wt.% composition of Presoak 690 that contains hydrofluoric acid. Presoak 690 is commercially available from Ecolab Inc.

Table 4

Weight Ratio			Dissolving Score	HCO <sub>2</sub>	Molar ratio	
5% soln of 35% HCO <sub>2</sub>	% soln of conc. Sulfuric acid	5% soln of 75% phosphoric acid			sulfuric acid	phosphoric acid
100	0	0	0	1.0	0.0	0.0
75	25	0	2	3.0	1.0	0.0
50	50	0	2	1.0	2.0	0.0
25	75	0	2	1.0	2.0	0.0
0	100	0	2	0.0	1.0	0.0
75	0	25	2	3.0	0.0	1.0
50	0	50	1	1.4	0.0	1.0
25	0	75	1	1.0	0.0	2.2
0	75	25	2	0.0	3.8	1.0
0	50	50	2	0.0	1.3	1.0
0	25	75	1	0.0	1.0	2.2
25	0	100	2	0.0	0.0	1.0
25	25	50	2	1.0	1.0	1.5
25	50	25	2	1.3	2.6	1.0
30	25	25	1	2.6	1.3	1.0
75	12	13	1	7.7	1.2	1.0
12	13	13	3	1.2	7.7	1.0
12	13	75	0	1.0	1.1	4.8
33	33	34	2	1.3	1.3	1.0

WO 02/22911

PCT/US01/23472

**Example 5**

The cleaning compositions containing 1 wt.% penetrant were compared with a control. The penetrants tested are identified in Table 5. The cleaning compositions were exposed to an aluminum rail for two minutes at ambient temperature. The amount of brightening is reported in Table 5. The brightening was evaluated compared with the brightening exhibited by a commercially available hydrofluoric acid containing composition available under the name Presoak 690. A value of one represents some brightening. A value of two represents brightening matching the control. A value of three represents better brightening than the control.

5 A value of 3+ represents extraordinary brightening compared to the control.

10

Table 5

<u>Additive Tradename</u>	<u>Additive Chemical Name</u>	<u>Brightenin g</u>
	Control	2
Overdrive Surfactants	NPE/R-EO-PO/LAS/Quat- PO	nonionic/cation- ic
Mirataine ASC	alkyletherhydroxypropyl sultaine	anionic
FMB-AO12	lauramine oxide	amphoteric
Bardac 2250	didecyldimethylammonium chloride	cationic
Larostat 451	alkyldimethylbenzylammo- nium chloride	cationic
Varonic K-205	ethoxylated coco amine	nonionic
Aquasure 6004	polymeric quat	cationic
Magnifloc 581C	polymeric quat	cationic
Monastat 1195	isosteryl and steryl imidazoline derivative	cationic
Miranol CM-SF	Na cocoampho propionate	amphoteric
Miratain TM	dihydroxyethyltallow glycinate	amphoteric
Miratain T2C	di-Na tallowimino dipropionate	amphoteric
Monateric T-C6	Na dicarboxylethylphosphoethyl imidazoline	amphoteric
Monazoline O	oleylhydroxyethyl imidazoline	cationic
Monateric CSH-32	cocoampho diacetate	amphoteric
Alkamide WRS- 1666	oleic diethanolamide	nonionic (pH cation
Miranol FBS [CEM]	di-Na cocoampho dipropionate	amphoteric
Alkamide DC- 212/M	coco diethanolamide	nonionic (pH cationic)

WO 02/22911

PCT/US01/23472

The above specification, examples and data provide a complete description of the manufacture and use of the composition of the invention. Since many embodiments of the invention can be made without departing from the spirit and scope of the invention, the invention resides in the claims hereinafter appended.

