

(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2005-504876
(P2005-504876A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int.Cl.⁷

C 11 D 1/835
B 08 B 3/08
C 11 D 1/62
C 11 D 1/68
C 11 D 1/72

F 1

C 11 D 1/835
B 08 B 3/08
C 11 D 1/62
C 11 D 1/68
C 11 D 1/72

テーマコード(参考)

3 B 2 O 1
4 H O O 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-534520 (P2003-534520)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成14年8月13日 (2002.8.13)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月5日 (2004.4.5)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/025606	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02003/031549	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成15年4月17日 (2003.4.17)		
(31) 優先権主張番号	09/974,388		
(32) 優先日	平成13年10月10日 (2001.10.10)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】洗浄組成物

(57) 【要約】

特定の非イオン性界面活性剤および第四級アミン塩を含有し、わずかに水溶性の極性有機化合物と組み合わせた際に意外な相乗効果を有し、汚れ除去に必要な浸漬時間の短縮によって示されるように、炭化水素含有汚れ除去の顕著な改善をもたらす、硬質表面から食品および工業グリースの双方、ヒールマークなどを除去するのに効率的な改善された洗浄組成物について記載する。

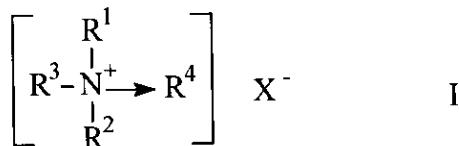
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 分枝または直鎖第一級アルコールエトキシレート、第二級アルコールエトキシレート、分枝デシル／トリデシルアルコールエトキシレート、分枝または直鎖アルキルフェノールエトキシレート、分枝または直鎖アルキルアミンエトキシレート、アルキルエーテルアミンエトキシレート、分枝または直鎖アルコールアルコキシレート、アルキルグリコシド、およびそれらの混合物からなる群より選択される非イオン性界面活性剤、
 b) 一般式(I)、

【化 1】

10



(式中、R¹およびR²は同一または異なり、アルキルおよび置換アルキル基からなる群より選択され、R³は約10～20個の炭素原子を有する直鎖アルキル、分枝鎖アルキル、直鎖ヘテロアルキル、および分枝鎖ヘテロアルキルからなる群より選択され、R⁴は、1～約5個の炭素原子を有するアルキル基からなる群より選択され(好ましくはメチル)、Xはハロゲン原子、好ましくは原子塩素である。)を有する第四級アミン塩界面活性剤、
 c) わずかに水溶性の極性有機化合物、および

20

d) 水

を含む、炭化水素含有汚れを除去するための組成物。

【請求項 2】

わずかに水溶性の極性有機化合物が約0.01重量%～約1.0重量%の水への溶解度を有する、請求項1に記載の組成物。

30

【請求項 3】

わずかに水溶性の極性有機化合物が約0.01重量%～約0.2重量%の水への溶解度を有する、請求項2に記載の組成物。

30

【請求項 4】

わずかに水溶性の極性有機化合物が炭化水素またはハロゲン化炭素でなく、酸素、窒素、イオウ、リン含有官能基の1つ以上のヘテロ原子を含有し、約7～約16個の炭素原子を含有するアルキル基を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

わずかに水溶性の極性有機化合物が、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、グリコールエーテル、酸、アミン、エステル、N-アルキルピロリドン、およびそれらの相溶性混合物の群より選択される部分を含有する、請求項4に記載の組成物。

40

【請求項 6】

非イオン性界面活性剤が約7～約16のHLB値を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 7】

非イオン性界面活性剤と第四級アミン塩界面活性剤との重量比が約1：4～約4：1の範囲である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 8】

非イオン性界面活性剤と第四級アミン塩界面活性剤との重量比が約1：2～約2：1の範囲である、請求項7に記載の組成物。

【請求項 9】

非イオン性界面活性剤と第四級アミン塩界面活性剤との重量比が約1：1である、請求項8に記載の組成物。

50

【請求項 10】

活性のわずかに水溶性の極性有機化合物と活性の界面活性剤（非イオン性界面活性剤および第四級アミン塩）との重量比が約0.1：1～約1：1の範囲である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 11】

pH調整剤、着色剤、芳香剤、保存料、抗微生物剤、起泡剤、消泡剤、皮膜形成剤、増粘剤、およびそれらの混合物の群より選択される添加剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 12】

- a) 有効量の請求項1に記載の組成物を汚れた表面に塗布するステップと、
b) 組成物を表面に塗布した後に、研磨物品による機械的操作を表面で実施するステップと、
を含む、炭化水素含有汚れを汚れたものから除去する方法。

【請求項 13】

機械的操作を実施するステップの後に、表面から組成物を除去するステップをさらに含む、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、硬質表面から炭化水素含有汚れを除去するために調合された洗浄組成物に関する。 20

【背景技術】**【0002】**

化学洗浄剤は、工業洗浄市場のかなりの部分を占める。化学洗浄剤は典型的に水性であり、種々の汚れを可溶化する有機溶剤、湿潤剤の役割をする界面活性剤、およびマグネシウムやカルシウムなどの水中に存在するイオンをキレート化する役割をするビルダーを含む。これらの成分のタイプおよび比率は、洗浄する汚れのタイプおよび所望の性能次第で相当に変動できる。全構成要素が水溶性であることも一般的である。

【0003】

しかし場合によっては、特に溶剤成分では、水溶性はごくわずかであることができる。これらの場合、一般に「カップリング剤」または「ヒドロトロープ」と称される構成要素を使用して、洗浄組成物中で有機溶剤の見かけ上の水溶性を増大させる。必要なカップリング剤の量は、カップリング剤のタイプ、有機溶剤、および混合物のその他の構成要素に左右される。洗浄組成物のコストを低下させる傾向があることから、溶剤を完全に可溶化するのに必要な最小量のカップリング剤を使用することが典型的に好ましい。 30

【0004】

表面から炭化水素含有汚れを除去することが、極度に困難であり得るのは周知である。これらの炭化水素含有汚れとしては、モーター油およびリチウムグリースなどの工業タイプグリース、およびラードおよび植物油などの食品グリース、並びに広範なその他の油性、油脂性材料を挙げることができる。硬質表面から効果的に油脂性残留物を除去する洗浄組成物を配合する目標は、工業市場に途方もない一連の洗浄組成物をもたらした。概して使用者は、洗浄される表面に残留化学薬品が残るのを避けるため、可能な限り最小量の洗浄組成物を使用して早い洗浄を達成することを望む。 40

【0005】

改善された洗浄組成物を作る試みがなされている。それらは実質的に硬質表面にストリーキング（縞）を残さず、アミンオキシドおよび第四級アミン塩の界面活性剤と、わずかに極性の有機化合物とを含有する、改善された洗浄を提供する組成物を含む。これらの洗浄溶液は、食品汚れ、グリースなどに対して効果的である。

【0006】

食品グリースなどの疎水性の汚れを除去できる別の種類の洗浄組成物は、非イオン性界面 50

活性剤、および非常にわずかに水溶性の有機溶剤を含有するものである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

多くの市販される洗浄組成物は食品グリースの洗浄にかなり効果的であり、その他のもの、特に溶剤ベースの洗浄組成物は工業グリースを除去するのにかなり効果的であるが、食品および工業グリースの双方を除去するのに効果的な洗浄組成物の開発は、特に困難であった。使用者は、洗浄組成物に改善されたグリース除去特性、特に汚れを迅速に浸透および乳化できるものを常に希望している。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に従って、食品および工業グリースの双方、ヒールマークなどを硬質表面から除去するのに効率的な、改善された洗浄組成物について記載する。さらに組成物は、食品汚れ、グリースなどをカーペットなどの繊維基材、家具、および類似基材から除去するなどの他の用途を有しても良い。特定の非イオン性界面活性剤および第四級アミン塩は、わずかに水溶性の極性有機化合物と組み合わせた際に意外な相乗効果を有して、汚れ除去に要する浸漬時間の短縮によって示されるように、炭化水素含有汚れ除去の顕著な改善をもたらすことが発見されている。

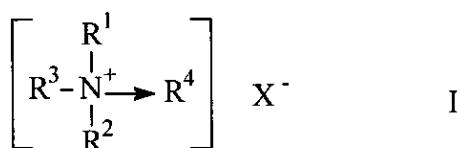
【0009】

簡単に言えば、本発明の一態様では、

a) 分枝または直鎖第一級アルコールエトキシレート、第二級アルコールエトキシレート、分枝デシルノトリデシルアルコールエトキシレート、分枝または直鎖アルキルフェノールエトキシレート、分枝または直鎖アルキルアミンエトキシレート、アルキルエーテルアミンエトキシレート、分枝または直鎖アルコールアルコキシレート、アルキルグリコシド、およびそれらの混合物からなる群より選択される非イオン性界面活性剤からなる群より選択される非イオン性界面活性剤、

b) 一般式(I)、

【化1】



(式中、R¹およびR²は同一または異なり、アルキルおよび置換アルキル基からなる群より選択され、R³は約10～20個の炭素原子を有する直鎖アルキル、分枝鎖アルキル、直鎖ヘテロアルキル、および分枝鎖ヘテロアルキルからなる群より選択され、R⁴は、1～約5個の炭素原子を有するアルキル基からなる群より選択され(好ましくはメチル)、Xはハロゲン原子、好ましくは原子塩素である。)を有する第四級アミン塩、

c) わずかに水溶性の極性有機化合物、および

d) 水

を含む、炭化水素含有汚れを除去する水性洗浄剤として有用な組成物が提供される。

【0010】

発明の別の実施態様は、上述のように有効量の組成物を汚れた表面に塗布するステップと、組成物を表面に塗布した後に、研磨物品による機械的操作を表面で実施するステップと、を含む、汚れた表面から炭化水素含有汚れを除去する方法である。また方法は、表面から組成物を除去する任意のステップを含んでも良い。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【0011】

