

(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2004-507612
(P2004-507612A)

(43) 公表日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.⁷

C 11 D 17/00
A 47 L 13/17
B 08 B 3/08
C 09 K 15/06
C 09 K 15/08

F 1

C 11 D 17/00
A 47 L 13/17
A 47 L 13/17
A 47 L 13/17
B 08 B 3/08

テーマコード(参考)

3 B 074
3 B 201
4 H 003
4 H 025

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 78 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-524034 (P2002-524034)	(71) 出願人	590003065 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート シャープ オランダ国、3013・エイエル・ロッテ ルダム、ヴェーナ 455
(86) (22) 出願日	平成13年8月13日 (2001.8.13)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月27日 (2003.2.27)	(74) 代理人	100105131 弁理士 井上 满
(86) 國際出願番号	PCT/EP2001/009390	(74) 代理人	100113332 弁理士 一入 章夫
(87) 國際公開番号	W02002/018531	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(87) 國際公開日	平成14年3月7日 (2002.3.7)	(74) 代理人	100103920 弁理士 大崎 勝真
(31) 優先権主張番号	0021182.1		
(32) 優先日	平成12年8月29日 (2000.8.29)		
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】洗浄助剤

(57) 【要約】

本発明は、表面から汚れを除去する方法であって、(a)抗酸化剤を用いて表面を処理するステップ、(b)汚れを堆積させるステップ、および(c)表面を洗浄して汚れを除去するステップを含む方法に関する。本発明は、抗酸化剤を用いて処理した表面上に堆積した汚れの除去を容易にするための、表面上での抗酸化剤の使用にも関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

表面から汚れを除去する方法であって、
 (a) 抗酸化剤を用いて表面を処理するステップ、
 (b) 汚れを堆積させるステップ、および
 (c) 表面を洗浄して汚れを除去するステップを順に含む方法。

【請求項 2】

汚れが脂肪性の汚れである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

抗酸化剤を非希釈形で表面に施用する請求項 1 または 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

抗酸化剤を液体の希釈形で表面に施用する請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

抗酸化剤が天然の抗酸化剤である請求項 1 から 4 に記載の方法。

【請求項 6】

抗酸化剤が、以下の基礎構造：

【化 1】

20

の 1 つ、または 1 つまたは両方の OH (好ましくは 1 つのみ) の H が有機基によって置換されているその誘導体を含む請求項 1 から 5 に記載の方法。

【請求項 7】

抗酸化剤がアスコルビン酸、およびその塩、およびアスコルビル誘導体を含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

基礎構造が 1 , 2 - または 1 , 4 - ジヒドロキシベンゼンユニット、またはそれらの誘導体である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

抗酸化剤が、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのエステル、アミドおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノールから選択される請求項 8 に記載の方法。 30

【請求項 10】

基礎構造が 3 , 4 , 5 - トリヒドロキシベンゾイルユニット、または置換されたその誘導体である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

抗酸化剤が、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される請求項 10 に記載の方法。 40

【請求項 12】

抗酸化剤が洗剤用界面活性剤も含む洗浄組成物の一部である請求項 4 から 11 に記載の方法。

【請求項 13】

抗酸化剤が、抗酸化剤、または抗酸化剤を含む組成物を含浸させた拭き物で施用される請求項 3 から 12 に記載の方法。

【請求項 14】

抗酸化剤が施用されている表面からの汚れの除去を容易にするための抗酸化剤の使用。

【請求項 15】

汚れが脂肪性の汚れである請求項 14 に記載の使用。 50

【請求項 16】

抗酸化剤を非希釈形で表面に施用する請求項14または15に記載の使用。

【請求項 17】

抗酸化剤を液体の希釈形で表面に施用する請求項14または15に記載の使用。

【請求項 18】

抗酸化剤が天然の抗酸化剤である請求項14から17に記載の使用。

【請求項 19】

抗酸化剤が、以下の基礎構造：

【化2】

10

の1つ、または1つまたは両方のOH（好ましくは1つのみ）のHが有機基によって置換されているその誘導体を含む請求項14から18に記載の使用。

【請求項 20】

抗酸化剤がアスコルビン酸、およびその塩、およびアスコルビル誘導体を含む請求項19に記載の使用。

【請求項 21】

基礎構造が1,2-または1,4-ジヒドロキシベンゼンユニット、またはそれらの誘導体である請求項19に記載の使用。 20

【請求項 22】

抗酸化剤が、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのアミドおよびエステルおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノールから選択される請求項21に記載の使用。

【請求項 23】

基礎構造が3,4,5-トリヒドロキシベンゾイルユニット、または置換されたその誘導体である請求項21に記載の使用。

【請求項 24】

抗酸化剤が、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される請求項23に記載の使用。 30

【請求項 25】

抗酸化剤が洗剤用界面活性剤も含む硬質表面洗浄組成物の一部である請求項17から24に記載の使用。

【請求項 26】

抗酸化剤が、抗酸化剤、または抗酸化剤を含む組成物を含浸させた拭き物で施用される請求項16から25に記載の使用。

【請求項 27】

抗酸化剤を含む製品の製造における抗酸化剤の使用であって、該製品が、後に洗浄される表面を処理することによって、前記した後の洗浄中に硬質表面からの汚れのより容易な除去を可能にする製品である抗酸化剤の使用。 40

【請求項 28】

製品が液体である請求項27に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項 29】

製品が拭き物である請求項27に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項 30】

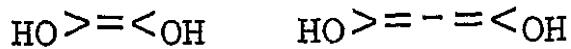
抗酸化剤が天然の抗酸化剤である請求項27から29に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項 31】

抗酸化剤が、以下の基礎構造：

50

【化3】



の1つ、または1つまたは両方のOH(好ましくは1つのみ)のHが有機基によって置換されているその誘導体を含む請求項27から30に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項32】

抗酸化剤が、アスコルビン酸、およびその塩、およびアスコルビル誘導体、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのアミドおよびエステルおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノール、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される請求項31に記載の抗酸化剤の使用。 10

【請求項33】

12未満のpHを有しており、0.05~45重量%の量の洗剤用界面活性剤および0.01~10重量%の量の抗酸化剤を含み、21s⁻¹のせん断速度で少なくとも100mPasの粘度を有している液体組成物。

【請求項34】

増粘剤を含む請求項33に記載の組成物。 20

【請求項35】

増粘剤がキサンタンガムである請求項34に記載の組成物。

【請求項36】

粘度が少なくとも部分的には、前記組成物中の1つまたは複数の界面活性剤、場合によっては電解質に起因する請求項33から35に記載の組成物。

【請求項37】

抗酸化剤が天然の抗酸化剤である請求項33から36のいずれかに記載の組成物。

【請求項38】

抗酸化剤が請求項6から11のいずれかで定義したものである請求項33から37に記載の組成物。 30

【請求項39】

抗酸化剤が、アスコルビン酸およびその塩およびアスコルビルエステル、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのアミドおよびエステルおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノール、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される請求項38に記載の組成物。

【請求項40】

少なくとも2つの抗酸化剤を含む請求項33から40に記載の組成物。

【請求項41】

0.05~5%の金属イオン封鎖剤をさらに含む請求項33から41に記載の組成物。 40

【請求項42】

封鎖剤がクエン酸またはリン酸(塩)である請求項41に記載の組成物。

【請求項43】

抗酸化剤または抗酸化剤を含む組成物を含む拭き物。

【請求項44】

組成物が請求項33から42のいずれかで定義したものである請求項43に記載の拭き物。

【請求項45】

液体用のディスペンサーであって、有機溶媒または水性溶媒中に抗酸化剤を含み、12未 50

満の pH を有している液体組成物を含む貯蔵器、および前記液体をスプレーの形で分配するためのスプレー手段を備えるディスペンサー。

【請求項 4 6】

スプレー手段が引き金式スプレーである請求項 4 5 に記載のディスペンサー。

【請求項 4 7】

液体が金属イオン封鎖剤を含む請求項 4 5 および 4 6 に記載のディスペンサー。

【請求項 4 8】

組成物が 0 . 1 重量 % 未満の洗剤用界面活性剤を含む請求項 4 5 から 4 7 に記載のディスペンサー。

【請求項 4 9】

機械による食器洗浄作業において使用するための、抗酸化剤を含む組成物。

【請求項 5 0】

リンス助剤である請求項 4 9 に記載の組成物。

【請求項 5 1】

クエン酸および / または湿潤用界面活性剤および少なくとも 0 . 0 5 % の抗酸化剤を含む請求項 5 0 に記載のリンス助剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

発明の分野

本発明は、さまざまな表面、特にステンレス鋼、フォーマイカ (formica (商標)) 、パースペックス (perspex (商標)) 、セラミックまたはエナメルなどの硬質表面の洗浄を補助するかあるいはもたらすための製品に関する。 20

【0 0 0 2】

発明の背景

通常、家庭用品の表面は、結合している固形屑など脂肪性 / 油性 / 脂性の汚れおよび / または目に見えるあらゆる染みの除去を補助する、1つまたは複数の成分を含む組成物を使用して洗浄される。このような組成物はかけることによって、あるいは引き金式のスプレーディスペンサーまたは他のエーロゾルアプリケータなどからスプレーとして施用することができ、布または他の拭き物でふき取ることができ、場合によってはその後すすぎ落とす。しかしながら、洗浄する表面を、後の洗浄中に汚れおよび / または染みの除去を補助すると思われる物質で処理することができる場合、その方が有利であると思われる。 30

【0 0 0 3】

抗酸化剤によってこの機能を提供することができることを、我々は今や見出した。

【0 0 0 4】

JP - A - 0 7 / 2 2 8 , 8 9 2 は、アニオン性および両性界面活性剤、一価または多価アルコール、および 0 . 1 重量 % ~ 7 重量 % の茶葉抽出物を含む硬質表面の洗浄組成物を開示している。この出願中、およびそこに引用された参照文献中では、洗剤組成物中の茶葉抽出物は、このような組成物が皮膚の荒れを引き起こすのを防ぐと言われている。茶のタンニンも、脱臭効果を与えると言われている。タンニンが茶の成分であることは一般に知られているが、実際には、タンニン酸 (抗酸化剤) は非常に少量でしか存在していない。さらに、後の汚れの除去を補助する際のタンニンの役割は、この参照文献中では開示あるいは示唆されておらず、対照的にタンニンは、特に油性の汚れの洗浄に、一般に悪影響を与えると言われている。 40

【0 0 0 5】

硬質表面の洗浄および / または消毒用製品中に茶または他の葉の抽出物を使用することの他の開示は、JP - A - 0 7 / 2 2 8 , 8 9 0 および ' 8 9 1 、 JP - A - 0 8 / 1 0 4 , 8 9 3 、 JP - A - 1 0 / 2 7 3 , 6 9 8 、 JP - A - 1 1 / 1 0 0 , 5 9 6 、 JP - A - 0 6 / 3 4 0 , 8 9 7 、 JP - A - 6 2 / 1 6 7 , 4 0 0 、 JP - A - 5 9 / - 0 4 7 , 3 0 0 および米国特許第 4 , 2 2 0 , 6 7 6 号中にあるが、後者の 2 つで開示されている製品は界面活性剤を含んでいない。 50

【0006】

1重量%～70重量%のアニオン性界面活性剤、0.5重量%～20重量%の非イオン性界面活性剤、および0.001重量%～5重量%のタンニンを含む硬質表面の洗浄剤は、JP-A-63/196,693中に開示されている。実施例の組成物は、15%のアルキルベンゼンスルホン酸塩アニオン性界面活性剤、5%のポリオキシ・エチレン硫酸エステルアニオン性界面活性剤、5%のココヤシ脂肪酸ジエタノールアミド非イオン性界面活性剤、および、1%のタンニン酸を含んでいる。

【0007】

米国特許第4,094,701号は、pHが少なくとも9であり、タンニン、場合によつては、ブリキ板／缶産業においてスズ表面を洗浄およびエッティングするための界面活性剤を含む、水性アルカリ溶液を開示している。言及したタンニンの量は、組成物の0.01重量%～0.05重量%の範囲である。いかなるこのような組成物中の界面活性剤の量も、決して0.16重量%を超えることはない。

10

【0008】

米国特許第5,965,514号は、アミンオキシド界面活性剤、第四級消毒剤、および窒素含有キレート剤を含むわずかに酸性である硬質表面洗浄組成物を開示している。場合によつては、表面張力減少剤が含まれていてもよい。水性の形態では、この組成物は、優れた残留性／フィルム形成性を有していると言われている。アスコルビン酸は、酸性を与えるための多数の考えられる酸の中にあると言われているが、好ましい酸の中にあるとは言われていない。タンニン酸は、表面張力減少剤として有用な、多数の代替的な考えられる酸の1つとして言及されている。このリストの好ましいメンバーは、0.005～2重量%の量で使用できることが記載されている。しかしながら、ここでもタンニン酸は、この好ましいリスト中に記載されておらず、別途参照されているわけでもない。