WO 02/22911

PCT/US01/23472

**WE CLAIM:**

1. A cleaning composition comprising:
  - (a) a product of mixing:
    - 5 (i) acid component having a first  $pK_a$  of about 2.5 or less and being less oxidizing than nitric acid;
    - (ii) source of phosphoric acid component to provide phosphoric acid; and
    - (iii) oxidant component.
- 10 2. A cleaning composition according to claim 1, wherein the molar ratio of oxidant component to phosphoric acid is between about 2:1 and about 1:2.
3. A cleaning composition according to claim 1, wherein the molar ratio of 15 oxidant component to acid component is between about 1:3 and about 1:5.
4. A cleaning composition according to claim 1, wherein the acid component comprises at least one of sulfuric acid, phosphoric acid, polyphosphoric acid, hydrochloric acid, hydrobromic acid, hydroiodic acid, imidiphosphoric acid, 20 thiocyanic acid, and mixtures thereof.
5. A cleaning composition according to claim 1, wherein the source of phosphoric acid component comprises at least one of phosphoric acid, polyphosphoric acid, oxides of phosphorus, and mixtures thereof.
- 25 6. A cleaning composition according to claim 1, wherein the source of phosphoric acid component comprises an oxide of phosphorus comprising at least one of phosphorus tetroxide, phosphorus hexaoxide, phosphorus decaoxide, and mixtures thereof.
- 30 7. A cleaning composition according to claim 1, wherein the source of phosphoric acid component comprises phosphoric acid.

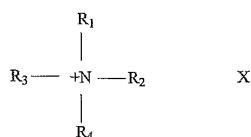
WO 02/22911

PCT/US01/23472

8. A cleaning composition according to claim 1, wherein the oxidant comprises at least one of peroxygen compounds, ozone, halogens, halogen oxides, manganese compounds, chromium compounds, cerium compounds, vanadium compounds, 5 copper compounds, silver compounds, iron compounds, titanium compounds, and mixtures thereof.

9. A cleaning composition according to claim 1, further comprising:  
 (a) about 0.01 wt.% to about 20 wt.% penetrant.

10. A cleaning composition according to claim 9, wherein the penetrant comprises a cationic surfactant having the formula:



wherein each of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> include, individually, or in combination, 15 substituents including 6 to 24 carbon atoms, any one to three of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> can be hydrogen, and X is a counter ion.

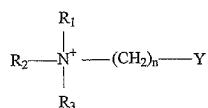
11. A cleaning composition according to claim 9, wherein the penetrant comprises an alkyl imidazoline quaternary ammonium salt, wherein the alkyl group 20 contains between about 6 and about 24 carbon atoms and can be saturated and/or unsaturated.

12. A cleaning composition according to claim 9, wherein the penetrant comprises an alkyl ethoxylated and/or propoxylated quaternary ammonium salt, 25 wherein the alkyl group contains between about 6 and about 24 carbon atoms, and the degree of ethoxylation is between about 0 and about 30, and the degree of propoxylation is between about 0 and about 30, with the proviso that at least one of the degree of ethoxylation or the degree of propoxylation is at least one.

WO 02/22911

PCT/US01/23472

13. A cleaning composition according to claim 9, wherein the penetrant comprises an amphoteric surfactant having the formula:

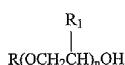


5 wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> include, individually or in combination, substituents including 6 to 24 carbon atoms, Y is an anionic substituent, and n is 1 to 20.

14. A cleaning composition according to claim 9, wherein the penetrant comprises an anionic surfactant having the formula:

10 R—Y  
wherein R can be a saturated or unsaturated alkyl or aryl or aralkyl substituent including 6 to 24 carbon atoms, and Y is an anionic substituent.

15. A cleaning composition according to claim 9, wherein the penetrant  
15 comprises a nonionic surfactant having the formula:



wherein R is a substituent having 1 to 24 carbon atoms, R<sub>1</sub> is H or CH<sub>3</sub>, and n is 1 to 30.

20 16. A cleaning composition according to claim 1, wherein the cleaning composition comprises a use solution comprising about 0.1 wt. % to about 20 wt. % of the combination of the acid component, the phosphoric acid, and the oxidant component.

25 17. A method for cleaning an aluminum surface, the method comprising steps of:  
applying a cleaning composition to an aluminum surface, the cleaning composition comprising:

WO 02/22911

PCT/US01/23472

- (a) a product of mixing:  
(i) acid component having a  $pK_a$  of about 2.5 or less and being  
less oxidizing than nitric acid;  
5 (ii) source of phosphoric acid component to provide phosphoric  
acid; and  
(iii) oxidant component; and  
rinsing the cleaning composition from the aluminum surface.
18. A method according to claim 17, wherein the molar ratio of oxidant  
10 component to phosphoric acid is between about 2:1 and about 1:2.
19. A method according to claim 17, wherein the molar ratio of oxidant  
component to acid component is between about 1:3 and about 1:5.
- 15 20. A method according to claim 17, wherein the acid component comprises at  
least one of sulfuric acid, phosphoric acid, polyphosphoric acid, hydrochloric acid,  
hydrobromic acid, hydroiodic acid, imidiphosphoric acid, thiocyanic acid, and  
mixtures thereof.
- 20 21. A method according to claim 17, wherein the source of phosphoric acid  
component comprises at least one of phosphoric acid, polyphosphoric acid, oxides of  
phosphorus, and mixtures thereof.
22. A method according to claim 17, wherein the source of phosphoric acid  
25 component comprises an oxide of phosphorus comprising at least one of phosphorus  
tetraoxide, phosphorus hexaoxide, phosphorus decaoxide, and mixtures thereof.
23. A method according to claim 17, wherein the source of phosphoric acid  
component comprises phosphoric acid.
- 30 24. A method according to claim 17, wherein the oxidant comprises at least one  
of peroxygen compounds, ozone, halogens, halogen oxides, manganese compounds,

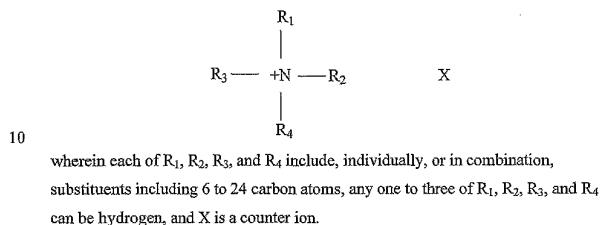
WO 02/22911

PCT/US01/23472

chromium compounds, cerium compounds, vanadium compounds, copper compounds, silver compounds, iron compounds, titanium compounds, and mixtures thereof.

- 5 25. A method according to claim 17, wherein the composition further comprises:  
 (a) about 0.01 wt.% to about 20 wt.% penetrant.

26. A method according to claim 25, wherein the penetrant comprises a cationic surfactant having the formula:



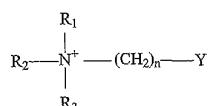
- 15 27. A method according to claim 25, wherein the penetrant comprises an alkyl imidazoline quaternary ammonium salt, wherein the alkyl group contains between about 6 and about 24 carbon atoms and can be saturated and/or unsaturated.

- 20 28. A method according to claim 25, wherein the penetrant comprises an alkyl ethoxylated and/or propoxylated quaternary ammonium salt, wherein the alkyl group contains between about 6 and about 24 carbon atoms, and the degree of ethoxylation is between about 0 and about 30, and the degree of propoxylation is between about 0 and about 30, with the proviso that at least one of the degree of ethoxylation or the degree of propoxylation is at least one.

- 25 29. A method according to claim 25, wherein the penetrant comprises an amphoteric surfactant having the formula:

WO 02/22911

PCT/US01/23472



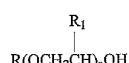
wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> include, individually or in combination, substituents including 6 to 24 carbon atoms, Y is an anionic substituent, and n is 1 to 20.

- 5 30. A method according to claim 25, wherein the penetrant comprises an anionic surfactant having the formula:



wherein R can be a saturated or unsaturated alkyl or aryl or aralkyl substituent including 6 to 24 carbon atoms, and Y is an anionic substituent.

- 10 31. A method according to claim 25, wherein the penetrant comprises a nonionic surfactant having the formula:



wherein R is a substituent having 1 to 24 carbon atoms, R<sub>1</sub> is H or CH<sub>3</sub>, and n is 1 to 15 30.

32. A method according to claim 25, wherein the cleaning composition comprises a use solution comprising about 0.1 wt. % to about 20 wt. % of the combination of the acid component, the phosphoric acid, and the oxidant 20 component.

33. A method according to claim 17, wherein the cleaning composition comprises water having a water hardness level of greater than 100 ppm calculated as calcium carbonate.

25

WO 02/22911

PCT/US01/23472

34. A method according to claim 17, wherein the step of applying a cleaning composition to an aluminum surface comprises spraying a foam cleaning composition to an aluminum surface.

5 35. A method for manufacturing a cleaning composition for cleaning an aluminum surface, the method comprising:

mixing:

- (i) acid component having a first  $pK_a$  of about 2.5 or less and being less oxidizing than nitric acid;
- 10 (ii) source of phosphoric acid component to provide phosphoric acid; and
- (iii) oxidant component.