本発明に従った炭化水素含有汚れを除去する組成物は、非イオン性界面活性剤、第四級アミン塩、非常にわずかに水溶性の極性有機化合物、および水を含む。組成物はまた、任意であるが従来の添加剤を含有しても良い。

【0012】

非イオン性界面活性剤

非イオン性界面活性剤は、発明の組成物内の水の表面張力を低下させる機能を果たす。本発明で有用な非イオン性界面活性剤の例は、分子内にポリオキシエチレンおよび/またはポリオキシプロピレン鎖、すなわち繰り返す(-O-CH₂-CH₂-)基から構成される鎖、または繰り返す(-O-CH₂-CH-CH₃)基から構成される鎖、またはそれらの組み合わせを有する化合物を生成する、アルキルフェノール、アルキルアミン、または脂肪族アルコールと、十分なエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組み合わせとの縮合によって形成される非イオン性界面活性剤である。好ましくは非イオン性界面活性剤は、分枝または直鎖第一級アルコールエトキシレート、第二級アルコールエトキシレート、分枝デシル/トリデシルアルコールエトキシレート、分枝または直鎖アルキルフェノールエトキシレート、分枝または直鎖アルキルアミンエトキシレート、アルキルエーテルアミンエトキシレート、直鎖アルコールアルコキシレート、およびそれらの混合物からなる群より選択される。本発明で有用な非イオン性界面活性剤のその他の例としては、アルキルグルコシドが挙げられる。

10

20

30

40

【0013】

非イオン性界面活性剤は、好ましくは約7～約16のHLB値を有する。本明細書で用いる際に「HLB」とは、界面活性剤の乳化挙動、並びに分子の親水性および親油性部分間の関係を指す。

【0014】

好ましい非イオン性界面活性剤は市販され、それらの洗浄性、表面活性、湿潤性、および乳化特性のために使用される。発明で使用される特に好ましい1つの非イオン性界面活性剤は、十分なエチレンオキシド単位を含有して、組成物中、または実際に使用されるそのあらゆる希釈物中での非イオン性界面活性剤の溶解性を確実にする。別の好ましい非イオン性界面活性剤群は、非イオン性界面活性剤1モルあたり約5モル～約40モルのエチレンオキシド、そしてより好ましくは非イオン性界面活性剤1モルあたり約5モル～約15モルのエチレンオキシドを含む。さらに適した非イオン性界面活性剤としては、ウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ(Tomah Products, Inc., Milton, WI)から商品名「トマダイン(TOMADYNE)101LF」の下に市販されるような直鎖アルコールエトキシレートと、ニュージャージー州マウントオリーブのBASF(BASF, Mount Olive, NJ)から入手できる「イコノール(ICONOL)TDA6」(1モルのエトキシル化トリデシルアルコールあたり6モルのエチレンオキシドを有する)、および「イコノール(ICONOL)TDA9」(1モルのエトキシル化トリデシルアルコールあたり9モルのエチレンオキシドを有する)などのエトキシル化トリデシルアルコールと、オハイオ州ダブリンのシェレックス・ケミカル(Sherex Chemical Co., Dublin, OH)から市販される「ヴァロニック(VARONIC)K-205」(1モルのココアミンエトキシレートあたり5モルのエチレンオキシドを有するココアミンエトキシレート)と、ミシガン州ミッドランドのダウ(Dow, Midland, MI)から市販される「トリトン(トリトン(TRITON))DF-12」(変性ポリエトキシ化アルコール)と、ペンシルベニア州アンプラーのコグニス・コーポレーション(Cognis Corporation, Ambler, PA)から入手される「グルコポン(GLUCPON)425」(脂肪アルコールC₈～C₁₆ポリグリコシド)などのアルキルグルコシドとが挙げられる。

50

【0015】

非イオン性界面活性剤の重量%は、すぐ使用できる調合物中で典型的に約0.1～約1.0重量%の範囲であり、約1.0重量%を超える界面活性剤量は不経済であり、典型的に

50

より有利な濡れ特性を提供しない。非イオン性界面活性剤の量が約0.1重量%未満であると、炭化水素含有汚れに覆われた表面の不十分な濡れに気付くかも知れないが、これは必ずしも発明の範囲外とは見なされない。

【0016】

非イオン性界面活性剤の濃度が、非混合非イオン性界面活性剤の典型的な重量範囲内であるという条件で、非イオン性およびカチオン性界面活性剤の配合物が本発明で使用できないかも考察された。このような界面活性剤配合物の例としては、どちらもウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ(Tomah Products, Inc., Milton, WI)から市販されるトマダイン(TOMADYNE)100およびトマダイン(TOMADYNE)102が挙げられる。

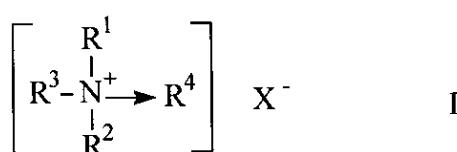
10

【0017】

第四級アミン塩界面活性剤

第四級アミン塩は、高分子量脂肪族第三級アミンと塩化メチルなどのアルキル化剤との反応をベースとする。それらは概してエトキシリ化アミンなどのその他のアミンベースの界面活性剤よりもカチオン性でpH変化に対してより安定している。非イオン性界面活性剤との相乗洗浄効果を有し、発明の洗浄組成物中で界面活性剤として有用である第四級アミン塩は、一般式(I)、

【化2】



20

(式中、R¹およびR²は同一または異なり、アルキルおよび置換アルキル基からなる群より選択され、R³は約10～20個の炭素原子を有する直鎖アルキル、分枝鎖アルキル、直鎖ヘテロアルキル、および分枝鎖ヘテロアルキルからなる群より選択され、R⁴は1～約5個の炭素原子を有するアルキル基からなる群より選択され(好ましくはメチル)、Xはハロゲン原子、好ましくは原子塩素である。)を有するものである。

30

【0018】

発明の組成物のその他の成分と容易に組み合わせられて、単相組成物を形成する第四級アミン塩が好ましい。このような第四級アミン塩の例は、どちらもウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ(Tomah Products, Inc., Milton, WI)から入手できる「Q-17-5」(イソトリデシルオキシプロピルポリ(5)オキシエチレンメチル塩化アンモニウム)、および「Q-S-80」(モノ大豆第四級塩化アンモニウム)である。

【0019】

本発明に従った組成物中で、非イオン性界面活性剤と第四級アミン塩との重量比は典型的に約1:4～約4:1、好ましくは約1:2～約2:1の範囲、そしてより好ましくは約1:1である。

40

【0020】

わずかに水溶性の極性有機化合物

発明の組成物中であらゆる数のわずかに水溶性の極性有機化合物を使用して、組成物の早い乾燥特性を促進し、炭化水素含有汚れを可溶化しても良い。

【0021】

本明細書で用いる際に「わずかに水溶性」という用語は、極性有機化合物が約20で約0.01重量%～約1.0重量%、より好ましくは約0.01重量%～約0.2重量%の範囲の水溶性を有することを意味する。好ましくはわずかに水溶性の極性有機化合物は炭

50

化水素またはハロゲン化炭素でなく、酸素、窒素、イオウ、リン含有官能基の1つ以上のヘテロ原子を含有し、約7～約16個の炭素原子を含有するアルキル基を含有する。より好ましくはわずかに水溶性の極性有機化合物は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、グリコールエーテル、酸、アミン、エステル、ピロリドン、およびそれらの相溶性混合物の群より選択される部分を含有する。

【0022】

これらのわずかに水溶性の極性有機化合物は、市販される。1つの好ましい種類の規定の溶解性範囲内のわずかに水溶性の極性有機化合物は、約6～約12個の炭素原子を有するエチレングリコールエーテルである。この概要に当てはまるグリコールエーテルの例としては、テネシー州キングズポートのイーストマン・ケミカル(Eastman Chemical, Kingsport, TN)から市販されるエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテル「エクタソルブ(EKTASOLVE)EEH」(水溶性約0.2重量%)が挙げられる。本発明で有用な別の種類のわずかに水溶性の極性有機化合物としては、イソオクチルアルコール(水溶性約0.06重量%)などの約6～約12個の炭素原子を有する直鎖状および分枝鎖アルキルアルコールが挙げられる。イソオクチルアルコールは、テキサス州ヒューストンのエクソン(Exxon, Houston, TX)から「エグザール(EXXAL)8」の商品名の下に市販される。

【0023】

本発明で有用なさらに別の種類のわずかに水溶性の極性有機化合物は、前述の好ましい範囲内に水溶性を有するN-アルキルピロリドンである。1つの有用な例は、ニュージャージー州ウェインのインターナショナル・スペシャリティ・プロダクツ(International Specialty Products, Wayne, NJ)から商品名「サーファドン(SURFADONE)LP-100」の下に入手できるN-オクチルピロリドン(水溶解度約0.124重量%)である。