20

【0009】

個人の洗浄用の液状または固形せっけん組成物を安定化させるための組成物は、EP-A-0955355中に開示されている。これらの組成物は、1つのタイプ、または1つまたは2つの異なるタイプの抗酸化剤であつて、このうちの1つが一般式によって定義されるフェノールタイプである抗酸化剤、および、界面活性剤を含む。組成物中の抗酸化剤の量は、その組成物の0.001～0.1重量%として与えられるが、液状せっけんの場合、その上限は0.05重量%として与えられる。

30

【0010】

ガラスの曇り防止剤は、JP-A-49/113,811中に記載されている。これは、3重量%のスルホコハク酸ジアルキルアニオン性界面活性剤、4重量%の高級第二級アルコキシエチル硫酸エステルアニオン性界面活性剤、1%のタンニン酸、10%のプロピレングリコール、5%のイソプロピルアルコールおよび77%の水を含んでいる。

40

【0011】

CA-A-2144021は、短鎖および中鎖の脂肪酸、非毒性のフェノール化合物および溶解剤を含む殺微生物性組成物を開示している。例示的な非毒性のフェノール化合物は、抗酸化剤である化合物である。これらの化合物は、組成物の抗微生物性を促進するために加えられる。しかしながら、洗浄を促進するためにこれらの化合物を使用することは、まったく開示されていない。この製品を希釈する前のフェノール化合物の量は、1重量%～5重量%である。

【0012】

EP-A-0200264、EP-A-0487169、およびEP-A-0509608では、洗剤組成物中の多くの任意選択成分の中の抗酸化剤が、それらを加える目的が示されることなく言及されている。

【0013】

米国特許第5,895,781号は、酸、還元剤および界面活性剤系を含む、非常に酸化した状態である金属配位複合体の染みを除去するための、洗浄組成物を開示している。還元剤はイソアスコルビン酸であつてもよい。

50

【 0 0 1 4 】

J P - A - 0 3 / 1 9 0 9 9 9 は、アスコルビン酸などの有機酸、研磨剤としての無機粉末を含む、セラミックおよび金属表面用の洗浄剤組成物を開示している。

【 0 0 1 5 】

E P - A - 0 5 1 2 3 2 8 、米国特許第5,330,673号、および米国特許第5,602,090号は、コールドプレスされたレモン油およびリモネンなどの容易に酸化可能なテルペンを含む、洗浄組成物を開示している。例示的な調合物は、ブチルヒドロキシアニソールなどの微量の抗酸化剤を含む。

【 0 0 1 6 】

E P - A - 1 0 6 9 1 7 8 は、界面活性剤、キレート剤、過酸化漂白剤、および没食子酸プロピルまたはブチルヒドロキシアニソールなどの、いわゆるラジカルスカベンジャーを含む繊維処理組成物を開示している。10

【 0 0 1 7 】

E P - A - 0 4 1 1 7 0 8 では、バスタブ、シンクおよびタイルなどからせっけんかすおよび水あかを安全に取り除くために、多群の有機酸の1つまたは複数を含む酸性硬質表面洗浄剤が記載されている。アスコルビン酸は、多数の適切な有機酸の1つとして言及されている。

【 0 0 1 8 】

米国特許第6,046,148号では、その酸性が有機酸によって与えられる、酸性の軽質洗浄組成物が記載されている。ここでもアスコルビン酸は、多くの可能性の1つとして言及されている。20

【 0 0 1 9 】

しかしながら、抗酸化剤を用いた表面処理が、後に表面上に堆積する油性の汚れの後の除去に対して何らかのプラスの効果を示すという推測は、従来技術においてはどこにも開示されていない。

【 0 0 2 0 】**発明の定義**

したがって、本発明の第1の態様では、表面から汚れを除去する方法であって、

(a) 抗酸化剤を用いて表面を処理するステップ、

(b) 汚れを堆積させるステップ、および30

(c) 表面を洗浄して汚れを除去するステップ

を含む方法を提供する。

【 0 0 2 1 】

本発明の第2の態様では、洗浄する表面に施用し、その後前記後の洗浄中に表面からの汚れの容易な除去を可能にする抗酸化剤の使用を提供する。本発明の第3の態様として、本発明の前の態様に従って使用するための組成物の製造における、抗酸化剤の使用も提供する。

【 0 0 2 2 】**発明の詳細な説明**

何らかの特定の理論または説明に縛られているわけではないが、後にステップ(b)において表面上に堆積する汚れが固まったり重合したりしないように、ステップ(a)において抗酸化剤を表面上に保持することによって、抗酸化剤がその効果を発揮し、これによってステップ(c)において汚れの容易な除去が可能になると考えられる。したがって、本発明の第1の態様の一実施形態は、たとえば抗酸化剤を含む溶液または液体組成物を表面上で乾燥させたままにすることによって、ステップ(a)において抗酸化剤を含むフィルムを形成することを含む。この溶液または液体組成物は、それ自体が洗浄性を有している必要はない。なぜなら、実際の洗浄はステップ(c)においてのみ行われ、その後でステップ(a)を繰り返して、抗酸化剤の新しいフィルムを施用することが好ましいからである。しかしながら好ましい実施形態では、汚れが除去されると同時に新しい抗酸化剤が施用される。したがって本発明の第1の態様による第1のプロセスのステップ(c)と、本40

50

発明のこの態様による後のプロセスのステップ(a)が効果的に組み合わせられるよう¹⁰に、抗酸化剤を含む硬質表面洗浄組成物を再度使用して、ステップ(c)を実施することが有利である。ステップ(c)には、場合によっては、通常は水を用いるリンスステップが続く。

【 0 0 2 3 】

本明細書で使用するように、「汚れ」という語は、固体屑の汚れおよび/または細菌または他の病原体を有する汚れを含めて、肉眼で見えるものであれ見えないものであれ、有機または無機源のあらゆる種類の染みまたは汚れを包含する。本発明は、脂肪性の汚れ、より詳細には時間がたったかあるいは焼き固まった脂肪性の汚れを容易に除去するのに特に有効である。たとえばキッチンの表面でしばしば発見される、このような脂肪性の汚れは通常、デンプン質および/またはタンパク質性の食物の残り、ほこり、水あか堆積物などの他の汚れ成分と組み合わさった油性/脂肪成分を含む。

【 0 0 2 4 】

したがって、本発明の特定の態様では、表面から脂肪性の汚れを除去するための方法であつて、

- (a) 抗酸化剤を用いて表面を処理するステップ、
 - (b) 脂肪性の汚れを堆積させるステップ、および
 - (c) 表面を洗浄して汚れを除去するステップ
- を含む方法を提供する。

【 0 0 2 5 】

本発明は、洗浄中および/または洗浄後の表面の改善された触感(たとえば滑らかさ)、洗浄前の悪臭の減少および汚れの黒ずみの減少、洗浄中の表面腐食の減少およびノイズの減少などの1つまたは複数の他の利点も与えることができる。本発明の他の態様は、硬質表面の洗浄操作において1つまたは複数のこれらの他の利点を与えるために、抗酸化剤または酸化剤を含む組成物を使用すること、および/または1つまたは複数のこのような他の利点を与えるために、製品の製造中に抗酸化剤を使用することを含む。

【 0 0 2 6 】

本発明による方法、使用および組成物、および他の製品は、任意の家庭用品の表面、特に、調理器具の表面、換気扇、作業面、台所用品、瀬戸物、タイル、床、バス、トイレ、洗面器、シャワー、食器洗い機、蛇口、流しを含む、たとえばキッチンおよび浴室の硬質表面、および一般にガラスおよびエナメル表面を処理するのに有用である。これらの表面は、たとえば塗料(たとえばペンキが塗られているかあるいは漆が塗られている木材)、プラスチック、ガラス、セラミックまたは金属(たとえばステンレス鋼またはクロム)からなっていてもよい。

【 0 0 2 7 】

抗酸化剤

In gold K . V . A d v . C h e m . S e r . 7 5 , 2 9 6 - 3 0 5 (1 9 6 8) 「Inhibition of Autoxidation」中に開示されたように、抗酸化剤は2つのグループ、すなわち脂質ラジカルと反応してより安定なラジカルを形成する第1の(すなわち連鎖切断型)抗酸化剤、およびさまざまな機構により連鎖反応開始の速度を低下させる第2の(すなわち予防的)抗酸化剤に分かれれる。さらに抗酸化剤は、合成的なものとして、または「天然のもの」、すなわち天然の産物に由来するものとして分類することができる。

【 0 0 2 8 】

以下は、本発明による方法、使用、物品および組成物において使用することができる、抗酸化剤のクラス、サブクラスおよび具体例である。本明細書で使用するように、「抗酸化剤」という語は単数形で、1つの抗酸化剤、および、2つ以上の抗酸化剤物質の組合せを包含する。

【 0 0 2 9 】

A . 合成抗酸化剤

10

20

30

40

50

一般に、第1の抗酸化剤は、連鎖切斷型受容体と連鎖切斷型供与体にさらに分けられる。

【0030】

連鎖切斷型受容体（時には「予防的抗酸化剤」と呼ばれる）は、ヒドロペルオキシドを（非ラジカル）安定性最終生成物に分解することによって酸化速度を低下させる。合成連鎖切斷型受容体の例には、ラウリルチオジプロピオネート、チオジプロピオン酸、およびジチオカルバミン酸金属塩がある。

【0031】

連鎖切斷型供与体（時には水素供与抗酸化剤またはラジカルスカベンジャーと呼ばれる）は、ペルオキシラジカルに関して有機物質と競合することによって働く。合成連鎖切斷型供与体の例は、当分野で知られている。天然の連鎖切斷型供与体の例には、脂質中のトコフェロール、ユビキノール、血清中の尿酸およびアスコルビン酸がある。

【0032】

第2の抗酸化剤は、特にペルオキシド分解剤、金属不活性化剤および（一重項酸素）失活剤にさらに分けられる。

【0033】

熱的に誘導される、ペルオキシドおよびヒドロペルオキシドのフリーラジカルへのホモリティック分解によって、酸化の速度が増大する。ペルオキシド分解剤は、非ラジカル種への分解によって働き、潜在的な酸化開始剤としてヒドロペルオキシドを除去する。大部分のペルオキシド分解剤は、亜リン酸（塩）およびホスホン酸（塩）などの三価のリン化合物、および二価のイオウ誘導体から誘導される。

【0034】

脂肪族アルコールから誘導されるホスホン酸のエステル、アンヒンダードフェノール（たとえばトリス（ノニルフェニル）ホスフェート）、およびヒンダードフェノール（たとえばトリス（2,4-ジtert-ブチルフェニル）-ホスファイト、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレン-ジホスホニト）、およびビス（2,4-ジtert-ブチルフェニル）-ペンタエリトリトール）ジホスフェートを使用することができる。

【0035】

チオ相乗剤は、他のグループの合成ペルオキシド分解剤である。これらはイオウ含有化合物であり、他の（第1の）安定剤と共に使用して、第1の安定剤の効果を高める。1つの商業的なチオ相乗剤は、ジラウリルチオジプロピオネートである。

【0036】

ヒンダードフェノールジアミドおよびヒンダードフェノールエステルアミドなどの、金属不活性化剤化合物は、金属イオンと複合体形成して、それらの酸化還元性を変える。適切に酸化還元される可能性がある金属（たとえばCo、Cu、Fe、Mnなど）によって、自動酸化の誘導時間の長さが短縮され、酸化速度が増大する。金属イオン封鎖剤は、金属イオンと結合し不活性化させることができる化合物である。

【0037】

オキサミドは、長い間知られている合成金属不活性化剤の化合物である。より最近では、他の化学物質クラス、特にヒドラジドが市販されるようになっている（場合によっては、ヒンダードフェノール類と共に使用される）。Irganox MD 1024およびNugard XL 1は、既にヒンダードフェノールの官能性を含んでいるので、単独の安定剤として有効である。

【0038】

B . 天然の抗酸化剤

天然の抗酸化剤化合物が、特に好ましい。天然成分には、多くの消費者に対する個別の魅力がある。特に好ましいのは、食品調製物と接触する可能性がある表面上で使用するのに、安全であるとみなされている抗酸化剤である。

【0039】

任意のこのような化合物は、合成抗酸化剤について前に記載したクラスおよびサブクラス

10

20

30

40

50

の、1つまたは複数の抗酸化機構を示すことができる。しかしながら、これらの大部分またはすべては、おそらくフリー・ラジカルスカベンジャー、すなわち第1の抗酸化剤である。ハーブ、スパイス、シリアル、コーヒーおよび豆、油および種、茶葉およびタンパク質加水分解物を含めた、抗酸化活性を示す天然物質の多様な源が報告されている。抽出物から単離された、抗酸化活性を示す役割を担う活性化合物には、化学物質クラス：トコフェロール、フラバノイド、リン脂質、有機酸およびその誘導体、タンニン、メラノイジン、テルペン、ステロール、マイラード反応生成物およびアミノ酸からの化合物がある。その構造に応じて、抗酸化剤は水溶性または油溶性であってよく、両方のタイプが本発明に有用である。