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年8月14日(2002.8.14)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

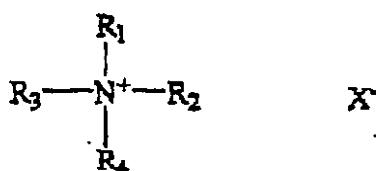
(a) (i) 第一pKaが約2.5又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分；

(ii) リン酸を提供するリン酸供給源成分；

(iii) 酸化剤成分；及び

(iv) 下記の式のカチオン性界面活性剤を含む浸透剤：

## 【化1】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のそれぞれは、独立して又は組合せて、6～24個の炭素原子を有する置換基を含み、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のうちの3つの任意のものが水素であることができ、Xは対イオンである)；  
の混合生成物を含有する、清浄化組成物。

## 【請求項2】

前記酸化剤成分対リン酸のモル比が約2：1～約1：2である、請求項1記載の清浄化組成物。

## 【請求項3】

前記酸化剤成分対酸成分のモル比が約1：3～約1：5である、請求項1記載の清浄化組成物。

## 【請求項4】

前記酸成分が、硫酸、リン酸、ポリリン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、イミジリン酸、チオシアノ酸及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項1記載の清浄化組成物。

## 【請求項5】

前記リン酸供給源成分が、リン酸、ポリリン酸、リンの酸化物及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項1記載の清浄化組成物。

## 【請求項6】

前記リン酸供給源成分が、四酸化リン、六酸化リン、十酸化リン及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含むリンの酸化物を含む、請求項1記載の清浄化組成物。

## 【請求項7】

前記リン酸供給源成分がリン酸を含む、請求項1記載の清浄化組成物。

## 【請求項8】

前記酸化剤が、過酸化化合物、オゾン、ハロゲン、ハロゲン酸化物、マンガン化合物、クロム化合物、セリウム化合物、バナジウム化合物、銅化合物、銀化合物、鉄化合物、チタン化合物及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項1記載の清浄化組成物。

## 【請求項9】

約 0.01 重量 % ~ 約 20 重量 % の浸透剤を含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。

【請求項 10】

前記浸透剤が、アルキル基が約 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有し、飽和及び / 又は不飽和であることができるアルキルイミダゾリン 4 級アンモニウム塩を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物。

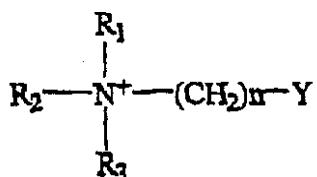
【請求項 11】

前記浸透剤が、アルキル基が約 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有し、エトキシリ化度が約 0 ~ 約 30 であり、プロポキシリ化度が約 0 ~ 約 30 であり、且つエトキシリ化度又はプロポキシリ化度の少なくとも 1 つが 1 以上である、アルキルエトキシリ化及び / 又はプロポキシリ化 4 級アンモニウム塩を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物。

【請求項 12】

前記浸透剤が、下記の式の両性界面活性剤を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物：

【化 2】



(  $R_1$  、  $R_2$  及び  $R_3$  は、独立して又は組合せて、6 ~ 24 個の炭素原子を有する置換基を含み、Y はアニオン置換基であり、n は 1 ~ 20 である)。

【請求項 13】

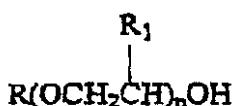
前記浸透剤が、下記の式のアニオン性界面活性剤を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物：  
 $R - Y$

( R は、飽和又は不飽和の、6 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキル又はアリール又はアラルキル置換基であることができ、Y はアニオン置換基である)。

【請求項 14】

前記浸透剤が、下記の式の非イオン性界面活性剤を含む、請求項 9 記載の清浄化組成物：

【化 3】



( R は 1 ~ 24 個の炭素原子を有する置換基であり、 $R_1$  は H 又は  $CH_3$  であり、n は 1 ~ 30 である)。

【請求項 15】

約 0.1 ~ 約 20 重量 % の、酸成分、リン酸及び酸化剤成分の組合せを含む使用溶液を含む、請求項 1 記載の清浄化組成物。

【請求項 16】

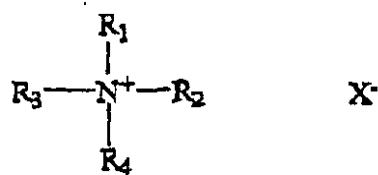
( i )  $pKa$  が約 2.5 又はそれ未満で酸化作用が硝酸より弱い酸成分；