【0024】

別の有用なわずかに水溶性の極性有機化合物としては、どちらもウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI)から市販される約0.1重量%の水への溶解度を有する1-オクタノール、および約0.05重量%の水への溶解度を有するジ-イソブチルケトンが挙げられる。

【0025】

相互にそして他の成分と相溶性であるという条件で、ここで述べたわずかに水溶性の極性有機化合物のいずれかの混合物も使用できる。

【0026】

本発明に従った組成物中では、活性のわずかに水溶性の極性有機化合物と活性の界面活性剤(非イオン性界面活性剤+第四級アミン塩)との重量比は、典型的に約0.1:1～約1:1の範囲である。

【0027】

任意の添加剤

発明の組成物は、その他の任意であるが従来の添加剤を含んでも良い。例えば発明に従った組成物は、審美的外見を提供する着色剤、より許容可能な臭いを提供する芳香剤、溶液中の細菌増殖を防止する保存料、微生物、カビ、ウドンコカビなどを根絶する適切な抗菌剤または静菌剤を含有しても良い。その他の界面活性剤、キレート剤、抗酸化剤、起泡剤または消泡剤、皮膜形成剤などを含めても良い。

【0028】

本発明の組成物は、好ましくは組成物を塩基性、すなわち7.0を超えるpHにするpH(すなわち水素イオン濃度の負の対数)を有して、組成物をグリースを可溶化するのにより効果的にする。1つの好ましい種類のpH調整剤は、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(ミシガン州ミッドランドのダウ(Dow, Midland, MI)から入手できるAMP95)、モノエタノールアミンなどの低分子量アルカノールアミン化合物で

10

20

30

40

50

ある。

【0029】

さらに相溶性の増粘剤を含めて、発明の組成物を例えば幅木などの垂直表面に塗布して、それから流れないような粘度にすることも有利かもしれない。このような流れが起きると、洗浄する表面に対する組成物の在留時間が短くなる。あるいは、組成物は望ましくない領域に流れるかも知れない。

【0030】

発明の組成物の使用方法

発明の組成物は、もちろん濃縮物として、あるいは希釈されたまたは「すぐ使用できる」形態で販売および使用できる。「すぐ使用できる」形態である場合、組成物は好ましくは濃縮物と同一比率の活性物質を有する。濃縮物の実際の効果的希釈度は、意図される洗浄する表面、汚れのタイプ、汚れの程度などに左右される。

【0031】

発明の組成物は、必要に応じて汚れた表面にスプレーしても、あるいは濃縮物または「すぐ使用できる」形態で単にその上に注いでも良い。スプレーは、従来の機械的スプレー装置（従来のトリガースプレー装置の使用など）によって、あるいは低沸点のアルカン、または混合イソブタンおよびプロパンなどのそれらの混合物などの十分な量の適切なエアロゾル噴射剤が入ったエアロゾル・ディスペンサー容器を使用して、達成できる。発明の組成物の塗布後に汚れた表面に機械的操作を実施することは、炭化水素含有汚れを除去するのに所望され、または必要であるかもしれない。機械的操作の実施には、拭い操作、研磨、スクラビング、ブラッシングなどが含まれても良い。しかし下にある表面が柔軟および/または装飾的である場合、研磨またはスクラビングは望ましくないかも知れない。

【0032】

使用しても良い研磨物品としては、例えば多孔性スポンジ材料、または不織布または織布製品が挙げられる。1つの好ましい不織布材料は、ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチャーリング・カンパニー(3M)(Minnesota Mining and Manufacturing Company(3M), St. Paul, MN)からの「スコッチブライ特許第2,958,593号明細書で述べられている。表面での機械的操作実施後、組成物は好ましくは除去される。これは例えば表面から組成物を洗い落とすことをはじめとする、概して既知である多様な技術によって達成でき、あるいは組成物を吸収性材料で単に拭い取っても良い。

【0033】

本発明の目的、特徴、および利点を以下の実施例によってさらに例証するが、これらの実施例で述べられる特定の材料およびそれらの量、並びにその他の条件と詳細は、本発明を不当に制限しないものと理解される。特に断りのない限り、または明白である場合を除き、あらゆる材料は市販され、あるいは当業者に既知である。特に断りのない限り、実施例および明細のあらゆる部および百分率は、重量を基準とする(100%の活性材料を基準とする)。

【0034】

試験方法

石油グリース除去試験

25gの20ウェイト(2W)オイル、コノコ・オイル(Conoco Oil Company)からの「STA-グリース」の商品名で知られる25gの工業リチウムグリース、75gヘプタン、75gの塩化メチレン、および0.2gの油溶性染料からなる標準石油グリースを(試験の少なくとも2~7日前に)調製した。ビーカーの上に時計皿をのせたまま、攪拌棒が装着されヒーター/電磁攪拌機上にのせられたビーカー内で、これらの成分を混合してグリースを約30℃に加熱した。組成物が約30℃に達したら、ビーカーをヒーター/電磁攪拌機から取り去って、ガラス棒で攪拌を継続しながら室温に冷却さ

10

20

30

40

50

せた。次に 25 mm × 75 mm のスライドガラスを石油グリース中に数秒間浸して、グリースがスライド（各面 25 mm × 30 mm）の両面を覆うように迅速に引き上げた。次に石油グリースで被覆されたスライドを室温（約 20 ℃）に 24 時間吊して乾燥した。

【0035】

石油グリース除去試験では、140 ml の試験組成物を、電磁搅拌棒を装着した 150 ml のガラスピーカーに入れた。次にビーカーを電磁搅拌機にのせ、ストロボを使用して回転速度を調節して棒が 2000 rpm で回転するまで出力を調節した。次に被覆された部分をビーカーの底に向けて、別の端を適当なサポートに付着させて、スライドガラスが試験組成物以外に接触せず、搅拌棒がスライドガラスまたはビーカーの側壁に当たらないように、洗浄する被覆されたスライドガラスを試験組成物中に垂直に吊した。各スライドおよび試験組成物について、経時的に石油グリース除去の割合を視覚的に測定した。スライドは再使用しなかった。これは絶対スケールでなく、比較として実施しなくてはならない相対的試験であった。

【0036】

食品グリース除去試験

食品グリース除去試験では、十分な塩化メチレン（60 g）に溶解し、溶液を形成させた等量の大豆油（10 g）およびラード（10 g）からなる、標準食品グリース溶液を調製した。溶液に少量のオイルブルー顔料（0.1 g）を添加した。次に 25 mm × 75 mm のスライドガラスを食品グリース中に数秒間浸して、グリースがスライド（各面 25 mm × 30 mm）の両面を覆うように迅速に引き上げた。次に食品グリースで被覆されたスライドを室温（約 20 ℃）に 24 時間吊して乾燥または「硬化」させた。（試験をより困難にするためにスライドを 1 週間まで老化させても良いが、あらゆる比較は完全に同じく老化させた同一バッチのスライドで実施しなくてはならない。）

【0037】

食品グリース除去試験では、電磁搅拌棒（2.5 cm 長さ）を装着した 150 ml ガラスピーカーに 140 ml の試験組成物を入れた。次にビーカーを電磁搅拌機にのせた。次に被覆された部分をビーカーの底に向けて、別の端を適当なサポートに付着させて、スライドガラスが試験組成物以外に接触せず、搅拌棒がスライドガラスまたはビーカーの側壁に当たらないように、洗浄する被覆されたスライドガラスを試験組成物中に垂直に吊した。電磁搅拌機を直ちに作動させて搅拌速度をストロボで 2000 rpm に調節し、その後スライドの各面について、経時的に食品グリースの除去割合を視覚的に測定した。スライドは再使用しなかった。

【0038】

石油グリースおよび食品グリース除去試験法の再現性は、約 + / - 5 % であった。

【0039】

用語集

「トマダイン（TOMADYNE）101 LF」は、ウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ（Tomah Products, Inc., Milton, WI）から入手できる直鎖アルコールエトキシレートである。

「トマダイン（TOMADYNE）100」および「トマダイン（TOMADYNE）102」は、ウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ（Tomah Products, Inc., Milton, WI）から入手できる直鎖アルコールエトキシレートおよびカチオン性界面活性剤配合物である。

「イコノール（ICONOL）TDA6」は、ニュージャージー州マウントオリーブの BASF（BASF, Mount Olive, NJ）から入手できるエトキシル化トリデシルアルコール（1 モルのエトキシル化トリデシルアルコールあたり 6 モルのエチレンオキシドを有する）である。

「ヴァロニック（VARONIC）K-205」は、オハイオ州ダブリンのシェレックス・ケミカル（Sherex Chemical Co., Dublin, OH）から入手できるココアミンエトキシレート（1 モルのココアミンエトキシレートあたり 5 モルのエチ

10

20

30

40

50

レンオキシドを有する)である。

「TRITON (TRITON) DF - 12」は、ミシガン州ミッドランドのダウ (Dow, Midland, MI) から入手できる変性ポリエトキシル化アルコールである。

「GLUCPON 425」は、ペンシルベニア州アンブラーのコグニス・コーポレーション (Cognis Corporation, Ambler, PA) から入手できるアルキルグルコシド(脂肪アルコールC₈~C₁₆ポリグリコシド)である。