【0040】

カルノゾール、カルノシン酸、ロスマノール、ロスマリン酸、ロスマリキノンおよびロスマリジフェノールは、抗酸化活性を示すローズマリーの葉の活性成分として知られている。さらに、2つの主要なフェノール抗酸化剤成分、没食子酸およびオイゲノールはクローブから誘導される。セージ、マジョラム、オレガノおよびタイムなどの、ハーブおよびスパイスの抽出物から単離された多数の化合物の中では、いくつかが強力な抗酸化性を有していることが知られている。他の天然の抗酸化剤には、-カロチン、コーヒー酸、キナ酸およびフェルラ酸、およびコーヒー酸のステロール（シトステロール、カンペステロール、グラミステロール、およびシクロアルテノール）エステルがある。ステロールおよびコーヒー酸のトリテルペンアルコールエステルは、適切ではない。さらに、強力な抗酸化活性を示すことが知られているこのような化合物には、ケイ皮酸、シナピン酸、バニリン酸、シリンジ酸およびクマリン酸がある。

【0041】

カルダノールは、フェニル環上にメタ(3-)15-炭素鎖を有するモノヒドロキシルフェノールの混合物である。カシューナッツの殻の液体からの留出物として、これが単離される。アナカルジン酸（3-n-サリチル酸ペンタデシル）が主な成分であるが（80～85%）、カルダノール（3-n-ペンタデシル-フェノール）およびカルドール（3-n-ペンタデシル-レゾルシノール）、およびメチルカルダノール（2-メチル-5-n-ペンタデシル-レゾルシノール）が少量存在する。カルドールおよびカルダノールは市販されている。オリザノールとは、分子量が大きく揮発性が低いフェルラ酸（4-ヒドロキシ-3-メトキシケイ酸）と反応した、エステル化したステロールのグループを指す。セサモール、セサミノールおよびセサモリノ化合物はゴマ油の成分であり、抗酸化性がある。セサモールは容易に酸化されてセサモール二量体になり、さらなる酸化によってセサモールキノン二量体が生じる。

【0042】

トコフェロールは、強力な抗酸化性を与える。大部分の、あるいは天然の抗酸化剤と同様に、トコフェロールは、それらのフェノール基の近くのフリー・ラジカルを除去することによって働き、これによって自動酸化によるラジカル配列の伝達ステップを遅らせる。いくつかの条件下では、トコフェロールは、たとえば二量体、三量体などの高分子量の物質を油中において形成することができる。トコトリエノールは、飽和状態のフィチル鎖ではなく不飽和の側鎖が存在するという構造的な違いがある、関連するクラスの化合物である。トコトリエノールの抗酸化活性は、トコフェロールによって示される活性より低い。トコフェロールおよびトコトリエノールの両方は、アスコルビン酸、クエン酸、酒石酸およびアミノ酸と相乗的に働くことが知られている。

【0043】

いくつかの多価フェノールフラバノイド化合物は、第1の抗酸化剤、キレート化合物、スーパー・オキシドアニオンスカベンジャーとして働く。これらの化合物は、「連鎖切断型」および「金属不活性化」機構の両方によって働く。フラバノイドのクラスは、その主要なメンバーがフラバノール、フラボン、イソフラボン、アントシアニン、カテキン、プロアントシアニジンおよびオーロンを含む、サブグループに分けられる。関連化合物には、ケイ皮酸およびフェルラ酸、およびそれらのエステルがあり、これらのうちの幾つかはフラ

10

20

30

40

50

バノイドの前駆物質である。茶葉は豊富であり、安価であり、容易に入手可能なフラバノイド（主にカテキン）の源である。酸化されるとフラバノイドは、複合した多価フェノール構造を有するポリマーを形成し、それ自体が抗酸化活性を示す。

【0044】

脂質の酸化を遅らせる際の抗酸化剤としてBHAおよび-トコフェロールより優れているのは、アスコルビン酸、トコフェロール、クエン酸、および酒石酸と共に茶から抽出することができる、エピガロカテキンガレートである。フラバノールの抗酸化活性は、3位のヒドロキシ基、ピロン環中の4位のケトンおよび2,3位に存在する二重結合と主に関連がある。3',4'および5',7または8位に存在するヒドロキシ基も、抗酸化性に貢献している。

10

【0045】

ルチンおよびクロロゲン酸も抗酸化性を示し、芳香族官能基に結合した糖部分を有している。このタイプの化合物は特に興味深い。なぜなら、これらの化合物は、水性相と有機（脂質）相の間で分かれることができるからである。

【0046】

天然の抗酸化剤の他のグループは、タンニン、タンニン酸、および関連化合物である。それは、植物由来の多価フェノール化合物の広範囲のグループである。タンニンは、タンパク質を沈殿させるその能力によって特徴付けられる。

【0047】

抗酸化剤の構造

20

本発明の目的に好ましい抗酸化剤は、以下の基礎構造：

【0048】

【化4】



の1つ、または、1つまたは両方のOH（好ましくは1つのみ）のHが有機基によって置換されているその誘導体を含む抗酸化剤である。有機基は-Rまたは-CORであってもよく、Rは（置換された）アルキル、アルケニル、炭素環式または複素環式基であることが好ましい。これらの基礎構造は、炭素環式環の一部であることが好ましい。前述した多くの天然および合成抗酸化剤は、この範疇に入る。よく知られている例は、アスコルビン酸、およびその立体異性体および塩、パルミチン酸アスコルビルなどのアスコルビル誘導体、および他のアスコルビルエステルである。本発明の目的のために、「アスコルビン酸」という語は、その立体異性体も含む。

30

【0049】

炭素環式環がベンゼン環である場合、基礎構造はそれぞれ1,2-および1,4-ジヒドロキシベンゼンユニットを、あるいはその誘導体を表す。1,2-ジヒドロキシベンゼン（誘導体）の基礎構造を有する化合物の適切な例は、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸およびバニリン酸およびそれらのアミド、エステル、塩および類似の誘導体、およびセサモールおよびその誘導体である。1,4-ジヒドロキシベンゼン誘導体の基礎構造を有する化合物の適切な例は、ベンゼン環の一部とフェノール酸素の1つが一緒に複素環式環の一部を形成している、トコフェロールおよびトコトリエノールである。

40

【0050】

1,2-ジヒドロキシベンゼンの基礎構造を有する、特異的で非常に有用であるサブクラスの化合物は、3,4,5-トリヒドロキシベンゾイル構造を有する化合物、または置換されたその誘導体によって形成される。したがって、没食子酸およびそのアミド、エステルおよび塩が特に好ましく、タンニン酸およびタンニンも同様である。タンニン酸およびタンニンは、1つのユニットのベンゾイル基が次のユニットのフェノール酸素とエステル結合を形成している、複数の3,4,5-トリヒドロキシベンゾイルユニットを含む。

50

【0051】

タンニン酸は、本発明の目的に好ましい抗酸化剤である。タンニン酸は、ガロタンニン酸またはペンタ - (m - ジガロリル) - グルコース ($C_{7_6}H_{5_2}O_{4_6}$) として表されることもある。しかしながら、市販のタンニン酸は、通常は植物および没食子のナツツ、樹の樹皮および他の植物部分から得られ、このような物質は没食子酸の誘導体であることが知られている。本明細書で使用する「タンニン酸」という語は、あらゆるこのような物質を包含すると考えられる。前述したように、タンニンを含む茶の抽出物(たとえば、JP-A-07/228, 892 の組成物中で使用されるようなもの)は、タンニン酸の含有量が非常に低い。

【0052】

10

本発明の他の態様は、界面活性剤、

- a) タンニン酸、そのエステルおよび塩、
- b) 没食子酸、そのアミド、エステルおよび塩、
- c) トコフェロールおよびトコトリエノール、
- d) アスコルビン酸、その塩およびアスコルビル誘導体、
- e) a と b の混合物、
- f) a と c の混合物、
- g) a と d の混合物、
- h) b と c の混合物、
- i) b と d の混合物、
- j) c と d の混合物、
- k) a 、 b および c ; a 、 b および d ; a 、 c および d ; b 、 c および d ; および a 、 b 、 c および d の混合物、

20

から選択される抗酸化剤を、場合によっては1つまたは複数の他の抗酸化剤物質と組み合わせて、0.05重量%を超える量、好ましくは、0.1重量%~1.0重量%、および水を含む洗浄組成物を提供する。界面活性剤および界面活性剤配合物の好ましいタイプおよび量は、本明細書の他の場所に列挙する。抗酸化剤の最小量は0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、または0.2重量%であってもよく、最大量は5重量%、2.5重量%、1.5重量%または1重量%であってもよい。

【0053】

30

抗酸化剤の使用の形

抗酸化剤は非希釈形、あるいは希釈形で表面に施用することができる。好ましくは、抗酸化剤は、溶液、乳濁液または分散液などの液体の希釈形で施用されるか、抗酸化剤を含浸させてあるか、あるいは抗酸化剤を含む溶液、乳濁液または分散液を含浸させてある拭き物によって施用される。適切な液体調合物には、溶媒中の抗酸化物質の溶液、分散液または乳濁液がある。溶媒は有機溶媒、たとえばエタノールまたはイソプロパノール、または水、または有機溶媒と水の混合物であってもよいが、水が好ましい。本明細書で「組成物」とも呼ぶ液体調合物は、抗酸化剤を堆積させるためにのみ使用してもよいし、あるいは、これらは、表面上において洗浄などの追加的な機能を有していてもよい。硬質表面洗浄組成物は、以下でさらに記載する。

【0054】

40

組成物が表面上に抗酸化剤を堆積させることのみ、あるいは主にこのことを意図している場合でさえも、液体中に、あるいは表面上に抗酸化剤を分散させるのを助けるために、組成物は乳化剤などの他の成分を含んでいてもよい。しかしながら、このような組成物は洗浄性界面活性剤は一般に必要とせず、したがって、界面活性剤の含有量は0.1重量%未満、またはさらに0.05重量%未満、あるいは0でさえある可能性がある。しかしながら組成物は、硬質表面洗浄組成物について以下に記載するように、金属イオン封鎖剤を含んでいてもよい。

【0055】

組成物は、抗酸化剤物質を表面上に堆積させるのに適していなければならない。抗酸化剤

50

は任意の適切な形で、たとえば溶液または分散液として、組成物中に存在してもよい。反対のことを表すかあるいは暗示する場合以外は、組成物は、使用時に湿らせる固体形であってもよい。しかしながら好ましい実施形態、および本発明のいくつかの態様では、全体として組成物は液体、より好ましくは水性の液体である。「液体」という語は、溶液、分散液、乳濁液、ゲル、ペーストなどを含む。このような液体については一般的な pH 制限は存在しないが、pH は 12 未満に保つことが好ましい。さらに、タンニン酸などのいくつかの抗酸化剤は、高い pH で保つと黒ずんだ色の濃縮産物を形成する傾向がある。このような抗酸化剤については、この現象が起こるのを防ぐほど充分低く、たとえば 8 未満、より好ましくは 7、6 あるいはさらに 5.5 未満に pH を保つことが好ましい。

【0056】

10

一般に、任意のこのような組成物の抗酸化剤成分の合計は、たとえばその組成物の 0.01 重量% ~ 1.0 重量%、好ましくは 0.05 重量% ~ 5 重量% であってもよい。多くの場合、望ましい効果を得るためにには、せいぜい 1 % の量で充分であろう。

【0057】

組成物は、任意の適切な手段によって施用することができる。たとえば組成物は、容器から、またはエアゾール缶から、あるいは引き金式のスプレーパリケータから、表面上にかけるかあるいはスプレーすることができる。

【0058】

洗浄組成物

本発明において使用するための洗浄組成物は、前述した性質の任意の適切な組合せを有することとは別に、任意の通常の洗浄成分を含んでいてもよい。

【0059】

洗浄組成物は、少なくとも 1 つの洗浄性界面活性剤、および任意選択の他の洗浄成分を含むことが好ましい。

【0060】

洗浄組成物が液体である場合、このような液体は硬質表面を洗浄するのに特に（独占的でなくとも）有用であることが好ましい。この液体組成物は、希薄あるいは粘性液体またはゲルの形、あるいは泡の形、ペーストのムースの形であってもよい。液体が、 21 s^{-1} のせん断速度で測定した（Brookfield 粘度計、20）、少なくとも 100 センチポアズ (mPa·s)、好ましくは少なくとも 150 あるいはさらに 200 mPa·s の粘度であるが、好ましくは 5,000 センチポアズを超えない、より好ましくはせいぜい 2000 の粘度を有する、粘性のあるものあるいはゲル様のものである場合、液体組成物は特に好ましい。せん断減粘性の液体またはゲルは、硬質表面の洗浄中の抗酸化剤の好ましい感覚効果を高め、これらは消費者に非常に魅力的であり、したがって本発明の好ましい実施形態である。組成物中に整然としているかあるいは液状の結晶相を作製するために、1つまたは複数の界面活性剤、水、および（通常は）電解質を使用する、「内部構造系」によって粘性をもたらすことができる。代替的あるいは追加的に、増粘ポリマーを加えることができ、これらの多く、たとえばポリ(メタ)クリル酸(塩)、ポリマレイン酸などのポリカルボン酸(塩)タイプのポリマー、および(メタ)クリル酸および/または無水マレイン酸とさまざまな他のビニルモノマーのコポリマー、またはセルロース誘導体などの多糖類、あるいはたとえばキサンタンガム、グアガムなどの植物性または微生物性のガムは当分野で知られている。見た目にきれいな透き通った粘性のある液体を与えるその能力のために、キサンタンガムが特に好ましい。