( ii ) リン酸を提供するリン酸供給源成分；

( iii ) 酸化剤成分；及び

( iv ) 下記の式のカチオン性界面活性剤を含む浸透剤：

## 【化4】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のそれぞれは、独立して又は組合せて、6～24個の炭素原子を有する置換基を含み、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のうちの3つの任意のものが水素であることができ、Xは対イオンである)；

の混合生成物を含有する清浄化組成物を、アルミニウム表面に適用する工程；並びに、アルミニウム表面から前記清浄化組成物を洗い落とす工程；を含む、アルミニウム表面を清浄化する方法。

## 【請求項17】

前記酸化剤成分対リン酸のモル比が約2：1～約1：2である、請求項16記載の方法。

## 【請求項18】

前記酸化剤成分対酸成分のモル比が約1：3～約1：5である、請求項16記載の方法。

## 【請求項19】

前記酸成分が、硫酸、リン酸、ポリリン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、イミジリン酸、チオシアン酸及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項16記載の方法。

## 【請求項20】

前記リン酸供給源成分が、リン酸、ポリリン酸、リンの酸化物及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項16記載の方法。

## 【請求項21】

前記リン酸供給源成分が、四酸化リン、六酸化リン、十酸化リン及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含むリンの酸化物を含む、請求項16記載の方法。

## 【請求項22】

前記リン酸供給源成分がリン酸を含む、請求項16記載の方法。

## 【請求項23】

前記酸化剤が、過酸化化合物、オゾン、ハロゲン、ハロゲン酸化物、マンガン化合物、クロム化合物、セリウム化合物、バナジウム化合物、銅化合物、銀化合物、鉄化合物、チタン化合物及びそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項16記載の方法。

## 【請求項24】

前記組成物が、約0.01重量%～約20重量%の浸透剤をさらに含む、請求項16記載の方法。

## 【請求項25】

前記浸透剤が、アルキル基が約6～約24個の炭素原子を有し、飽和及び／又は不飽和であることができるアルキルイミダゾリン4級アンモニウム塩を含む、請求項24記載の方法。

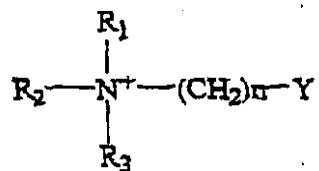
## 【請求項26】

前記浸透剤が、アルキル基が約6～約24個の炭素原子を有し、エトキシリ化度が約0～約30であり、プロポキシリ化度が約0～約30であり、且つエトキシリ化度又はプロポキシリ化度の少なくとも1つが1以上である、アルキルエトキシリ化及び／又はプロポキシリ化4級アンモニウム塩を含む、請求項24記載の方法。

## 【請求項27】

前記浸透剤が、下記の式の両性界面活性剤を含む、請求項24記載の方法：

## 【化5】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立して又は組合せて、6～24個の炭素原子を有する置換基を含み、Yはアニオン置換基であり、nは1～20である)。

## 【請求項28】

前記浸透剤が、下記の式のアニオン性界面活性剤を含む、請求項24記載の方法：

R-Y

(Rは6～24個の炭素原子を有する飽和又は不飽和のアルキル又はアリール又はアラルキル置換基であることができ、Yはアニオン置換基である)。

## 【請求項29】

前記浸透剤が、下記の式の非イオン性界面活性剤を含む、請求項24記載の方法：

## 【化6】



(Rは1～24個の炭素原子を有する置換基であり、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>であり、nは1～30である)。

## 【請求項30】

前記清浄化組成物が、約0.1～約20重量%の、酸成分、リン酸及び酸化剤成分の組合せを含む使用溶液を含む、請求項24記載の方法。

## 【請求項31】

前記清浄化組成物が、炭酸カルシウムとして計算して100ppmより大きい硬度を有する水を含む、請求項16記載の方法。

## 【請求項32】

前記清浄化組成物をアルミニウム表面に適用する工程が、泡状清浄化組成物をアルミニウム表面に噴霧することを含む、請求項16記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int'l Application No. PCT/US 01/23472
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C23G/12 C11D7/16 C11D7/26 C11D3/02 C11D3/39 C11D7/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23G 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 227 016 A (CARLSON LAWRENCE R ET AL) 13 July 1993 (1993-07-13)  claims 1,5,6	1-5,7,8, 17-21, 23,24, 33,35
X	US 3 692 583 A (MUCENIEKS PAUL R ET AL) 19 September 1972 (1972-09-19) column 1, line 35 - line 51; claims; examples	1,4,8, 17,20,33
A	US 5 932 020 A (MURPHY DONALD P) 3 August 1999 (1999-08-03)  claims	1-5,7,9, 15, 17-21, 23,25, 31,33
	---	-/-
<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 but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 11 January 2002		Date of mailing of the International search report 18/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5810 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gritteren, A