「Q - 17 - 5」は、ウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ (Tomah Products, Inc., Milton, WI) から入手できるイソトリデシルオキシプロピルポリ(5)オキシエチレンメチル塩化アンモニウム(75%)である。

「Q - S - 80」は、ウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ (Tomah Products, Inc., Milton, WI) から入手できるモノ大豆第四級塩化アンモニウム(80%)である。10

「Q - S - T - 50」は、ウィスコンシン州ミルトンのトマ・プロダクツ (Tomah Products, Inc., Milton, WI) から入手できるトリメチルステアリル第四級塩化アンモニウム(50%)である。

「エクタソルブ (EKTA SOLVE) EEH」は、テネシー州キングズポートのイーストマン・ケミカル (Eastman Chemical, Kingsport, TN) から入手できるエチレングリコール2-エチルヘキシリエーテルである。

「エグザール (EXXAL) 8」は、テキサス州ヒューストンのエクソン (Exxon, Houston, TX) から入手できるイソオクチルアルコールである。20

「AMP 95」は、ミシガン州ミッドランドのダウ (Dow, Midland, MI) から入手できる2-アミノ-2-メチルプロパノールである。

「Dequest 2010」は、ミズーリ州セントルイスのモンサント (Monsanto Company, St Louis, MO) から入手できる1-ヒドロキシエチリデン-1-1-ジホスホン酸である。20

【実施例】

【0040】

実施例1および比較例A~E

「すぐ使用できる」調合物としての実施例1および比較例A~Fの組成は、表1に示した。実施例1には、非イオン性界面活性剤、第四級アミン塩界面活性剤、およびわずかに水溶性の極性有機化合物を含めて調合した。比較例Aには非イオン性界面活性剤「トマダイン (TOMADYNE) 101LF」のみを含めて調合した。比較例Bには第四級アミン塩界面活性剤「Q - 17 - 5」のみを含めて調合した。比較例Cにはわずかに水溶性の極性有機化合物「EEH」のみを含めて調合した。比較例Dには「トマダイン (TOMADYNE) 101LF」および「EEH」のみを含めて調合した。比較例Eには「Q - 17 - 5」および「EEH」のみを含めて調合した。比較例Fには「トマダイン (TOMADYNE) 101LF」および「Q - 17 - 5」のみを含めて調合した。これらの組成物で上述のように石油グリースおよび食品グリース除去試験を実施した。これらの結果を表2に示す。表2のデータは、実施例1でほぼ100%のグリース除去の達成に要する浸漬時間の短縮で証明されるように、非イオン性界面活性剤、第四級アミン塩界面活性剤、そしてわずかに水溶性の極性有機化合物に相乗効果があるようであることを実証した。3040

【0041】

【表1】

表1

実施例番号	1	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D	比較例E	比較例F
界面活性剤							
トマダイン (TOMADYNE) 101LF	0.13	0.26	--	--	0.26	--	0.13
Q-17-5	0.13	--	0.26	--	--	0.26	0.13
わずかに水溶性の極性 有機化合物							
EEH	0.07	--	--	0.07	0.07	0.07	--
添加剤							
AMP95	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
デクエスト (Dequest) 2010	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
脱イオン水	残り						

10

20

30

【0042】

【表2】

表2

グリース除去率 (%)

実施例番号	1	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D	比較例E	比較例F
石油グリース除去							
5分間	50	0	2	0	0	2	5
10分間	99	2	5	0	2	5	40
15分間	-	2	5	0	2	35	85
食品グリース除去							
5分間	95	5	10	0	100	100	-

【0043】

実施例2および3

実施例2および3は、わずかに水溶性の極性化合物として「EEH」の代わりにN-オクチルピロリドンおよび「エグザール(EXXAL)8」をそれぞれ使用したこと以外は、実施例1と同一であった。これらの組成物で上述のように石油グリースおよび食品グリース除去試験を実施した。これらの結果を表3に示す。

40

【0044】

【表3】

表3

グリース除去率(%)

実施例番号	2	3
石油グリース除去		
5分間	45	45
10分間	92	90
15分間	--	--
食品グリース除去		
5分間	100	100

10

【0045】

実施例4および比較例G～I

実施例4は使用した非イオン性界面活性剤が「トリトン(TRITON) DF - 12」であったこと以外は、実施例1と同一であった。比較例Aに類似した比較例Gには、「トリトン(TRITON) DF - 12」のみを含めて調合した。比較例Dに類似した比較例Hには、「トリトン(TRITON) DF - 12」および「EEH」のみを含めて調合した。比較例Fに類似した比較例Iには、「トリトン(TRITON) DF - 12」および「Q-S-T-50」のみを含めて調合した。これらの組成物で上述のように石油グリースおよび食品グリース除去試験を実施した。これらの結果を表4に示す。

20

【0046】

【表4】

表4

グリース除去率(%)

実施例番号	4	比較例G	比較例H	比較例I
石油グリース除去				
5分間	50	0	0	0
10分間	95	0	0	5
15分間	--	0	0	10
食品グリース除去				
5分間	100	--	99	--

30

【0047】

実施例5および比較例J～N

実施例5は、使用した非イオン性界面活性剤「イコノール(ICONOL) TDA-6」で、使用した第四級アミン塩界面活性剤が「Q-S-80」であったこと以外は、実施例1と同一であった。比較例Aに類似した比較例Jには、「イコノール(ICONOL) TDA-6」のみを含めて調合した。比較例Bに類似した比較例Kには、「Q-S-80」のみを含めて調合した。比較例Dに類似した比較例Lには、「イコノール(ICONOL) TDA-6」および「EEH」のみを含めて調合した。比較例Eに類似した比較例Mには、「Q-17-5」および「EEH」のみを含めて調合した。比較例Fに類似した比較例Nには、「イコノール(ICONOL) TDA-6」および「Q-17-5」のみを含めて調合した。これらの組成物で上述のように石油グリースおよび食品グリース除去試験を実施した。これらの結果を表5に示す。

40

【0048】

50

【表5】

表5
グリース除去率 (%)

実施例番号	5	比較例J	比較例K	比較例L	比較例M	比較例N
石油グリース除去						
5分間	75	3	0	4	0	0
10分間	100	5	2	33	0	0
15分間	--	20	4	50	0	0
食品グリース除去						
5分間	100	--	--	100	90	--

10

【0049】

実施例6および比較例O～Q

実施例6は、使用した非イオン性界面活性剤が「ヴァロニック(VARONIC)K-205」であったこと以外は、実施例1と同一であった。比較例Aに類似した比較例Oには、「ヴァロニック(VARONIC)K-205」のみを含めて調合した。比較例Dに類似した比較例Pには、「ヴァロニック(VARONIC)K-205」と「EEH」のみを含めて調合した。比較例Fに類似した比較例Qには、「ヴァロニック(VARONIC)K-205」と「Q-17-5」のみを含めて調合した。これらの組成物で上述のように石油グリースおよび食品グリース除去試験を実施した。これらの結果を表6に示す。

20

【0050】

【表6】

表6
グリース除去率 (%)

30

実施例番号	6	比較例O	比較例P	比較例Q
石油グリース除去				
5分間	40	0	0	2
10分間	75	2	3	10
15分間	90	5	5	40
食品グリース除去				
5分間	90	10	80	--

40

【0051】

実施例7～8および比較例R～V

実施例7は、使用した非イオン性界面活性剤が「グルコポン(GLUCOPON)425」であったこと以外は実施例1と同一であった。実施例8は、使用した第四級アミン塩界面活性剤が「Q-S-T-50」であったこと以外は実施例7と同一であった。比較例Aに類似した比較例Rには、「グルコポン(GLUCOPON)425」のみを含めて調合した。比較例Bに類似した比較例Sでは、「Q-S-T-50」のみを含めて調合した。比較例Dに類似した比較例Tでは、「グルコポン(GLUCOPON)425」と「EEH」のみを含めて調合した。比較例Eに類似した比較例Uでは、「Q-S-T-50」と「EEH」のみを含めて調合した。比較例Fに類似した比較例Vでは、「グルコ

50

ポン (G L U C O P O N) 4 2 5 」および「 Q - S - T - 5 0 」および「 E E H 」のみを含めて調合した。これらの組成物で上述のように石油グリースおよび食品グリース除去試験を実施した。これらの結果を表 7 に示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 7 】

表 7
グリース除去率 (%)

実施例番号	7	8	比較例R	比較例S	比較例T	比較例U	比較例V
石油グリース除去							
5分間	40	45	0	0	0	0	0
10分間	80	85	0	0	10	0	6
15分間	99	99	0	0	20	0	12
食品グリース除去							
5分間	100	95	5	--	85	90	--

【 0 0 5 3 】

本発明の範囲と原理を逸脱することなく本発明の種々の修正と変更ができるることは当業者には明らかであり、本発明は、上述の例証を意図する実施態様によって不当に制限されないものと理解される。

【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
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/031549 A1(51) International Patent Classification⁵: C11D 1/835

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TU, TM); European patent (AL, BI, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, IS, IT, IR, GR, HU, IE, IL, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) International Application Number: PCT/US02/25606

(22) International Filing Date: 13 August 2002 (13.08.2002)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:
(09/974,388 10 October 2001 (10.10.2001) US)

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventor: LIU, Augustine; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: PETERS, Carolyn, V. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CII, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DL, DK (utility model), DK, DM, DZ, IC, IE (utility model), IS, IT, LU (utility model), IL, GB, GD, GH, 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, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW (ARIPO patent (GH, GM, KH, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW)); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TU, TM); European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(i)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PT, PL, PI, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW (ARIPO patent (GH, GM, KH, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW)); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TU, TM); European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations

Published:

- with international search report

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

WO 03/031549

A1

(54) Title: CLEANING COMPOSITION

(57) Abstract: Improved cleaning compositions are described that are efficient in removing both food and industrial grease, heel marks, and the like from hard surfaces, wherein improved cleaning compositions contain certain nonionic surfactants and quaternary amine salts, when combined with a slightly water-soluble polar organic compound that have a surprising synergistic effect resulting in a marked improvement in the removal of hydrocarbon-containing soils as shown by decreased soaking times required for soil removal.