30

40

【0061】

通常フォームおよびムースは、分配する製品をガス化するかあるいは空気を含ませるディスペンサーから供給される。

【0062】

したがって、本発明の他の態様は、12 未満の pH を有しており抗酸化剤を含有する液体組成物を含み、前記組成物は 21 s^{-1} のせん断速度で少なくとも 100 mPa·s の粘度を有し、組成物中の抗酸化剤の全量は組成物の少なくとも 0.05 重量% である。

50

【 0 0 6 3 】

好みしい組成物はあまり発泡しないか、あるいは発泡するかまたはフォームとして施用される場合、そのフォームは容易に壊れ、これによってその後リヌスするか、表面を再度拭いてフォームを除去する必要が無くなる。そのため、表面上に残っている抗酸化剤の量は最大である。

【 0 0 6 4 】

界面活性剤：

本発明による（あるいは本発明において使用するための）組成物は、一般的にアニオン性、非イオン性、両性、双極イオン性またはカチオン性界面活性剤から選択される洗剤界面活性剤を含みうる。組成物は一般に、少なくとも0.05重量%、好みしくは少なくとも0.1、0.2、0.5あるいはさらに1重量%ではあるが、4.5重量%を超えない、通常はせいぜい2.5、1.5あるいはさらに1.0重量%の合計界面活性剤を含む。組成物は少なくともアニオン性および／または非イオン性界面活性剤を含むことが好みしく、少なくとも非イオン性界面活性剤を含むことがさらに好みしい。

10

【 0 0 6 5 】

適切な合成（非せっけん）アニオン性界面活性剤は、分子構造中に8～22個の炭素原子を含むアルキル基を有する有機硫酸エステルおよびスルホン酸の、水溶性の塩である。

【 0 0 6 6 】

このようなアニオン性界面活性剤の例は、

20

（第一級）長鎖（たとえば8～22個の炭素原子）アルコールの硫酸エステル（以後はPASと呼ぶ）、特に獣脂またはココナッツ油のグリセリドを還元して得られる脂肪アルコールを硫酸化することによって得られるもの、

アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル基が6～20個の炭素原子を含むものなど、第二級のアルカンスルホン酸の水溶性の塩である。

【 0 0 6 7 】

さらに、

スルホン酸アルキルグリセリルエーテル、特に獣脂およびココナッツ油から誘導される脂肪アルコールのエーテル、

脂肪酸モノグリセリドの硫酸エステル、

1モルの脂肪アルコールと1～6モルのエチレンオキシドの反応生成物の硫酸エステルの塩、

30

1分子当たり1～8個のエチレンオキシユニットを有しており、アルキル基が4～14個の炭素原子を含むアルキルフェノールエチレンオキシエーテルの硫酸エステルの塩、

イセチオン酸によってエステル化されておりアルカリによって中和されている脂肪酸の反応生成物、

および前述したものの混合物も適切である。

40

【 0 0 6 8 】

好みしい水溶性の合成アニオン性界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸、オレフィンスルホン酸とアルキル硫酸の混合物、および脂肪酸モノグリセリドの硫酸エステルの、アルカリ金属（ナトリウムおよびカリウムなど）およびアルカリ土類金属（カルシウムおよびマグネシウムなど）塩である。最も好みしいアニオン性界面活性剤は、直鎖または分枝鎖のアルキル基中に6～20個の炭素原子を含む、アルキルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル芳香族スルホン酸塩であり、特にその具体例はアルキルベンゼンスルホン酸、またはアルキルトルエンスルホン酸、アルキルキシレンスルホン酸またはアルキルフェノールスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ジアミルナフタレンスルホン酸アンモニウム、およびジノニルナフタレンスルホン酸ナトリウムである。

【 0 0 6 9 】

合成アニオン性界面活性剤を使用する場合、本発明の組成物中に存在する量は、一般に少なくとも0.2%、好みしくは少なくとも0.5%、より好みしくは少なくとも1.0%であるが、2.0%を超えず、好みしくはせいぜい1.0%、より好みしくはせいぜい8%で

50

あろう。

【0070】

広義には、本発明からせっけんが除外されるわけではないが、本発明の（あるいは本発明において使用するための）組成物は実質的にせっけんを含まず、たとえば5重量%未満、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満のせっけんを含むか、特別な場合はせっけんを全く含まない。

【0071】

適切な非イオン性界面活性剤は、本来親水性であるアルケレンオキシド基と本来脂肪族またはアルキル芳香族であってよい有機疎水性化合物が縮合することによって生成される化合物として広義に記載することができる。任意の特定の疎水基に結合している親水性またはポリオキシアルキレンラジカルの長さを容易に調節して、親水性要素と疎水性要素の間で望ましい均衡状態を有している水溶性化合物を生じさせることができる。これによって、組成物中の有機溶媒および考えられる炭化水素の補助溶媒の存在を考慮して、適切なHLBを有する非イオン性界面活性剤を選択することができる。10

【0072】

具体例には、ココナツツアルコール1モル当たり2~15モルのエチレンオキシドを有するココナツ油エチレンオキシド縮合体、アルキル基が6~12個の炭素原子を含むアルキルフェノールとアルキルフェノール1モル当たり5~25モルのエチレンオキシドの縮合体、エチレンジアミンおよびプロピレンオキシドの反応生成物とエチレンオキシドの縮合体、40~80重量%のエチレンオキシ基を含み5,000~11,000の分子量を有する縮合体などの、直鎖または分枝鎖の形状中に8~22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとエチレンオキシドの縮合生成物がある。20

【0073】

他の例は、長鎖脂肪族アルコールと糖の縮合生成物であるアルキルグリコシド；1つのRが炭素原子8~18個のアルキル基であり、他のRがそれぞれ炭素原子1~3個のアルキル基またはヒドロキシアルキル基である、構造RRRNOの第三級アミンオキシド、たとえばジメチルドデシルアミンオキシド；1つのRが炭素原子8~18個のアルキル基であり、他のRがそれぞれ炭素原子1~3個のアルキル基またはヒドロキシアルキル基である、構造RRRPOの第三級ホスフィンオキシド、たとえばジメチル-ドデシルホスフィンオキシド；および1つのRが炭素原子10~18個のアルキル基であり、他がメチルまたはエチルである、構造RRSOのジアルキルスルホキシド、たとえばメチルテトラデシルスルホキシド；脂肪酸アルキロールアミド；脂肪酸アルキロールアミドとアルキルメルカプタンのアルケレンオキシド縮合体である。エトキシリ化脂肪族アルコールが特に好ましい。30

【0074】

本発明の洗浄組成物中に使用する非イオン性界面活性剤の量は、好ましくは少なくとも0.1重量%、より好ましくは少なくとも0.2重量%、最も好ましくは少なくとも0.5重量%、あるいはさらに1重量%であろう。最大量は適切には15%、好ましくは10%、および最も好ましくは7%である。

【0075】

組成物は、一定量のアニオン性および非イオン性界面活性剤を含んでよく、この界面活性剤は構造化された液体洗剤組成物、すなわち「自己増粘性」である組成物を提供するように存在する電解質のレベルに留意して選択される。したがって、有機溶媒の存在にもかかわらずいかなる追加の増粘剤の使用も必要とせずに増粘性の液体洗剤組成物を作成することができ、この組成物はそれにもかかわらず、広い温度範囲にわたって長期の貯蔵安定性を有する。40

【0076】

アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の重量比は、前述の考慮事項に留意して変化してよく、界面活性剤の性質に依存するであろうが、1:9~9:1の範囲であることが好ましく、1:4~4:1であることがより好ましい。本発明の任意の態様を例示する50

実施形態によれば、本発明の組成物は、0.1重量%～7重量%の抗酸化剤、0～20重量%、好ましくは0.2重量%～10重量%の、分子中に8～22個の炭素原子を有するアルキルラジカルを含む、水溶性の合成アニオン性硫酸またはスルホン酸界面活性剤塩、および縮合体が脂肪族アルコール1モル当たり2～15モルのエチレンオキシドを有するような、分子中に8～22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとエチレンオキシドの縮合から誘導された、0.2～7重量%のエトキシリ化非イオン性界面活性剤を含んでよく、残りは他の任意選択の成分および水である。

【0077】

場合によっては使用することができる適切な両性界面活性剤は、炭素原子8～18個のアルキル基およびアニオン水溶性の基で置換された脂肪族基を含む、脂肪族第二級および第三級アミンの誘導体、たとえば3-ドデシルアミノ-プロピオン酸ナトリウム、3-ドデシルアミノプロパンスルホン酸ナトリウム、およびN-2-ヒドロキシデシル-N-メチルタウリン酸ナトリウムである。10

【0078】

場合によっては使用することができる適切なカチオン性界面活性剤は、炭素原子が8～18個の脂肪族基を1つまたは2つ、および小さな脂肪族（たとえばメチル）基を2つまたは3つ有する第四級アンモニウム塩、たとえばセチルトリメチルアンモニウムプロミドである。

【0079】

場合によっては使用することができる適切な双極イオン性界面活性剤は、炭素原子8～18個のアルキル基およびアニオン水溶性基で置換された脂肪族基を有する、脂肪族第四級アンモニウム、スルホニウムおよびホスホニウム化合物の誘導体、たとえば3-(N,N-ジメチル-N-ヘキサデシルアンモニウム)プロパン-1-スルホネートベタイン、3-(ドデシルメチルスルホニウム)プロパン-1-スルホネートベタイン、および3-(セチルメチルホスホニウム)エタンスルホネートベタインである。20

【0080】

適切な界面活性剤の他の例は、よく知られている教本SchwartzおよびPerry、「Interscience 1949による「Surface Active Agents」Vol. 1、Schwartz、およびPerryおよびBerch、Interscience 1958によるVol. 2中、Manufacturing Confections Companyによって公開された「McCutcheon's Emulsifiers and Detergents」の現代版中、あるいは「Tenside-Taschenbuch」、H. Stache、2nd Edn.、Carl Hauser Verlag、1981中に与えられた、表面活性剤として一般的に使用される化合物である。30

【0081】

本発明による組成物は、その洗浄性を促進する他の成分を含むことができる。たとえば組成物は、ニトリロ三酢酸（塩）、ポリカルボン酸（塩）、クエン酸（塩）、ジカルボン酸、水溶性リン酸（塩）（特にオルト、ピロ、またはポリリン酸（塩）またはこれらの混合物）、ゼオライトおよびこれらの混合物などの洗剤用ビルダーを、25%までの量含むことができる。ビルダーが存在する場合、組成物の少なくとも0.1%を形成することができる。ビルダーが存在する場合、組成物の少なくとも0.1%を形成することができる。40

【0082】

本発明による組成物は研磨剤を含んでよい。しかしながら、研磨剤は一般には好ましくない。なぜなら、研磨剤は表面上に堆積される抗酸化剤フィルムに有害であるか、あるいはこれらを除去する傾向があるからである。前述したいくつかのビルダーは、水への溶解度を超える量で存在する場合研磨剤としてさらに機能することができる。

【0083】

エチレンジアミン四酢酸、ポリリン酸（塩）（DEQUESR（登録商標）範囲）および（オルト、ピロ、ポリ）リン酸／リン酸塩（以後はまとめて「リン酸（塩）」と呼ぶ）、50

および広くさまざまな多官能性の有機酸（特にクエン酸）および塩などの金属イオン封鎖剤も場合によっては使用することができる。ただし、これらは抗酸化剤と適合性があるものとする。このような封鎖剤は、タンニン酸、タンニンおよび没食子酸および誘導体の場合と同様に、金属との有色の複合体を形成することができる抗酸化剤と組み合わせると非常に有用である。このような封鎖剤の量は、それが存在する場合、通常は組成物の0.05重量%と5重量%の間、好ましくは0.1~1%である。したがって、本発明の目的に非常に有用なのは、0.1~1重量%、好ましくは0.15~0.5重量%の量の、タンニン酸および/または没食子酸またはこれらの誘導体とクエン酸またはリン酸（塩）の組合せである。具体例には0.1~1重量%の合計量、1:5と5:1の間の比の、タンニン酸+クエン酸、没食子酸+クエン酸、没食子酸プロピル+クエン酸、没食子酸プロピル+リン酸がある。10

【0084】

本発明による組成物用の他の任意選択の成分は、使用中に過剰なせっけん泡を生成する傾向がある組成物において使用することができるせっけん泡調節物質である。

【0085】

せっけん泡調節物質の一例はせっけんである。せっけんは脂肪酸の塩であり、せっけんには約8個~約24個の炭素原子、好ましくは約10個~約20個の炭素原子を含む脂肪酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩などのアルカリ金属せっけんがある。特に有用なのは、ココナッツ油およびアメリカホドイモ油から誘導された脂肪酸の混合物の、ナトリウムおよびカリウム、モノ、ジおよびトリエタノールアミン塩である。使用するとき、せっけんの量は組成物の少なくとも0.005重量%、好ましくは0.1重量%~2重量%を形成することができる。Pri fac 7901（登録商標）などの脂肪酸せっけんは、この目的に適していることが発見されている。20