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In	onol Application No
PCT/US 01/23472	

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 336 425 A (AOKI TOMOYUKI ET AL) 9 August 1994 (1994-08-09) cited in the application claims -----	1,5,7,9, 15,17, 20,33
A	US 3 988 254 A (MORI TERUO) 26 October 1976 (1976-10-26) claims; example 4; table 1 -----	1-5,7,8, 17-21, 23,24,35

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 01/23472

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5227016	A	13-07-1993		AT 142284 T AU 3668893 A DE 69304516 D1 DE 69304516 T2 EP 0628092 A1 ES 2095638 T3 JP 7503998 T MX 9301012 A1 NZ 249688 A SG 52458 A1 WO 9317148 A1		15-09-1996 13-09-1993 10-10-1996 17-04-1997 14-12-1994 16-02-1997 27-04-1995 01-09-1993 26-09-1995 28-09-1998 02-09-1993
US 3692583	A	19-09-1972		BE 779737 A1 CH 577034 A5 DE 2207728 A1 ES 400229 A1 FR 2128342 A5 GB 1349423 A IT 947542 B JP 53006619 B NL 7202670 A NO 131206 B		23-08-1972 30-06-1976 19-10-1972 16-12-1974 20-10-1972 03-04-1974 30-05-1973 09-03-1978 05-09-1972 13-01-1975
US 5932020	A	03-08-1999		WO 9706229 A1		20-02-1997
US 5336425	A	09-08-1994		JP 4052289 A JP 7122152 B AT 128740 T AU 646268 B2 AU 8052491 A BR 9106557 A CA 2084302 A1 DE 69113626 D1 DE 69113626 T2 EP 0533803 A1 ES 2080322 T3 WO 9119830 A1		20-02-1992 25-12-1995 15-10-1995 17-02-1994 07-01-1992 01-06-1993 20-12-1991 09-11-1995 15-05-1996 31-03-1993 01-02-1996 26-12-1991
US 3988254	A	26-10-1976		JP 932670 C JP 50015739 A JP 53013172 B CA 1055822 A1 DE 2427601 A1		14-11-1978 19-02-1975 08-05-1978 05-06-1979 16-01-1975

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

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 1 1 D 7/18	C 1 1 D 7/18	
C 1 1 D 7/20	C 1 1 D 7/20	
C 1 1 D 7/34	C 1 1 D 7/34	
C 2 3 F 3/03	C 2 3 F 3/03	
C 2 3 G 1/12	C 2 3 G 1/12	

(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,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,S,D,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72) 発明者 スミス, キム アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55125, ウッドベリー, ラニア - アルコープ 8774

(72) 発明者 ヘイ, ロバート ディー. ピー.

アメリカ合衆国, ウィスコンシン 54022, バルドワイン, サーティース アベニュ 222  
4

(72) 発明者 ベス, マイケル イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55427, ゴールデン バリー, ウィネットカ ハイト ドライブ  
7450

(72) 発明者 ホイト, ジェリー ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55033, ハスティングス, インディアン リバー トレイル 1  
2171

F ターム(参考) 4H003 AB01 AC07 AC23 AD01 AE05 AE06 BA12 BA13 DA09 DA11  
EA02 EA03 EA04 EA20 EA25 EA31 EB07 FA28  
4K053 PA10 QA04 RA12 RA13 RA15 RA16 RA17 RA18 RA19 RA21  
RA25 RA28 RA31 RA32 RA46 RA51 RA54 RA64 RA65 RA66  
SA06 TA16 YA03 ZA10  
4K057 WA01 WA09 WA18 WB05 WE01 WE02 WE03 WE04 WE11 WE12  
WE21 WE25 WF06 WN05 WN10