WO 03/031549

PCT/US02/25606

CLEANING COMPOSITION**Field of the Invention**

The present invention relates to a cleaning composition formulated to remove
5 hydrocarbon-containing soils from hard surfaces.

Background of the Invention

Chemical cleaners are a significant portion of the industrial cleaning market. A
chemical cleaner is typically aqueous and comprises an organic solvent to solubilize
10 various soils, a surfactant, which serves as a wetting agent, and a builder, which serves to
chelate ions present in water, such as magnesium and calcium. The types and ratios of
these ingredients can vary considerably depending on the types of soils to be cleaned and
the performance desired. It is common that all components are water-soluble.

In some instances, however, particularly with the solvent ingredient, the water
15 solubility can be negligible. In these cases, components commonly called "couplers" or
"hydrotropes" are used to increase the apparent water solubility of the organic solvent in
the cleaning composition. The amount of coupler required depends on the type of coupler,
organic solvent, and the other components of the mixture. It is typically preferred to use
20 the minimum amount of coupler necessary to completely solubilize the solvent, as this
tends to reduce the cost of the cleaning composition.

It is well known that removing hydrocarbon-containing soils from surfaces can be
extremely difficult. These hydrocarbon-containing soils may include industrial type
greases such as motor oil and lithium grease, and food greases such as lard and vegetable
oils, as well as a wide range of other oily, greasy materials. The goal of formulating a
25 cleaning composition that will effectively remove greasy residues from a hard surface has
lead to a bewildering array of cleaning compositions on the industrial market. In general,
the user wishes to achieve fast cleaning using the least amount of cleaning composition
possible to avoid leaving behind residual chemical on the surface being cleaned.

There have been attempts to make improved cleaning compositions. They have
30 included compositions providing improved cleaning that were substantially non-streaking
on hard surfaces and contain a surfactant of amine oxide and a quaternary amine salt and a

WO 03/031549

PCT/US02/25606

slightly polar organic compound. These cleaning solutions are effective for food soils, grease and the like.

Another class of cleaning compositions are those capable of removing hydrophobic soils, such as food grease and the like are those containing a non-ionic surfactant, and a
5 very slightly water soluble organic solvent.

Although many commercially available cleaning compositions are quite effective at
cleaning food grease, and others, particularly solvent-based cleaning compositions, are
quite effective at removing industrial grease, the development of a cleaning composition
that is effective in removing both food and industrial grease has been particularly
10 challenging. Users are always desirous of improved grease removal properties in cleaning
compositions, especially those that are capable of penetrating and emulsifying the soil
quickly.

Summary of the Invention

In accordance with the present invention, improved cleaning compositions are
15 described that are efficient in removing both food and industrial grease, heel marks, and
the like from hard surfaces. Further, the compositions may have other uses such as
removing food soils, grease, and the like from fibrous substrates such as carpet, furniture,
and similar substrates. It has been discovered that certain nonionic surfactants and
20 quaternary amine salts, when combined with a slightly water-soluble polar organic
compound, have a surprising synergistic effect resulting in a marked improvement in the
removal of hydrocarbon-containing soils as shown by decreased soaking times required for
soil removal.

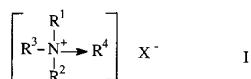
Briefly, in one aspect of the present invention, a composition useful as an aqueous
25 cleaner for removing hydrocarbon-containing soils is provided comprising:

- a) a nonionic surfactant selected from the group consisting of a nonionic
surfactant selected from the group consisting of a branched or linear primary
alcohol ethoxylate, a secondary alcohol ethoxylate, a branched decyl/tridecyl
alcohol ethoxylate, a branched or linear alkylphenol ethoxylate, a branched or
30 linear alkyl amine ethoxylate, an alkyl ether amine ethoxylate, a branched or linear
alcohol alkoxylate, alkyl glycosides, and a mixture thereof;

WO 03/031549

PCT/US02/25606

- b) a quaternary amine salt having the general formula (I)



wherein R¹ and R² are the same or different and are selected from the group consisting of alkyl and substituted alkyl groups, R³ is selected from the group consisting of straight chain alkyls, branched chain alkyls, straight chain heteroalkyls, and branched chain heteroalkyls having from about 10 to 20 carbon atoms, R⁴ is selected from the group consisting of alkyl groups having from 1 to about 5 carbon atoms (preferably methyl), and X is a halogen atom, preferably atomic chlorine;

- c) a slightly water-soluble polar organic compound; and
d) water.

Another embodiment of the invention is a method of removing hydrocarbon-containing soils from soiled surfaces comprising the steps of applying to a soiled surface an effective amount of the composition, as described above; and performing a mechanical operation on the surface with an abrasive article after applying the composition to the surface. An optional step of removing the composition from the surface may also be included in the method.

Description of the Preferred Embodiment(s)

A composition for removing hydrocarbon-containing soils in accordance with the present invention comprises a nonionic surfactant, a quaternary amine salt, a very slightly water-soluble polar organic compound, and water. The composition may also contain other optional but conventional additives.

Nonionic Surfactants

The nonionic surfactant serves the function of decreasing the surface tension of water within the compositions of the invention. Examples of nonionic surfactants useful in the present invention are nonionic surfactants formed by condensation of alkyl phenols, alkyl amines, or aliphatic alcohols with sufficient ethylene oxide, propylene oxide, or a combination thereof, to produce a compound having a polyoxyethylene and/or

WO 03/031549

PCT/US02/25606

polyoxypropylene chain within the molecule, that is, a chain composed of recurring (-O-CH₂-CH₂-) groups, or a chain composed of recurring (-O-CH₂-CH-CH₃) groups, or a combination thereof. Preferably, the nonionic surfactant is selected from the group consisting of a branched or linear primary alcohol ethoxylate, a secondary alcohol ethoxylate, a branched decyl/tridecyl alcohol ethoxylate, a branched or linear alkylphenol ethoxylate, a branched or linear alkyl amine ethoxylate, an alkyl ether amine ethoxylate, a linear alcohol alkoxylate, and a mixture thereof. Other examples of nonionic surfactants useful in the present invention include alkyl glucosides.

The nonionic surfactants preferably have an HLB value of about 7 to about 16. "HLB," as used herein, refers to an emulsification behavior of a surfactant as well as the relationship between hydrophilic and lipophilic portions of a molecule.

Preferred nonionic surfactants are commercially available and used for their detergent, surface active, wetting and emulsifying properties. One particularly preferred nonionic surfactant used in the invention contains sufficient ethylene oxide units to insure solubility of the nonionic surfactant in the composition or in any dilution thereof that may be used in practice. Another preferred group of nonionic surfactants includes from about 5 moles to about 40 moles of ethylene oxide per mole of nonionic surfactant, and more preferably about 5 moles to about 15 moles of ethylene oxide per mole of nonionic surfactant. Further suitable nonionic surfactants include linear alcohol ethoxylates such as available under the trade designation "TOMADYNE 101LF", commercially available from Tomah Products, Inc., Milton, WI; ethoxylated tridecyl alcohols such as "ICONOL TDA6" (having 6 moles of ethylene oxide per mole of ethoxylated tridecyl alcohol), and "ICONOL TDA9" (having 9 moles of ethylene oxide per mole of ethoxylated tridecyl alcohol), commercially available from BASF, Mount Olive, NJ; "VARONIC K-205" (cocoamine ethoxylate having 5 moles of ethylene oxide per mole of cocoamine ethoxylate), commercially available from Sherex Chemical Co., Dublin, OH; and "TRITON DF-12" (modified polyethoxylated alcohol), commercially available from Dow, Midland, MI), alkyl glucosides such as "GLUCPON 425" (a fatty alcohol C₈-C₁₆ polyglycoside) available from Cognis Corporation, Ambler, PA.

The weight percent of the nonionic surfactant typically ranges from about 0.1 to about 1.0 weight percent in ready-to-use formulations, with amounts of the surfactant

WO 03/031549

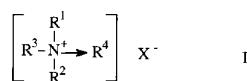
PCT/US02/25606

greater than about 1.0 weight percent being uneconomical and not typically rendering a more beneficial wetting property. If the amount of nonionic surfactant is below about 0.1 weight percent, insufficient wetting of the hydrocarbon-containing soil-covered surface may be noticed, but this is not necessarily considered outside of the invention.

5 It is also contemplated that blends of nonionic and cationic surfactants can be used in the present invention, provided the nonionic surfactant concentration is within the typical weight ranges of a non-blended nonionic surfactant. Examples of such surfactant blends include TOMADYNE 100 and TOMADYNE 102, both commercially available from Tomah Products, Inc., Milton, Wisconsin.