【0086】

せっけん泡調節物質の他の例はシリコーン油である。炭化水素の補助溶媒が充分な高レベルで存在するとき、これ自体がいくらかのあるいはあらゆる所望の消泡活性を与えることができる。

【0087】

本発明による組成物は、既に述べた成分に加えて、着色剤、白色染料、蛍光増白剤、汚れ懸濁剤、洗浄酵素、ゲル調節剤、凍結解凍安定剤、殺菌剤、防腐剤（たとえば1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン）、および水溶化助剤（hydro trope）などの、さまざまな他の任意選択成分も含むことができる。次亜ハロゲン酸塩または過酸化水素などの漂白剤は、それらが抗酸化剤と適合する程度に存在してよい。一般に、本発明による組成物は漂白剤を含まない。しかしながら、漂白剤を含む組成物および抗酸化剤を含む組成物を別々に保存し、使用時に混合して、両方の利点を併せた混合漂白剤/抗酸化剤組成物を提供することができる。この目的のために好都合な、いわゆる「二重区画」容器が当分野で知られている。このような容器は、2つの（またはそれより多くの）別のチャンバすなわち区画を含み、その中に液体を互いに別々に保存することができる。容器はさらに、分配の直前または分配中に液体を混合しながら、これらの液体と一緒に分配するための分配手段を含む。30

【0088】

本発明による液体である（本明細書で前に定義した）硬質表面処理用組成物は、12未満のpHを有することが好ましく、10あるいはさらに8未満のpHを有することがより好ましい。好ましい組成物は、中性あるいは若干酸性のpH、すなわちせいぜい7、好ましくはせいぜい6、特にせいぜい5.5、あるいはさらに4.5未満のpHを有している。しかしながら、酸性感受性表面に対するダメージを回避するために、組成物が酸性すぎない、好ましくはpHは少なくとも2、より好ましくは少なくとも2.5であることが好ましい。pHは3~4.5の範囲にあることが最も好ましい。40

【0089】

本発明による洗浄組成物の、有用な任意選択の成分は有機溶媒である。水中での溶解度が50

少なくとも 1 重量 % である溶媒が好ましい。適切な例は、C 1 ~ C 4 アルカノール、モノおよびジエチレン、およびモノおよびジプロピレングリコール、およびそれらのモノアルキルエーテルである。

【 0 0 9 0 】

液体ディスペンサー

液体組成物は、任意の適切な手段によって保存し分配することができるが、スプレー式アプリケータが特に好ましい。ポンプ式ディスペンサー（スプレー式にせよ非スプレー式にせよ）、および注入アプリケータ（ボトルなど）も考えられる。

【 0 0 9 1 】

したがって本発明の他の態様は、本発明による液体製品用のディスペンサーであって、液体培地に溶けた抗酸化剤、または 8 未満の pH を有しており抗酸化剤を含む液体組成物を含む貯蔵器、および液体をスプレーの形で分配するためのスプレー手段を含むディスペンサーを提供する。10

【 0 0 9 2 】

スプレー手段は引き金式スプレーであることが好ましいが、スプレーまたはエアロゾルの形で液体を噴出させるための任意の機械的手段であってよい。

【 0 0 9 3 】

拭き物

拭き物を非希釈の抗酸化剤、または抗酸化剤を含む溶液 / 乳濁液 / 分散液で含浸させることができる。材料は乾燥しているか、あるいはより好ましくは湿った形（すなわち、希薄または粘性液体として）に含浸されていてよい。適切な拭き物には、織布または不織布、天然または合成スポンジまたはスポンジ状シーツ、「スキージー」材料などがある。20

【 0 0 9 4 】

本発明の他の態様は、抗酸化剤または抗酸化剤を含む組成物、本明細書の他の個所で定義あるいは記載した任意の組成物などで含浸させた拭き物を提供する。拭き物に含浸させる組成物は、洗剤界面活性剤も含むことが好ましい。場合によっては、かつ好ましくは、拭き物「中」の組成物は、前述した溶媒などの有機溶媒も含む。

【 0 0 9 5 】

本発明の他の態様は、機械による食器洗浄作業において使用するための抗酸化剤を含む組成物を提供する。抗酸化剤は機械による食器洗浄業界でよく知られているように、リンス助剤組成物に加えるのに非常に適している。一般にこのような組成物は、クエン酸などの有機酸、および / または湿潤界面活性剤、特に非イオン性湿潤界面活性剤を含む水性の液体である。抗酸化剤は、少なくとも 0.05 重量 % 、 20 重量 % まで、より好ましくは 10 重量 % までの量でリンス助剤組成物に加えることができる。本発明による抗酸化剤を含むリンス助剤で処理した後に汚される瀬戸物、台所および調理用品は、次の機械化された食器洗浄ステップにおいて、より容易により完全に洗浄される。洗浄組成物およびリンス助剤が組み込まれている完全な食器洗浄製品の不可欠な一部であるリンス助剤中に、本発明に従って抗酸化剤を使用することもできる。30

【 0 0 9 6 】

以下の実施例を参照することによって、本発明をさらに説明する。

【 0 0 9 7 】

実施例

以下の実施例では、他に特に述べない限り、パーセンテージはすべて重量によるものとする。

【 0 0 9 8 】

実施例 1 - キッチン用スプレーの組成

L i a l 1 1 1 1 0 E O 非イオン性活性剤	2 %
L A S 酸性アニオン性活性剤	3 %
タンニン酸 (T a n e x A L S O K)	0 . 5 %
硫酸マグネシウム七水和物	0 . 9 %

10

20

30

40

50

Radimix ジカルボン酸	0 . 4 %
Proxel GXL防腐剤	0 . 016 %
香料	0 . 35 %
クメンスルホン酸ナトリウム水溶化助剤	1 %
プロピレングリコールt - プチルエーテル溶媒	2 %
水酸化ナトリウム	pH 4 . 5まで

実施例2 - キッチン用スプレーの組成

実施例1と同様であるが、タンニン酸を0 . 25%のアスコルビン酸パルミテートおよび0 . 25%の-トコフェロールに置き換えた。

【0099】

10

対照1

実施例1と同様であるが、タンニン酸は用いない。

【0100】

実施例3 - ゲルの組成

2%	Lial 111-5 EO 非イオン性界面活性剤
5%	Lial 111-10 EO 非イオン性界面活性剤
0 . 5%	タンニン酸 (Taneックス ALsok)
0 . 1%	クエン酸
0 . 10%	Dequest 2010 金属イオン封鎖剤
0 . 2%	Keltrol RD
0 . 08%	Proxel (防腐剤)

残りは水

pHは水酸化ナトリウムを用いて4 . 5に調節した

粘度: 130 cps (21 s⁻¹) 32 cps (106 s⁻¹)

対照2

実施例3と同様であるが、タンニン酸は用いない。

【0101】

実施例4 - 含浸させた拭き物

以下の液体組成物を調製した。

【0102】

30

2 . 88%	イソプロピルアルコール
2 . 16%	ブチルジゴール
0 . 134%	塩化ベンズアルコニウム
0 . 36%	非イオン性界面活性剤 C11 10 EO
0 . 5%	タンニン酸
0 . 144%	香料
0 . 05%	ナトリウムEDTA

残りは水

この組成物を、NaOH / クエン酸を用いてpH 4 . 5に調節した。

【0103】

40

70%ビスコース / 30%ポリエステル布である不織布の形である拭き物を、拭き物小分け用の箱の中で積み重ね、液体組成物を注入によって含浸させた。

【0104】

評価

支持体の詳細

ステンレス鋼支持体を、洗浄試験用に使用した。これは、380mm × 300mmのサイズのブラシかけしたステンレス鋼であった。(Merseyside Metal Services Ltd)によって供給される、グレード304 シートBS1449 Pt 2 1983)。このサイズのタイルは、洗浄するための2つのエリアを収容しており、1つはタイルの左側、1つはタイルの右側にある。洗浄するためのそれぞれのエリアは、

50

215mm × 150mmである。

【0105】

ステンレスタイルの予備洗浄

以下のような洗浄実験の前に、タイルを予備洗浄した。

【0106】

市販液体研磨剤クリーナー(J i f C r e a m クリーナー)、湿った J - c l o t h で洗浄し、温水でリーンスする、

液体の食器洗浄用洗剤(P e r s i l (商標) 食器洗浄用液体)、湿った J - c l o t h で洗浄し、温水でリーンスする、

か焼し、湿った J - c l o t h で洗浄し、温水でリーンスし、最後に脱イオン水でリーンスする、
10

タイルを水切り乾燥させた後、これをペーパータオルで拭き、すべてのか焼堆積物を確実に取り除く。

【0107】

ステンレス鋼タイルへの予備処理の適用

予備処理するタイルの2つのエリアをはっきりと示す厚紙台をステンレス鋼タイル上に置いた。215mm × 150mmのエリアの1つに実施例の組成物のピペットアリコート1.0mlの約半分を、予備処理するエリアの上部の150mm部分上に一直線に施用した。実施例の組成物1.0mlの残り分はこのエリアの下部の150mm部分に同様に施用した。厚紙台を注意深く早急に鋼タイルから除去して、予備処理したエリア全体にわたって施用した原型を拭いた。湿らせ手で絞ったJ - c l o t h (登録商標)(脱イオン水)を、150mmのプラスチック定規の周辺で折りたたんだ。これを使用して、試験する組成物のアリコート1.0mlを鋼表面上に広げた。4つの線状の拭き物、2つは上方用拭き物および2つは下方用拭き物を使用して、指定エリアに原型を広げ、いずれの場合も、洗浄用に4つの複製を作製した。予備処理を適用した後、脱水ヒマシ油の汚れをスプレーする前にタイルを2時間乾燥させた。
20

【0108】

予備処理したステンレス鋼タイルの汚損および熟成

異なる実験間の優れた再現性を保証するために、標準的な条件下において通風室内で、ヒマシ油の汚れのスプレーを行った。この汚れは脱水ヒマシ油および0.2%の脂質性の赤い7B染料であった。使用しないときはこれを冷蔵庫に保存した。スプレー前に、これを周囲温度に平衡化させた。
30

【0109】

通風室の壁/床および実験室用ジャッキはペーパータオルで覆った。実験室用ジャッキを使用して、タイルをスプレーするのに実用的な高さに上げた。実験室用ジャッキの高さは200mmであり、通風室の裏側の中央に位置していた。実験室用ジャッキの上部で、通風室の裏壁から40mmのラインに印を付け、スプレー前にそれぞれの鋼タイル用の位置ラインとしてこれを使用した。実験室用ジャッキ上の40mmのラインから、平行して270mmのラインに、通風室の床をベースとして印を付けた。ここが、スプレー時に p e r s p e x (商標) スプレーガイドを位置合わせした場所であった。
40

【0110】

市販の重力充填式スプレー缶を使用して、油性の汚れを鋼タイル上にスプレーした。重力充填式缶の後部ダイアルを閉止位置から半時計回りに360°回転させ、側部ダイアルをこれも閉止位置から半時計回りに270°回転させた。重力充填式スプレー缶を床に位置する空気圧縮機ユニットに取り付け、この汚れを鋼タイル上にスプレーするために25p.s.iの圧力を使用した。非使用時にスプレー缶を固定するために、通風室内にクランプスタンドを置いた。脱水ヒマシ油の汚れを、スプレー缶の開いたボウルに注いだ。

【0111】

厚紙スプレー台をステンレス鋼タイルに留め、通風室の後部からの40mmのラインに沿
50

って実験室用ジャッキ上にこれを中央の一目で見渡せる位置に置いた。厚紙スプレー台は、1つが左側でもう1つが右側の窓側エリアである215mm×150mmサイズの2つの切り取ったエリア、およびその2つの窓の間のカード分離境界を有する、ステンレス鋼タイルと同じサイズの長方形のカード片であった。perspex(商標)スプレーガイドは、スプレーされるタイルの第1の窓の前、ちょうど270mmのライン上に位置していた。上部から始めて、次にスプレーガイドのラインまで合計35秒間、タイルのこのエリアをスプレーした。上部から底部までスプレーするのに要した時間は約9秒であり、したがってスプレーガイドの跡は、スプレーされるそれぞれの215mm×150mmエリアについて4回たどられる。タイルの第1のエリアをスプレーした後、第2のエリアの前でperspex(商標)スプレーガイドを再度位置合わせした後に、隣接するエリアをまったく同様にスプレーした。タイル全体を2度スプレーした後に、それを通風室から除去し、厚紙スプレー台を注意深く除去した。スプレーしたタイルをオープン棚に直接積み重ね、それぞれのコーナーに置かれていたアルミニウム環スペーサを使用して、それぞれのステンレス鋼タイルを隔てた。これらのスペーサによって、それぞれのタイルを10mm隔てることができた。すべてのタイルをスプレーし、熟成用にこれらをオープン中にひとまとめにして置いた。

10

20

40

【0112】

85 の温度で1.5時間、タイルを熟成させた。調製したタイルは、翌日まで洗浄しなかった。

【0113】

セルロース製スポンジクロスを使用して、試験表面から汚れを除去するために使用した力を、Nsの力を測定する目的で特別に組み立てられた装置で測定した。汚れを除去するために使用した洗浄組成物は、対照2の組成物であった。したがって、洗浄効果の低下は、予備処理した組成物中の抗酸化剤のみが原因である可能性がある。

【0114】

実施例1、実施例2、および実施例1に対応するタンニン酸を含まない対照1の組成物に関する結果を、表Iに与える。実施例3および対照2の組成物に関する結果は、表IIに与える。

【0115】

与える結果は、4回の反復実験の幾何学的平均値である。

30

【0116】

【表1】

表I

処理	力の平均 (Log 10)	合計の力の平均 (Ns)
処理無し (2分間で完全には洗浄せず)	3.798	6337
対照1	3.212	1639
実施例1	1.998	109
実施例2	2.868	791

【0117】

【表2】

表Ⅱ

処理	力の平均(Log 10)	合計の力の平均(N s)
処理無し	3. 713	5171
対照2	3. 177	1507
実施例3	1. 96	92

【0118】

10

実施例3の組成物を用いてタイルを予備処理することによって、実施例3の結果に匹敵する結果を得た。0.5%のタンニン酸は、以下のものに置き換えた：

0.5% アスコルビン酸
 0.5% -トコフェロール
 0.5% 没食子酸プロピル (pH 5.5、および pH 3.9)
 0.5% タンニン酸 (pH 3.9)
 0.25% 没食子酸 (pH 3.9)
 0.5% コーヒー酸
 0.5% フェルラ酸
 0.5% 3,4-ヒドロキシ-ジヒドロケイ酸
 0.25% アスコルビン酸 + 0.25% -トコフェロール
 0.25% アスコルビン酸 + 0.25% -トコフェロール
 0.5% エピガロカテキンガレート
 0.5% テアフラビンジガレート
 0.1% タンニン酸 + 0.4% クエン酸
 0.25% タンニン酸 + 0.25% クエン酸
 0.25% 没食子酸 + 0.25% クエン酸
 0.25% 没食子酸プロピル + 0.25% クエン酸
 0.25% 没食子酸プロピル + 0.25% リン酸

20

【0119】

30

実施例5

この実施例では、専門的な食器洗浄プロセスにおけるリンス中に、セラミック製の食器にタンニン酸を施用する影響を、数回の汚損／洗浄サイクルの後に評価した。

【0120】

40

以下の試験手順を適用した：

最初にセラミック製の食器を、以下に記載するリンス溶液の1つで前もってリンスし、関連する特定の試験においてさらに使用した。その後、ルートの混合物をスプレーすることによってこれらの食器を全体的に汚した。食器を汚すために使用したルートの混合物は、9.4重量%の脱イオン水中に1重量%のジャガイモのデンプン(たとえばH o n i g)および5重量%のR oux Blanc(たとえばN e s t l e F o o d s e r v i c e s)を溶かすことによって調製した。

【0121】

その後、このようにして得た汚れた食器を25～75に上昇した温度で約2～3分間乾燥させた。その後、この汚れた食器を洗浄ゾーンおよびリンスゾーンを有するマルチタンク型の機械中で洗浄し(2分間)リンスした(約10秒間)。

【0122】

洗浄ゾーンでは標準的なアルカリ洗浄溶液を施用したが、前記溶液は脱イオン水、および1.5g / 水1リットルの濃度でそこに分量した洗浄剤を含んでいた。この洗浄剤は、8重量%のNTA、37重量%のK OH、2重量%のグルコン酸、および53重量%の脱イオン水を含む。

50

【0123】

3つの異なる実験を行った。3つの実験ではすべて標準的なリンス助剤(10%の湿潤非イオン性物質および10%の消泡非イオン性物質を含む)を、0.5g/水1リットルでリンスゾーンに施用した。

【0124】

さらに、追加のリンス製品を実験2および3において施用した。このリンス製品はタンニン酸を含んでおり、実験3ではさらにクエン酸を含んでいた。標準的なリンス助剤と共に食器にスプレーしたこのリンス製品も、0.5g/リンス溶液1リットルで施用した。

【0125】

3つの実験におけるこれらの追加のリンス製品の組成は、以下の通りであった(量は重量%):

【0126】

【表3】

実験	I	II	III
タンニン酸	—	20	20
クエン酸	—	0	10
水	—	80	70

20

【0127】

前述の洗浄溶液およびリンス溶液でセラミック製の食器を処理した後、これらの食器を再び汚した。処理した食器上のデンプンの増加に対する、リンス溶液中においてタンニン酸とクエン酸を組み合わせたことによる影響を、2、5、10回の汚損/洗浄サイクル後に測定し評価した。これらの汚損/洗浄サイクル後に、前記食器上に残っていたデンプンのレベルを、ヨウ素を使用して残っていたデンプンを視覚化することによって評価した。

【0128】

2、5、および10回の洗浄サイクル後の、清潔性に関する結果を以下に示す。

【0129】

【表4】

30

得られた効果 (洗浄%)	2サイクル後	5サイクル後	10サイクル後
実験I (参照、タンニン酸含まず)	41	20	9
実験II (リンス溶液中に タンニン酸0.1g/l)	36	36	49
実験III (リンス溶液中に タンニン酸0.1g/l+クエン 酸0.05g/l)	76	75	86

40

【0130】

これらの結果を考慮すると、標準的な食器洗浄剤を使用することによってもたらされる相当なデンプンの増加は、リンス溶液中に低レベルのタンニン酸を使用することによって、その大部分を防ぐことができると結論付けることができる。さらにこのデンプンの増加は、クエン酸がリンス溶液中に存在するときもさらに妨げられる。この結果によって、クエン酸がタンニン酸の抗汚損効果を促進することが示される。

【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
7 March 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/18531 A1(51) International Patent Classification⁷: C11D 11/00

(GB). GRAHAM, Peter; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). LEACH, Matthew, James; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). MACKAY, Colina; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). NEPLENBROEK, Antonia, Maria; DiverseyLever B.V., Maarssenbroeksdijk 2, NL-3606 AN Maarsen (NL). RANNARD, Steven; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). SUK, Bouke; DiverseyLever B.V., Maarssenbroeksdijk 2, NL-3606 AN Maarsen (NL).

(21) International Application Number: PCT/EP01/09390

(22) International Filing Date: 13 August 2001 (13.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0021182.1 29 August 2000 (29.08.2000) GB

(71) Applicant (for AE, AL, AM, AT, AZ, BA, BE, BF, BG, BI, BR, BY, CE, CG, CH, CI, CM, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GA, GE, GV, GQ, GR, GW, HR, HU, ID, IS, IT, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LR, LT, LU, LV, MA, MC, MD, MG, MK, ML, MR, MV, NE, NL, NO, PL, PT, RO, RU, SE, SI, SK, SN, TD, TG, TJ, TM, TR, UA, UZ, VN, YU only): UNILEVER N.V.[NL/NL]; Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam (NL).

(71) Applicant (for AG, AU, BB, BZ, CA, CY, GB, GD, GH, GM, IE, IL, KE, IK, LS, MN, MW, MZ, NZ, SD, SG, SL, TZ, TZ, UG, ZA, ZW only): UNILEVER PLC [GB/GB]; Unilever House, Blackfriars, London, Greater London EC4P 4BQ (GB).

(71) Applicant (for IN only): HINDUSTAN LEVER LTD [IN/IN]; Hindustan Lever House, 165-166 Backbay Reclamation, Mumbai 400 020 (IN).

(72) Inventors: ASHCROFT, Alexander, Thomas; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). CARVELL, Melvin; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). EVANS, Clare; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW

(74) Agent: DEKKER, Euno; Unilever, Patent Department, Olivier van Noortlaan 120, NL-3133 AT Vlaardingen (NL).

(81) Designated States (national): 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO 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

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 02/18531 A1

(54) Title: CLEANING AID

(57) Abstract: The invention concerns a method of removing soil from a surface, comprises the steps of (a) treating the surface with an antioxidant; (b) allowing the soil to deposit; and (c) cleaning the surface to remove the soil. The invention also concerns the use of antioxidants on surfaces to facilitate removal of soil deposited on the surface treated with the antioxidant.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

1

CLEANING AIDFIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to products to assist or effect
5 the cleaning of a variety of surfaces, particularly hard
surfaces such as stainless steel, formica, perspex, ceramic or
enamel.

BACKGROUND TO THE INVENTION

10 Household surfaces are normally cleaned using compositions
which contain one or more ingredients which assist removal of
fatty/oily/greasy soil and/or any visible staining such as from
associated solid debris. Such compositions may be applied by
pouring or as a spray, such as from a trigger spray dispenser
15 or other aerosol applicator and rubbed with a cloth or other
wipe, optionally followed by rinsing. However, it would be
advantageous if the surface to be cleaned could be treated with
a material, which would assist removal of soil and/or staining
during subsequent cleaning.

20 We have now found that this function may be provided by an
antioxidant.

JP-A-07/228,892 discloses hard surface cleansing compositions
comprising anionic and amphoteric surfactants, a mono- or
polyhydric alcohol and from 0.1% to 7% by weight of a tea leaf
25 extract. In this application and in the references cited
therein tealeaf extract in detergent compositions is said to
prevent such compositions from causing chapping of the skin.
Tea tannins are also said to give a deodorising effect. Whilst

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

2

tannins are commonly known to be an ingredient of tea, actually, tannic acid (an antioxidant) is present only in very small quantities. Moreover, the role of tannins in assisting subsequent soil removal is not disclosed or suggested in this 5 reference, on the contrary: tannins are said to generally adversely affect cleaning, especially of oily soil.

Other disclosures of using extracts of tea or other leaves in hard surface cleaning and/or disinfecting products are in JP-A-07/228,890 and '891, JP-A-08/104,893, JP-A-10/273,698, JP-A-10 11/100,596, JP-A-06/340,897, JP-A-62/167,400, JP-A-59/-047,300 and US 4,220,676, although the products disclosed in the latter two contain no surfactant.

A hard surface cleaner containing from 1% to 70% by weight of anionic surfactants, 0.5% to 20% nonionic surfactants and from 15 0.001% to 5% by weight of tannins is disclosed in JP-A-63/196,693. An example composition comprises 15% alkylbenzene sulphonate anionic surfactant, 5% polyoxy-ethylene sulphate anionic surfactant, 5% coco fatty acid diethanolamide nonionic surfactant and 1% tannic acid.

20 US 4,094,701 discloses aqueous alkaline solutions of pH at least 9 containing a tannin and optionally, surfactant, for cleaning and etching a tin surface in the tin plate/can industry. The amounts of tannin mentioned range from 0.01 to 0.05 wt% of the composition. The amount of surfactant in any 25 such composition never exceeds 0.16 wt%.

US 5,965,514 discloses mildly acidic hard surface cleaning compositions containing amine oxide surfactant, quaternary disinfectant and a nitrogen-containing chelating agent. Optionally, a surface tension reducing agent may be included. 30 In aqueous form, they are said to have good residue/filming

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

3

properties. Ascorbic acid is mentioned among a large number of possible acids to provide acidity, but not among the preferred ones. Tannic acid is mentioned as one of a large number of alternative possible acids useful as surface tension reducing agents. It is stated that preferred members of this list can be used in amounts of from 0.005 to 2 wt%. However, again, tannic acid is not mentioned in this preferred list nor otherwise referred to.

Compositions for stabilising liquid or solid soap compositions for personal washing are disclosed in EP-A-0 955 355. These compositions comprise either one type or one or two different types of antioxidant, one of these being phenolic type defined by a general formula, and a surfactant. The amount of antioxidant in the compositions is given as from 0.001 to 0.15 wt% of the composition, but in the case of a liquid soap, the upper limit is given as 0.05 wt%.

An antifogging agent for glass is described in JP-A-49/113,811. This comprises by weight, 3% dialkyl sulfosuccinate anionic surfactant, 4% higher secondary alkoxyethyl sulfate anionic surfactant, 1% tannic acid, 10% propylene glycol, 5% isopropyl alcohol and 77% water.

CA-A-2 144 021 discloses microbiocidal compositions comprising short and intermediate chain fatty acids, a non-toxic phenolic compound and a solubiliser. The exemplified non-toxic phenolic compounds are compounds, which are antioxidants. They are added to promote the anti-microbial properties of the composition. However, their use to promote cleaning is not disclosed at all. The amount of phenolic compound before dilution of the product is from 1% to 5% by weight.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

4

In EP-A-0 200 264, EP-A-0 487 169 and EP-A-0 509608 antioxidants are mentioned among the many optional components in detergent compositions without any indication as to the purpose for adding them.

5 US 5,895,781 discloses a cleaning composition for removing high oxidation state metal co-ordination complex stains which contain an acid, a reducing agent and a surfactant system. The reducing agent may be isoascorbic acid.

JP-A-03/190999 discloses cleaner compositions for ceramic and 10 metal surfaces comprising an organic acid such as ascorbic acid and an inorganic powder as a scouring agent.