10 *Quaternary Amine Salt Surfactants*

Quaternary amine salts are based on the reaction of high molecular weight aliphatic tertiary amines with an alkylating agent such as methyl chloride. They are generally more cationic and more stable to pH change than other amine-based surfactants such as ethoxylated amines. Quaternary amine salts useful as surfactants in the cleaning 15 compositions of the invention which have a synergistic cleaning effect with the nonionic surfactant are those within general formula (I):



wherein R¹ and R² are the same or different and are selected from the group consisting of alkyl and substituted alkyl groups, R³ is selected from the group consisting of straight chain alkyls, branched chain alkyls, straight chain heteroalkyls, and branched chain heteroalkyls having from about 10 to 20 carbon atoms, R⁴ is selected from the group consisting of alkyl groups having from 1 to about 5 carbon atoms (preferably methyl), and X is a halogen atom, preferably atomic chlorine.

Those quaternary amine salts, which are readily combinable with the other 25 ingredients of the compositions of the invention to form one-phase compositions, are preferred. Examples of such quaternary amine salts are "Q-17-5" (isotridecyloxypropyl poly(5) oxyethylene methyl ammonium chloride, and "Q-S-80" (mono soya ammonium chloride quaternary), both available from Tomah Products, Inc., Milton, WI.

WO 03/031549

PCT/US02/25606

In compositions in accordance with the present invention, the weight ratio of nonionic surfactant to quaternary amine salt typically ranges from about 1:4 to about 4:1, preferably from about 1:2 to about 2:1, and more preferably is about 1:1.

Slightly Water-Soluble Polar Organic Compound

5 Any number of slightly water-soluble polar organic compounds may be used in the compositions of the invention to promote fast drying properties of the compositions, and to solubilize the hydrocarbon-containing soils.

As used herein the term "slightly water-soluble" means that the polar organic compound has a water solubility ranging from about 0.01 weight percent to about

10 1.0 weight percent, more preferably ranging from about 0.01 weight percent to about 0.2 weight percent at about 20°C. Preferably, the slightly water soluble polar organic compound is not a hydrocarbon or halocarbon, contains one or more heteroatoms of oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorous containing functional groups and contains an alkyl group containing about 7 carbon atoms to about 16 carbon atoms. More preferably, the
15 slightly water soluble polar organic compound contains a moiety selected from the group of an alcohol, an aldehyde, a ketone, an ether, a glycol ether, an acid, an amine, an ester, a pyrrolidone, and a compatible mixture thereof.

Such slightly water-soluble polar organic compounds are commercially available.

One preferred class of slightly water-soluble polar organic compounds within the defined solubility range are ethylene glycol ethers having from about 6 to about 12 carbon atoms.

An example of a glycol ether meeting this description includes ethylene glycol 2-ethyl hexyl ether "EKTASOLVE EEE" (water solubility of about 0.2 weight), commercially available from Eastman Chemical, Kingsport, TN. Another class of slightly water-soluble polar organic compounds useful in the present invention includes normal and branched chain alkyl alcohols having from about 6 to about 12 carbon atoms, such as isooctyl alcohol (water solubility of about 0.06 weight percent). Isooctyl alcohol is commercially available under the tradename "EXXAL 8" from Exxon, Houston, TX.

Yet another class of slightly water-soluble polar organic compounds useful in the present invention are N-alkyl pyrrolidones having water solubility within the preferred ranges previously mentioned. One useful example is N-octyl pyrrolidone (solubility in

WO 03/031549

PCT/US02/25606

water of about 0.124 weight percent), available under the trade designation "SURFADONE LP-100" from International Specialty Products, Wayne, NJ.

Other useful slightly water-soluble polar organic compounds include 1-octanol having a water solubility of about 0.1 weight percent and di-isobutyl ketone having a water solubility of about 0.05 weight percent, both commercially available from Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI.

Use of a mixture of any of the slightly water-soluble polar organic compounds mentioned herein may be used, provided they are compatible with each other and with the other ingredients.

10 In compositions according to the present invention, the weight ratio of active slightly water-soluble polar organic compound to active surfactant (nonionic surfactant + quaternary amine salt) typically ranges from about 0.1:1 to about 1:1.

Optional Additives

The compositions of the invention may include other optional but conventional additives. For example, the composition according to the invention may contain a colorant to provide a more aesthetic appearance, a fragrance to provide more acceptable smell, a preservative to prevent bacterial growth in the solution, a suitable anti-microbial agent or bacteriostat to eradicate germs, mold, mildew, and the like. Other surfactants, chelating agents, antioxidants, foaming or anti-foaming agents, film-forming agents, and the like may also be included.

15 The compositions of the present invention preferably have a pH (i.e., negative logarithm of the hydrogen ion concentration), which renders the compositions basic, i.e., pH greater than 7.0, which renders the compositions more effective in solubilizing grease. One preferred class of pH adjustment chemicals is the low molecular weight alkanol amine compounds such as 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP95, available from Dow, Midland, MI), monoethanolamine and the like.

20 Further, it may be advantageous to include a compatible thickening agent to render the viscosity of the compositions of the invention such that they may be applied to a vertical surface, e.g., a baseboard, and not run therefrom. If such running occurs, the residence time of the composition with respect to the surface being cleaned would be reduced. Alternatively, the composition may run onto areas where it is not wanted.

WO 03/031549

PCT/US02/25606

Methods of Use of the Inventive Compositions

The compositions of the invention can, of course, be made sold and used as concentrates, or in diluted or "ready-to-use" form. When in "ready-to-use" form, the compositions preferably have the same ratios of actives as the concentrates. Actual
5 effective dilution of the concentrates will depend on the intended surface to be cleaned, type of soil, degree of soiling, and the like.

The compositions of the invention may be sprayed upon the soiled surface or simply poured thereon in concentrated or "ready-to-use" form as desired. Spraying can be accomplished by conventional mechanical spraying devices (such as by use of a
10 conventional trigger spray device) or by using an aerosol-dispensing container with a sufficient amount of suitable aerosol propellant such as a low boiling alkanes or mixtures thereof, such as a mixture isobutane and propane. Performing a mechanical operation to the soiled surface after application of a composition of the invention may be desired or required for removing hydrocarbon-containing soils. Performing a mechanical operation
15 may include wiping, abrading, scrubbing, brushing, and the like. However, if the underlying surface is soft and/or decorative, abrading or scrubbing may not be desirable.

An abrasive article that may be used includes, for example, a porous sponge material, or nonwoven or woven article. One preferred nonwoven material is that known under the trade designation "SCOTCH-BRITE," from Minnesota Mining and
20 Manufacturing Company (3M), St. Paul, MN. Such nonwoven products and their manufacture are described in U.S. Pat. No. 2,958,593 (Hoover et al.). After performing a mechanical operation on the surface, the composition is preferably removed. This can be accomplished by a variety of techniques that are generally known, including, for example, rinsing the composition from the surface, or the compositions may be simply wiped away
25 with an absorbent material.

The objects, features and advantages of the present invention are further illustrated by the following examples, but the particular materials and amounts thereof recited in these examples, as well as other conditions and details, should not be construed to unduly limit this invention. All materials are commercially available or known to those skilled in the art unless otherwise stated or apparent. All parts and percentages in the Examples and
30

WO 03/031549

PCT/US02/25606

the Specification are by weight (based on 100% active material), unless otherwise specified.

Test Methods

5 **Petroleum Grease Removal Test**

A standard petroleum grease was prepared (at least 2-7 days prior to testing) consisting of 25 grams 20 weight (2W) oil, 25 grams industrial lithium grease known under the trade designation "STA-Grease" from Conoco Oil Company, 75 grams heptane, 75 grams methylene chloride and 0.2 gram oil soluble dye. These ingredients were mixed 10 in a beaker equipped with a stir bar and placed on a heater/magnetic stirrer and the grease heated to about 30°C while keeping a watch glass over the beaker. After the composition reached about 30°C the beaker was removed from the heater/magnetic stirrer and allowed to cool to room temperature with continued stirring with a glass rod. 25 mm x 75 mm glass slides were then immersed for a few seconds into the petroleum grease and drawn up 15 quickly so that the grease coated both sides of the slide (25 mm x 30 mm on each side). The petroleum grease-coated slides were then dried by hanging at room temperature (about 20°C) for 24 hours.

In the petroleum grease removal test, 140 ml of the composition to be tested was placed into a 150 ml glass beaker equipped with a magnetic stir bar. The beaker was then 20 placed on a magnetic stirrer and the power setting adjusted until the bar rotated at 2000 rpm, using a strobe light to adjust the speed of rotation. The coated glass slide to be cleaned was then suspended vertically in the composition to be tested, coated portion pointing toward the bottom of the beaker with the other end attached to a suitable support, so that the glass slide did not touch anything but the composition being tested, and the stir 25 bar did not hit the glass slide or the sides of the beaker. The percent removal of the petroleum grease was measured visually versus time for each slide and composition tested. Slides were not reused. This is a relative test that should be done as a comparison rather than an absolute scale.