EP-A-0 512 328, US 5,330,673 and US 5,602,090 disclose cleaning compositions containing easily oxidisable terpenes such as cold pressed lemon oil and limonene. The example formulations 15 contain minor amounts of an antioxidant such as butylated hydroxyanisole.

EP-A-1 069 178 discloses fabric treatment compositions comprising a surfactant, a chelating agent, a peroxide bleach and a so called radical scavenger such as propyl gallate or 20 butyl-hydroxy anisole.

In EP-A-0 411 708 acidic hard surface cleaners are described comprising one or more of a large group of organic acids for safe removal of soap scum and lime scale from bathtubs, sinks and tiles and the like. Ascorbic acid is mentioned as one of a 25 large number of suitable organic acids.

In US 6,046,148 acid light duty cleaning compositions are described wherein the acidity is given by an organic acid. Again ascorbic acid is mentioned as one of the many possibilities.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

5

However, it is nowhere disclosed in the prior art that the treatment of a surface with an antioxidant would have any positive effect on the subsequent removal of oily soil thereafter deposited on that surface.

5

DEFINITION OF THE INVENTION

Thus, a first aspect of the present invention provides a method of removing soil from a surface, the method comprising the steps of:

- 10 (a) treating the surface with an antioxidant;
- (b) allowing the soil to deposit; and
- (c) cleaning the surface to remove the soil.

A second aspect of the present invention provides use of an antioxidant for application to a surface to be cleaned subsequently to enable easier removal of soil from the surface during said subsequent cleaning. As a third aspect the invention also provides the use of an antioxidant in the manufacture of compositions for use according to previous aspects of the invention.

20

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Whilst not being bound by any particular theory or explanation, we believe that the antioxidant exerts its effect by being retained on the surface in step (a), so that soil subsequently deposited on the surface in step (b) does not toughen or polymerize, thereby allowing easier removal of the soil in step (c). Therefore, one embodiment of the first aspect of the

invention comprises formation of a film comprising the antioxidant in step (a), e.g. by leaving a solution or liquid composition comprising the antioxidant to dry on the surface. This solution or liquid composition does not itself need to have cleaning properties, since actual cleaning is only performed in step (c) after which preferably step (a) is repeated to apply a new film of antioxidant. However, in a preferred embodiment step (c) is advantageously effected using a hard surface cleaning composition again comprising the antioxidant so that soil is removed and new antioxidant is applied at the same time, thus effectively combining step (c) of the first process according to the first aspect of the invention with step (a) of a subsequent process according to this aspect of the invention. Step (c) is optionally followed by a rinsing step, usually with water.

As used herein, the term "soil" encompasses all kinds of staining or soiling of organic or inorganic origin, whether visible or invisible to the naked eye, including soiling of solid debris and/or with bacteria or other pathogens. The invention is particularly effective for easier removal of fatty soil, more specifically aged or baked-on fatty soil. Usually such fatty soil, as often found e.g. on kitchen surfaces, comprises an oil/fat component in combination with other soil components such as food remains of starchy and/or proteinaceous nature, dust, lime scale deposits, etc.

Thus, in a specific aspect the invention provides a method for removing fatty soil from a surface, the method comprising the steps of:

- (a) treating the surface with an antioxidant;

- (b) allowing the fatty soil to deposit; and
- (c) cleaning the surface to remove the soil.

The present invention may also deliver one or more other benefits such as improved tactile properties of the surface (e.g. smoothness) during and/or after cleaning, reduction of rancid smell and less darkening of the soil before cleaning, less surface corrosion and less noise during cleaning. Further aspects of the present invention comprise use of an antioxidant or composition containing an oxidant, for delivery of one or 5 more of these other benefits in a hard surface cleaning operation and/or use of the antioxidant in the manufacture of 10 products for delivering one or more such other benefits.

Methods, uses as well as compositions and other products 15 according to the present invention are useful for treating any household surfaces, particularly hard surfaces in for example kitchens and bathrooms including cooker tops, extractor fans, work surfaces, cooking utensils, crockery, tiles, floors, baths, toilets, wash basins, showers, dishwashers, taps, sinks, 20 and glass and enamel surfaces in general. These surfaces may, for example, consist of paint (e.g. painted or lacquered wood), plastics, glass, ceramic or metal (e.g. stainless steel or chrome).

The Antioxidant

25 As disclosed in Ingold K.V. *Adv.Chem.Ser.* 75, 296-305 (1968) "Inhibition of Autoxidation", antioxidants fall into two groups, namely primary (or chain-breaking) antioxidants which react with lipid radicals to form more stable radicals, and secondary (or preventative) antioxidants which reduce the rate 30 of chain initiation by various mechanisms. Further

antioxidants may be classified as synthetic or "natural", i.e. derived from natural products.

The following are classes, sub-classes and specific examples of antioxidants, which may be used in methods, uses, articles and compositions according to the present invention. As used herein, the term "antioxidant" in the singular embraces one antioxidant as well as two or more antioxidant materials in combination.

A. Synthetic Antioxidants

10 In general, primary antioxidants are subdivided into chain-breaking acceptors and chain-breaking donors.

Chain-breaking acceptors (sometimes called "preventative antioxidants") reduce oxidation rates by decomposing hydroperoxides into (non-radical) stable end products.

15 Examples of synthetic chain-breaking acceptors include lauryl thiadipropionate, thiadipropionic acid and metal dithiocarbamates.

Chain-breaking donors (sometimes called "hydrogen-donating antioxidants or radical scavengers) function by competing with 20 organic materials for peroxy radicals. Examples of synthetic chain-breaking donors are known in the art. Examples of natural chain-breaking donors include tocopherols, ubiquinol in lipids, uric acid and ascorbic acid in serum.

Secondary antioxidants are subdivided into *inter alia* peroxide decomposers, metal deactivators and (singlet oxygen) quenchers.

Thermally induced homolytic decomposition of peroxides and hydroperoxides to free radicals increases the rate of oxidation. Peroxide decomposers function by decomposition to non-radical species and removes the hydroperoxides as potential

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

9

oxidation initiators. Most peroxide decomposers are derived from trivalent phosphorus compounds, such as phosphites and phosphonites, and divalent sulfur derivatives.

Esters of phosphorous acid derived from aliphatic alcohols and 5 unhindered phenols (e.g. tris(nonylphenyl)phosphate) and hindered phenols (e.g. tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene-diphosphonite and bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-
pentaerythritol)diphosphate) can be used.

10 Thiosynergists are another group of synthetic peroxide decomposers. They are sulfur containing compounds, which are used in conjunction with other (primary) stabilizers to enhance the effectiveness of the primary stabilizers. One commercial thiosynergist is dilaurylthiodipropionate.

15 Metal deactivator compounds, such as hindered phenolic diamides and hindered phenolic ester amides, complex with metal ions to change their redox properties. Metals having suitable oxidation-reduction potentials (e.g. Co, Cu, Fe, Mn, etc.) reduce the length of the autoxidation induction period and
20 increase the oxidation rate. Sequestrants are compounds, which can bind and inactivate metal ions.

Oxamides are synthetic metal deactivator compounds which have long been known. More recently, other chemical classes, notably hydrazides, have become available commercially
25 (optionally used in conjunction with hindered phenolics). Irganox MD 1024 and Naugard XL1 are effective as sole stabilizers as they already contain hindered phenol functionality.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

10

B. Natural Antioxidants

Natural antioxidant compounds are particularly preferred. Natural components have a particular appeal to many consumers. Particularly preferred are those antioxidants which are 5 considered to be safe for use on surfaces which may come into contact with food preparations.

Any such compound may exhibit one or more of the mechanisms of anti-oxidation of the classes and sub-classes as hereinbefore described for the synthetic antioxidants. However, probably 10 most or all of them are free-radical scavengers, i.e. primary antioxidants. Diverse sources of natural materials exhibiting antioxidant activity have been reported including herbs, spices, cereals, coffee and beans, oils and seeds, tea leaves and protein hydrolysates. The active compounds, isolated from 15 the extracts, responsible for exhibiting antioxidant activity include compounds from the chemical classes: tocopherols, flavanoids, phospholipids, organic acids and their derivatives, tannins, melanoidins, terpenes, sterols, Maillard reaction products and amino acids. Depending on the structure the 20 antioxidants may be water-soluble or oil-soluble; both types are useful for the present invention.

Carnosol, carnosic acid, rosmarinol, rosmarinic acid, rosmarinquinone and rosmaridiphenol are known as active 25 components of rosemary leaves which exhibit antioxidant activity. Furthermore, two major phenolic antioxidant components, gallic acid and eugenol are derived from cloves. Of the large number of compounds isolated from the extracts of 30 herbs and spices such as sage, marjoram, oregano and thyme, some are known to have potent antioxidant properties. Other natural antioxidants include β -carotene, caffeic, quinic and ferulic acid, and esters of caffeic acid with sterols

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

11

(sitosterol, campesterol, gramisterol and cycloartenol). The sterol and triterpene alcohol esters of caffeic acid are not suitable. Further such compounds known to exhibit potent antioxidant activity include cinnamic, sinapic, vanillic, 5 syringic and coumaric acids.

Cardanol is a mixture of monohydroxyl phenols with a meta (3-) 15-carbon chain on the phenyl ring. It is isolated as a distillate from cashew nut shell liquid. Anacardic acid (3-n-pentadecylsalicylic acid) is the main component (80-85%) while 10 cardanol (3-n-pentadecyl-phenol) and cardol (3-n-pentadecyl-resorcinol) and methyl cardanol (2-methyl-5-n-pentadecyl-resorcinol) are present in smaller amounts. Cardol and cardanol are commercially available. Oryzanol refers to a group of esterified sterols, which have been reacted with ferulic 15 acid (4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid) having high molecular weight and low volatility. Sesamol, sesaminol and sesamolino compounds are constituents of sesame oil and have antioxidant properties. Sesamol readily undergoes oxidation to sesamol dimer and further oxidation yields the sesamol quinone dimer.

20 Tocopherols provide strong antioxidant activity. Like most or natural antioxidants, tocopherols function by scavenging free radicals by their phenolic group, thus slowing down the propagation step in the autoxidation radical sequence. Under certain conditions tocopherols can form higher molecular weight 25 materials in oils e.g. dimers, trimers, etc. Tocotrienols are a related class of compounds with the structural difference being an unsaturated side chain instead of a saturated phytol chain. The antioxidant activity of tocotrienols is less than that exhibited by tocopherols. Both tocopherols and 30 tocotrienols are known to function synergistically with ascorbic, citric, tartaric and amino acids.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

12

Some polyphenolic flavanoid compounds function as primary antioxidants, chelators and superoxide anion scavengers. These compounds function by both the "chain-breaking" and "metal deactivating" mechanisms. The class of flavanoids is divided into subgroups of which the major members include flavanols, flavones, isoflavones, anthocyanins, catechins, proanthocyanidins and aurones. Related compounds include cinnamic and ferulic acids and their esters, some of which are precursors to flavanoids. Tea leaves are a rich, inexpensive and readily available source of flavanoids (mainly catechins).

When oxidised the flavanoids form polymers with complex polyphenolic structures, themselves showing antioxidant activity.

Superior to BHA and α -tocopherol as antioxidants in retarding lipid oxidation, is epigallocatechin gallate which can be extracted from tea in synergism with ascorbic acid, tocopherol, citric and tartaric acids. The antioxidant activity of flavanols is related mainly to the hydroxy-group in the 3-position, the ketone at the 4-position in the pyrone ring and the double bond present at the 2,3-position. The hydroxy groups present at the 3',4' and 5, 7 or 8- positions also contribute to the antioxidant properties..

Rutin and chlorogenic acid also exhibit antioxidant properties, having sugar moieties attached to aromatic functionality. Compounds of this type are particularly interesting since they can partition between aqueous and organic (lipid) phases.

Another group of natural antioxidants is the tannins, tannic acid and related compounds. It is a broad group of plant derived polyphenolic compounds. The tannins are characterised by their ability to precipitate proteins.

Antioxidant structure

Preferred antioxidants for the purpose of this invention are those which contain one of the following substructures:



5 or a derivative thereof in which of one or both OH (preferably only one) the H has been replaced by an organic group. The organic group may be -R or -COR wherein R is preferably a (substituted) alkyl, alkenyl, carbocyclic or heterocyclic group. Preferably these substructures are part of a carbocyclic ring.
10 Many of the natural and synthetic antioxidants referred to above fall in this category. Well known examples are ascorbic acid and its stereoisomers and the salts and ascorbyl derivatives thereof, such as ascorbyl palmitate and other ascorbyl esters. For the purposes of this invention the term
15 "ascorbic acid" also comprises its stereoisomers.

If the carbocyclic ring is a benzene ring the substructures denote 1,2- and 1,4-dihydroxybenzene units respectively, or derivatives thereof. Suitable examples of compounds having the 1,2-dihydroxybenzene(derivative) substructure are caffeic, 20 ferulic, rosmarinic, and vanillic acid and their amides, esters, salts and similar derivatives, as well as sesamol and its derivatives. Suitable examples of compounds having the 1,4-dihydroxybenzene derivative substructure are the tocopherols and tocotrienols wherein part of the benzene ring and one of 25 the phenolic oxygens together form part of a heterocyclic ring.