30 **Food Grease Removal Test**

In the food grease removal tests, a standard food grease solution consisting of equal amounts of soy bean oil (10 grams) and lard (10 grams) dissolved in enough methylene

WO 03/031549

PCT/US02/25606

chloride (60 grams) to form a solution was prepared. A small amount of oil blue pigment (0.1 gram) was added to the solution. 25 mm x 75 mm glass slides were then immersed for a few seconds into the food grease and drawn up quickly so that the food grease coated both sides of the slide (25 mm x 30 mm on each side). The food grease-coated slides were 5 then dried or "cured" by hanging at room temperature (about 20°C) for 24 hours. (To make the test more difficult, the slides may be aged for up to a week but all comparisons should be done on the same batch of slides aged identically.)

In the food grease removal test, 140 milliliters (ml) of the composition to be tested were placed into a 150 ml glass beaker equipped with a magnetic stir bar (2.5 cm in 10 length). The beaker was then placed on a magnetic stirrer. The coated glass slide to be cleaned was then suspended vertically in the composition to be tested, coated portion pointing toward the bottom of the beaker with the other end attached to a suitable support, so that the glass slide did not touch anything but the composition being tested, and the stir bar did not hit the glass slide or the sides of the beaker. The magnetic stirrer was 15 immediately turned on and the stirring speed adjusted with a strobe light to 2000 rpm, after which the percent removal of food grease versus time was measured visually for each side of the slide. Slides were not reused.

Reproducibility for the petroleum grease and food grease removal test methods was about +/- 5%.

20

Glossary

"TOMADYNE 101LF" is a linear alcohol ethoxylate, available from Tomah Products, Inc., Milton, WI.

25 "TOMADYNE 100" and "TOMADYNE 102" are linear alcohol ethoxylate and cationic surfactant blends, available from Tomah Products, Inc., Milton, WI.

"ICONOL TDA6" is an ethoxylated tridecyl alcohol (having 6 moles of ethylene oxide per mole of ethoxylated tridecyl alcohol), available from BASF, Mount Olive, NJ.

"VARONIC K-205" is a cocoamine ethoxylate (having 5 moles of ethylene oxide per mole of cocoamine ethoxylate), available from Sherex Cemical Co., Dublin, OH.

30 "TRITON DF-12" is a modified polyethoxylated alcohol, available from Dow, Midland, MI.

WO 03/031549

PCT/US02/25606

"GLUCPON 425" is an alkyl glucosides (a fatty alcohol C₈-C₁₆ polyglycoside), available from Cognis Corporation, Ambler, PA;

"Q-17-5" is isotridecyloxypropyl poly(5) oxyethylene methyl ammonium chloride (75%), available from Tomah Products, Inc., Milton, WI.

5 "Q-S-80" is mono soya ammonium chloride quaternary (80%), available from Tomah Products, Inc., Milton, WI.

"Q-S-T-50" is trimethyl stearyl ammonium chloride quaternary (50%), available from Tomah Products, Inc., Milton, WI.

10 "EKTASOLVE EEH" is ethylene glycol 2-ethyl hexyl ether, available from Eastman Chemical, Kingsport, TN.

"EXXAL 8" is isoctyl alcohol, available from Exxon, Houston, TX.

"AMP95" is 2-amino-2-methylpropanol, available from Dow, Midland, MI

"Dequest 2010" is 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, available from Monsanto Company, St Louis, MO

15

Examples

Example 1 and Comparative Examples A-E

The compositions of Example 1 and Comparative Examples A-F as "ready-to-use" formulations are provided in Table 1. Example 1 was formulated to include a nonionic surfactant, a quaternary amine salt surfactant, and a slightly water-soluble polar organic compound. Comparative Example A was formulated to include only the nonionic surfactant "TOMADYNE 101LF". Comparative Example B was formulated to include only the quaternary amine salt surfactant "Q-17-5". Comparative Example C was formulated to include only the slightly water-soluble polar organic compound "EEH".

20 Comparative Example D was formulated to include only the "TOMADYNE 101LF" and the "EEH". Comparative Example E was formulated to include only the "Q-17-5" and the "EEH". Comparative Example F was formulated to include only the "TOMADYNE 101LF" and the "Q-17-5". These compositions were subjected to the petroleum grease and food grease removal tests, as described above. These results are shown in Table 2.

25 The data in Table 2 demonstrated that there appeared to be a synergistic effect of the nonionic surfactant, the quaternary amine salt surfactant, and the slightly water-soluble

WO 03/031549

PCT/US02/25606

polar organic compound as evidenced by the decreased soaking time required to achieve nearly 100% grease removal for Example 1.

Table 1

5

Example No.:	1	Comp. Ex. A	Comp . Ex. B	Comp. Ex. C	Comp . Ex. D	Comp. Ex. E	Comp. Ex. F
<i>Surfactants</i>							
TOMADYNE 10LF	0.13	0.26	--	--	0.26	--	0.13
Q-17-5	0.13	--	0.26	--	--	0.26	0.13
<i>Slightly water-soluble</i>							
<i>Polar organic compound</i>							
EEH	0.07	--	--	0.07	0.07	0.07	--
<i>Additives</i>							
AMP95	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
Dequest 2010	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
DI water	balance	balance	balance	balance	balance	balance	balance

Table 2

Grease Removal Rate (%)

10

Examples 2 and 3

Examples 2 and 3 were the same as Example 1 except that N-octyl pyrrolidone and "EXXAL 8", respectively, were used as the slightly water-soluble polar compounds instead of "EEH". These compositions were subjected to the petroleum grease and food grease removal tests, as described above. These results are shown in Table 3.

15

12

Example No.:	1	Comp . Ex. A	Comp . Ex. B	Comp . Ex. C	Comp . Ex. D	Comp . Ex. E	Comp . Ex. F
<i>Petroleum grease removal</i>							
5 min	50	0	2	0	0	2	5
10 min	99	2	5	0	2	5	40
15min	-	2	5	0	2	35	85
<i>Food grease removal</i>							
5 min	95	5	10	0	100	100	-

Table 3
Grease Removal Rate (%)

Example No.:	2	3
<i>Petroleum grease removal</i>		
5 min	45	45
10 min	92	90
15min	--	--
<i>Food grease removal</i>		
5 min	100	100

Example 4 and Comparative Examples G-I

5 Example 4 was the same as Example 1 except that the nonionic surfactant used was "TRITON DF-12". Comparative Example G, similar to Comparative Example A, was formulated to include only the "TRITON DF-12". Comparative Example H, similar to Comparative Example D, was formulated to include only the "TRITON DF-12" and the "EEH". Comparative Example I, similar to Comparative Example F, was formulated to include only the "TRITON DF-12" and the "Q-S-T-50". These compositions were subjected to the petroleum grease and food grease removal tests, as described above. These results are shown in Table 4.

Table 4
Grease Removal Rate (%)

Example No.:	4	Comp. Ex. G	Comp. Ex. H	Comp. Ex. I
<i>Petroleum grease removal</i>				
5 min	50	0	0	0
10 min	95	0	0	5
15min	--	0	0	10
<i>Food grease removal</i>				
5 min	100	--	99	--

Example 5 and Comparative Examples J-N

15 Example 5 was the same as Example 1 except that the nonionic surfactant used was "ICONOL TDA-6" and the quaternary amine salt surfactant use was "Q-S-80". Comparative Example J, similar to Comparative Example A, was formulated to include only the "ICONOL TDA-6". Comparative Example K, similar to Comparative

WO 03/031549

PCT/US02/25606

Example B, was formulated to include only the "Q-S-80". Comparative Example L, similar to Comparative Example D, was formulated to include only the "ICONOL TDA-6" and the "EEH". Comparative Example M, similar to Comparative Example E, was formulated to include only the "Q-17-5" and the "EEH". Comparative Example N, similar to Comparative Example F, was formulated to include only the "ICONOL TDA-6" and the "Q-17-5. These compositions were subjected to the petroleum grease and food grease removal tests, as described above. These results are shown in Table 5.

Table 5

Grease Removal Rate (%)

Example No.:	5	Comp. Ex. J	Comp. Ex. K	Comp. Ex. L	Comp. Ex. M	Comp. Ex. N
<i>Petroleum grease removal</i>						
5 min	75	3	0	4	0	0
10 min	100	5	2	33	0	0
15 min	--	20	4	50	0	0
<i>Food grease removal</i>						
5 min	100	--	--	100	90	--

Example 6 and Comparative Examples O-Q

Example 6 was the same as Example 1 except that the nonionic surfactant used was "VARONIC K-205". Comparative Example O, similar to Comparative Example A, was formulated to include only the "VARONIC K-205". Comparative Example P, similar to Comparative Example D, was formulated to include only the "VARONIC K-205" and the "EEH". Comparative Example Q, similar to Comparative Example F, was formulated to include only the "VARONIC K-205" and the "Q-17-5". These compositions were subjected to the petroleum grease and food grease removal tests, as described above.

These results are shown in Table 6.

Table 6
Grease Removal Rate (%)

Example No.:	6	Comp. Ex. O	Comp. Ex. P	Comp. Ex. Q
<i>Petroleum grease removal</i>				
5 min	40	0	0	2
10 min	75	2	3	10
15min	90	5	5	40
<i>Food grease removal</i>				
5 min	90	10	80	--

Examples 7 and 8 and Comparative Examples R-V

Example 7 was the same as Example 1 except that the nonionic surfactant used was "GLUCOPON 425". Example 8 was the same as Example 7 except that the quaternary amine salt surfactant used was "Q-S-T-50". Comparative Example R, similar to Comparative Example A, was formulated to include only the "GLUCOPON 425". Comparative Example S, similar to Comparative Example B, was formulated to include only the "Q-S-T-50". Comparative Example T, similar to Comparative Example D, was formulated include only the "GLUCOPON 425" and the "EEH". Comparative Example U, similar to Comparative Example E, was formulated to include only the "Q-S-T-50" and "EEH". Comparative Example V, similar to Comparative Example F, was formulated to include only the "GLUCOPON 425" and the "Q-S-T-50" and "EEH". These compositions were subjected to the petroleum grease and food grease removal tests, as described above. These results are shown in Table 7.

Table 7
Grease Removal Rate (%)

Example No.:	7	8	Comp. . Ex. R	Comp . Ex. S	Comp . Ex. T	Comp . Ex. U	Comp . Ex. V
<i>Petroleum grease removal</i>							
5 min	40	45	0	0	0	0	0
10 min	80	85	0	0	10	0	6
15min	99	99	0	0	20	0	12
<i>Food grease removal</i>							
5 min	100	95	5	--	85	90	--

WO 03/031549

PCT/US02/25606

Various modifications and alterations of this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and principles of this invention, and it should be understood that this invention is not to be unduly limited to the illustrative embodiments set forth hereinabove.

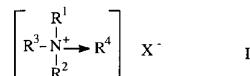
WO 03/031549

PCT/US02/25606

What is claimed:

1. A composition for removing hydrocarbon-containing soils comprising:
 a) a nonionic surfactant selected from the group consisting of a
 branched or linear primary alcohol ethoxylate, a secondary alcohol ethoxylate, a branched
 5 decyl/tridecyl alcohol ethoxylate, a branched or linear alkylphenol ethoxylate, a branched
 or linear alkyl amine ethoxylate, an alkyl ether amine ethoxylate, a branched or linear
 alcohol alkoxylate, alkyl glycosides, and a mixture thereof;

- b) a quaternary amine salt surfactant within the general formula (I)



10 wherein R^1 and R^2 are the same or different and are selected from the group
 consisting of alkyl and substituted alkyl groups, R^3 is selected from the group consisting of
 straight chain alkyls, branched chain alkyls, straight chain heteroalkyls, and branched
 chain heteroalkyls having from about 10 to 20 carbon atoms, R^4 is selected from the group
 consisting of alkyl groups having from 1 to about 5 carbon atoms (preferably methyl), and
 15 X is a halogen atom, preferably atomic chlorine;
 c) a slightly water soluble polar organic compound; and
 d) water.

2. The composition of claim 1 wherein the slightly water-soluble polar organic
 20 compound has a water solubility from about 0.01 % by weight to about 1.0 weight percent.

3. The composition of claim 2 wherein the slightly water-soluble polar organic
 compound has a water solubility from about 0.01 % by weight to about 0.2 % by weight.

25 4. The composition of claim 1 wherein the slightly water-soluble polar organic
 compound is not a hydrocarbon or halocarbon, contains one or more heteroatoms of
 oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorous containing functional groups and contains an alkyl
 group containing about 7 carbon atoms to about 16 carbon atoms.

WO 03/031549

PCT/US02/25606

5. The composition of claim 4 wherein the slightly water-soluble polar organic compound contains a moiety selected from the group of an alcohol, an aldehyde, a ketone, an ether, a glycol ether, an acid, an amine, an ester, an N-alkyl pyrrolidone, and a compatible mixture thereof.

5

6. The composition of claim 1 wherein the nonionic surfactant has an HLB value of about 7 to about 16.

7. The composition of claim 1 wherein the weight ratio of nonionic surfactant to quaternary amine salt surfactant ranges from about 1:4 to about 4:1.

10 8. The composition of claim 7 wherein the weight ratio of nonionic surfactant to quaternary amine salt surfactant ranges from about 1:2 to about 2:1.

15 9. The composition of claim 8 wherein the weight ratio of nonionic surfactant to quaternary amine salt surfactant is about 1:1.

10. The composition of claim 1 wherein the weight ratio of active slightly water-soluble polar organic compound to active surfactant (nonionic surfactant and quaternary amine salt) ranges from about 0.1:1 to about 1:1.

20 11. The composition of claim 1, further including an additive wherein the additive is selected from the group of a pH adjuster, a colorant, a fragrance, a preservative, an anti-microbial agent, a foaming agent, an anti-foaming agent, a film-forming agent, a thickener, and a mixture thereof.

25 12. A method of removing hydrocarbon-containing soils from soiled comprising the steps of :
a) applying to a soiled surface an effective amount of the composition of
30 claim 1; and

WO 03/031549

PCT/US02/25606

b) performing a mechanical operation on the surface with an abrasive article after applying the composition to the surface.

13. The method of claim 12, further comprising the step of removing the
5 composition from the surface after the performing a mechanical operation step.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/25606
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D1/835		
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 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 985 819 A (LU ROBERT ZHONG ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) column 16, line 37 - line 46; examples E3-E5 ---	1-13
X	US 6 080 706 A (LAMBREMONT YVES ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) claims 1-4; example 1D ---	1-11
X	EP 1 126 014 A (BODE CHEMIE GMBH & CO) 22 August 2001 (2001-08-22) examples 1-4 ---	1-7, 10, 11
X	WO 98 28391 A (LEACH MATTHEW JAMES ;UNILEVER PLC (GB); NIWATA YOSHIHISA (JP); UNI) 2 July 1998 (1998-07-02) examples 2, 5 ---	1-6, 10, 11 -/-
<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 doubts 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		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered new or inventive when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 November 2002	Date of mailing of the international search report 05/12/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Richards, M	

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal Application No. PCT/US 02/25606
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP 1 148 116 A (ALTIOR INC) 24 October 2001 (2001-10-24) examples 1,3 ---	1-5,11
A	US 6 239 092 B1 (FELLOWS ROBERT TERENCE ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) example A ---	1-13
A	US 6 187 735 B1 (BROZE GUY ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) claims 1-8 ---	1-13
A	WO 97 05222 A (HENKEL CORP ;PIERCE JOHN R (US); CARLSON LAWRENCE R (US)) 13 February 1997 (1997-02-13) page 18, line 2 - line 8 ---	6

Form PCT/ISA21C (continuation of second sheet) (July 1982)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat: Application No
PCT/US 02/25606

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5985819	A	16-11-1999	AU 704724 B2 AU 7378796 A BR 9611307 A EP 0863971 A1 GB 2307915 A ,B NZ 320930 A WO 9718285 A1 ZA 9609510 A	29-04-1999 05-06-1997 30-03-1999 16-09-1998 11-06-1997 28-10-1999 22-05-1997 03-06-1997
US 6080706	A	27-06-2000	AU 4981097 A EP 0934381 A1 WO 9816605 A1	11-05-1998 11-08-1999 23-04-1998
EP 1126014	A	22-08-2001	DE 10028998 A1 DE 10030946 A1 EP 1126012 A1 EP 1126014 A1	23-08-2001 14-02-2002 22-08-2001 22-08-2001
WO 9828391	A	02-07-1998	AU 719564 B2 AU 5663898 A BR 9713967 A DE 69706314 D1 DE 69706314 T2 WO 9828391 A1 EP 0946695 A1 ES 2163209 T3 HU 0000687 A2 JP 2001506694 T SK 81199 A3 TR 9901318 T2 ZA 9710996 A	11-05-2000 17-07-1998 11-04-2000 27-09-2001 03-01-2002 02-07-1998 06-10-1999 16-01-2002 28-08-2000 22-05-2001 10-12-1999 23-08-1999 08-06-1999
EP 1148116	A	24-10-2001	EP 1148116 A1 US 2002137658 A1 US 2002004469 A1	24-10-2001 26-09-2002 10-01-2002
US 6239092	B1	29-05-2001	GB 2329901 A AU 752210 B2 AU 9176998 A BR 9812562 A CA 2304669 A1 CN 1272132 T EP 1023428 A1 WO 9916854 A1 GB 2329903 A ,B ZA 9808858 A	07-04-1999 12-09-2002 23-04-1999 01-08-2000 08-04-1999 01-11-2000 02-08-2000 08-04-1999 07-04-1999 06-04-1999
US 6187735	B1	13-02-2001	AU 5571901 A WO 0185886 A1 US 6369013 B1	20-11-2001 15-11-2001 09-04-2002
WO 9705222	A	13-02-1997	CA 2227577 A1 CN 1191562 A EP 0845025 A1 US 6328816 B1 WO 9705222 A1	13-02-1997 26-08-1998 03-06-1998 11-12-2001 13-02-1997

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 1 1 D 3/20	C 1 1 D 3/20	
C 1 1 D 3/26	C 1 1 D 3/26	
C 1 1 D 3/34	C 1 1 D 3/34	
C 1 1 D 3/36	C 1 1 D 3/36	
C 1 1 D 3/43	C 1 1 D 3/43	
C 1 1 D 3/48	C 1 1 D 3/48	
C 1 1 D 3/50	C 1 1 D 3/50	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 リウ, オーガスティン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

F ターム(参考) 3B201 AA46 BB94 CB01 CC01

4H003 AC05 AC07 AE05 BA12 DA05 DB02 DC04 EB09 EB13 EB21
EB24 ED02 ED28 ED29 ED30 FA07 FA12 FA18 FA19 FA26
FA34