A specific and very useful subclass of compounds having the 1,2-dihydroxybenzene substructure is formed by those having the 3,4,5-trihydroxybenzoyl structure or substituted derivatives thereof. Thus, gallic acid and its amides, esters and salts are

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

14

particularly preferred, as are tannic acid and tannins. Tannic acid and tannins contain a plurality of 3,4,5-trihydroxybenzoyl units whereby the benzoyl group of one unit forms an ester bond with a phenolic oxygen of the next unit.

5 Tannic acid is a preferred antioxidant for the purposes of this invention. It is sometimes denoted as gallotannic acid or penta-(*m*-digalloyl)-glucose ($C_{76}H_{52}O_{46}$). However, commercially available tannic acid is usually obtained from plant and nut galls, tree barks and other plant parts and such materials are 10 known to be gallic acid derivatives. The term "tannic acid" as used herein is to be taken to embrace all such materials. As already mentioned, tannin-containing extracts of tea (e.g. as utilised in the compositions of JP-A-07/228,892) are very low in tannic acid content.

15 A further aspect of the present invention provides a cleaning composition comprising surfactant, more than 0,05%, preferably from 0.1% to 10% by weight of an antioxidant selected from:

- a) tannic acid, its esters and salts;
- b) gallic acid, its amides, esters and salts;
- c) tocopherols and tocotrienol;
- d) ascorbic acid, its salts and ascorbyl derivatives;
- e) mixtures of a and b;
- f) mixtures of a and c;
- g) mixtures of a and d;
- h) mixtures of b and c;

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

15

- i) mixtures of b and d;
 - j) mixtures of c and d;
 - k) mixtures of a, b and c; a, b and d; a, c and d; b, c and d;
and a, b, c and d;
- 5 optionally in combination with one or more other antioxidant materials, and water. Preferred types and amounts of surfactants and surfactant blends are recited elsewhere in this specification. The minimal amount of the antioxidant may be
10 0.01%, 0.05%, 0.1%, or 0.2% by weight, and the maximum may be 5%, 2.5%, 1.5% or 1% by weight.

Form of utilisation of the antioxidant

The antioxidant(s) may be applied to the surface neat or in diluted form. Preferably they are applied in liquid diluted form such as a solution, emulsion or dispersion, or by means of
15 a wipe impregnated with the antioxidant(s) or impregnated with a solution, emulsion or dispersion containing the antioxidant(s). Suitable liquid formulations include solutions, dispersions or emulsions of the antioxidant material in a solvent. The solvent may be an organic solvent, e.g. ethanol or
20 isopropanol, or water, or a mixture of organic solvent and water, but preferably water. The liquid formulations, also referred to herein as "compositions" may be used to only deposit antioxidant, or they may have additional functions on the surface, such as cleaning. Hard surface cleaning
25 compositions are further described below.

Even if the compositions are only or primarily intended to deposit antioxidant on the surface, they may contain other components, such as emulsifier to help disperse the antioxidant in the liquid or on the surface. However, such compositions do

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

16

generally not require a detergent surfactant and therefore the surfactant content can be below 0.1% by weight, or even below 0.05% by weight or even be 0. They may, however, contain a metal ion sequestrant as described below for hard surface 5 cleaning compositions.

The compositions must be suitable for depositing the antioxidant material onto the surface. The antioxidant(s) may be present in the composition in any suitable form, for example as a solution or a dispersion. Except where expressed or 10 implied to the contrary, the compositions may also be in solid form, to be wetted upon use. However, in preferred embodiments, and in some aspects of the invention as a whole, they are liquids, more preferably aqueous liquids. The term "liquid" includes solutions, dispersions, emulsions, gels, 15 pastes and the like. Although there are no general pH limitations for such liquids it is preferred to keep pH below 12. Also, some antioxidants, such as tannic acid, tend to form dark coloured condensation products when kept at high pH. For such antioxidants the pH is preferably kept sufficiently low to 20 prevent this phenomenon from occurring, e.g. below 8, more preferably at or below 7, 6 or even 5.5

In general, the total antioxidant component of any such composition, may for example be from 0.01% to 10% preferably 0.05% to 5% by weight of that composition. In many cases an 25 amount of at most 1% will suffice to obtain the desired effect.

The composition may be applied by any suitable means. For example, it can be poured or sprayed onto the surface from a container or from an aerosol can or from a trigger spray applicator.

Cleaning compositions

Cleaning compositions for use in the present invention, apart from having any suitable combination of properties described 5 above, may include any normal cleaning ingredient

Preferably, a cleaning composition comprises at least one detergent surfactant and optional other cleaning components.

It is preferred if the cleaning composition is a liquid and such liquids are particularly (though not exclusively) useful 10 for cleaning hard surfaces. This liquid composition may be in the form of a thin or viscous liquid or gel or in the form of foam, mousse or paste. It is especially preferred if the liquid is viscous or gel-like having a viscosity of at least 100 centipoise (mPa.s), preferably at least 150 or even 200 15 mPa.s, as measured at a shear rate of 21s⁻¹ (Brookfield viscometer, 20°C), but preferably no more than 5,000 centipoise, more preferably at most 2000. Shear thinning viscous liquids or gels enhance the pleasing sensory effect of the antioxidant during cleaning of a hard surface and are particularly 20 appealing to the consumer and therefore a preferred embodiment of the invention. The viscosity may be brought about by an "internal structuring system" employing one or more surfactants, water, and (usually) electrolyte, to create an ordered or liquid crystalline phase within the composition. 25 Alternatively or additionally a thickening polymer may be added, many of which are known in the art, for example polycarboxylate type polymers such as poly(meth)acrylates, polymaleic acids and copolymers of (meth)acrylic acid and/or maleic anhydride with various other vinylic monomers, or 30 polysaccharides such as cellulose derivatives or vegetable or

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

18

microbial gums e.g. xanthan gum, guar gum and the like. Xanthan gum is particularly preferred for its ability to give aesthetically pleasing clear viscous liquids.

Foams and mousses are normally supplied from a dispenser who 5 gassifies or aerates the product dispensed therefrom.

Thus, yet another aspect of the invention comprises a liquid composition having a pH less than 12 and comprising an antioxidant, said composition having a viscosity of at least 100 mPaS at a shear rate of 21s^{-1} , the total amount of 10 antioxidant in the composition being at least 0.05% by weight of the composition.

Preferred compositions are either low foaming, or if foaming or applied as a foam, the foam easily collapses, thus obviating the need to subsequently rinse or wipe the surface again to 15 remove foam. Thereby the amount of antioxidant remaining on the surface is maximised.

Surfactants:

A composition according to (or for use in) the invention can comprise detergent surfactants which are generally chosen from 20 anionic, nonionic, amphoteric, zwitterionic or cationic surfactants. The compositions generally comprise at least 0.05%, preferably at least 0.1, 0.2, 0.5 or even 1% by weight, but not more than 45% usually at most 25, 15 or even 10% by weight of total surfactant. Preferably the compositions comprise at least 25 an anionic and/or nonionic surfactant, more preferably at least a nonionic surfactant.

Suitable synthetic (non-soap) anionic surfactants are water-soluble salts of organic sulphuric acid esters and sulphonate

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

19

acids which have in the molecular structure an alkyl group containing from 8 to 22 carbon atoms.

Examples of such anionic surfactants are water soluble salts of:

- (primary) long chain (e.g. 8-22 C-atom) alcohol sulphates 5 (hereinafter referred to as PAS), especially those obtained by sulphating the fatty alcohols produced by reducing the glycerides of tallow or coconut oil;
- alkyl benzene sulphonates, such as those in which the alkyl group contains from 6 to 20 carbon atoms;

10 - secondary alkanesulphonates;

Also suitable are salts of:

- alkyl glycetyl ether sulphates, especially those ethers of the fatty alcohols derived from tallow and coconut oil;
 - fatty acid monoglyceride sulphates;
- 15 - sulphates of the reaction product of one mole of a fatty alcohol and from 1 to 6 moles of ethylene oxide;
- salts of alkylphenol ethyleneoxy-ether sulphates with from 1 to 8 ethyleneoxy units per molecule and in which the alkyl groups contain from 4 to 14 carbon atoms;
- 20 - the reaction product of fatty acids esterified with isethionic acid and neutralised with alkali;

and mixtures of the above.

The preferred water-soluble synthetic anionic surfactants are the alkali metal (such as sodium and potassium) and alkaline earth 25 metal (such as calcium and magnesium) salts of alkyl-benzenesulphonates and mixtures with olefinsulphonates and alkyl

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

20

sulphates, and the fatty acid mono-glyceride sulphates. The most preferred anionic surfactants are alkyl-aromatic sulphonates such as alkylbenzenesulphonates containing from 6 to 20 carbon atoms in the alkyl group in a straight or branched chain, particular examples of which are sodium salts of alkylbenzenesulphonates or of alkyl-toluene-, -xylene- or -phenolsulphonates, alkylnaphthalene-sulphonates, ammonium diaminonaphthalene-sulphonate, and sodium dinonyl-naphthalene-sulphonate.

If synthetic anionic surfactant is to be employed the amount present in the compositions of the invention, it will generally be at least 0.2%, preferably at least 0.5%, more preferably at least 1.0%, but not more than 20%, preferably at most 10%, more preferably at most 8%.

Although in the widest sense, soaps are not excluded from the present invention, compositions of (or for use in) the present invention are substantially free from soap, for example containing less than 5%, preferably less than 1%, more preferably less than 0.1% by weight of soap, especially totally free of soap.

Suitable nonionic surfactants can be broadly described as compounds produced by the condensation of alkylene oxide groups, which are hydrophilic in nature, with an organic hydrophobic compound which may be aliphatic or alkyl aromatic in nature. The length of the hydrophilic or polyoxyalkylene radical which is attached to any particular hydrophobic group can be readily adjusted to yield a water-soluble compound having the desired balance between hydrophilic and hydrophobic elements. This enables the choice of nonionic surfactants with the right HLB, taking into account the presence of the organic solvent and possible hydrocarbon co-solvent in the composition.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

21

Particular examples include the condensation product of aliphatic alcohols having from 8 to 22 carbon atoms in either straight or branched chain configuration with ethylene oxide, such as a coconut oil ethylene oxide condensates having from 2 to 15 moles 5 of ethylene oxide per mole of coconut alcohol; condensates of alkylphenols whose alkyl group contains from 6 to 12 carbon atoms with 5 to 25 moles of ethylene oxide per mole of alkylphenol; condensates of the reaction product of ethylenediamine and propylene oxide with ethylene oxide, the condensates containing 10 from 40 to 80% of ethyleneoxy groups by weight and having a molecular weight of from 5,000 to 11,000.

Other examples are: alkylglycosides which are condensation products of long chain aliphatic alcohols and saccharides; tertiary amine oxides of structure RRRNO, where one R is an alkyl 15 group of 8 to 18 carbon atoms and the other Rs are each alkyl or hydroxyalkyl groups of 1 to 3 carbon atoms, for instance dimethyldodecylamine oxide; tertiary phosphine oxides of structure RRRPO, where one R is an alkyl group of 8 to 18 carbon atoms and the other Rs are each alkyl or hydroxyalkyl groups of 1 20 to 3 carbon atoms, for instance dimethyl-dodecylphosphine oxide; and dialkyl sulphoxides of structure RRSO where one R is an alkyl group of from 10 to 18 carbon atoms and the other is methyl or ethyl, for instance methyltetradecyl sulphoxide; fatty acid alkylolamides; alkylene oxide condensates of fatty acid 25 alkylolamides and alkyl mercaptans. Ethoxylated aliphatic alcohols are particularly preferred.

The amount of nonionic surfactant to be employed in the cleaning composition of the invention will preferably be at least 0.1%, more preferably at least 0.2%, most preferably at least 0.5 or 30 even 1% by weight. The maximum amount is suitably 15%, preferably 10% and most preferably 7%.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

22

The compositions may contain amounts of both anionic and nonionic surfactants which are chosen, bearing in mind the level of electrolyte present, so as to provide a structured liquid detergent composition, i.e. one which is 'self-thickened'. Thus, 5 in spite of the presence of organic solvent, thickened liquid cleaning compositions can be made without the need to employ any additional thickening agent and which nevertheless have a long shelf life over a wide temperature range.

The weight ratio of anionic surfactant to nonionic surfactant may 10 vary, taking the above considerations in mind, and will depend on their nature, but is preferably in the range of from 1:9 to 9:1, more preferably from 1:4 to 4:1, According to an embodiment illustrating any aspect of the invention, the compositions may comprise from 0.1% to 7% by weight of antioxidant(s), from 0 to 15 20%, preferably from 0.2% to 10% by weight of a water-soluble, synthetic anionic sulphate or sulphonate surfactant salt containing an alkyl radical having from 8 to 22 carbon atoms in the molecule, and from 0.2 to 7% by weight of an ethoxylated nonionic surfactant derived from the condensation of an aliphatic 20 alcohol having from 8 to 22 carbon atoms in the molecule with ethylene oxide, such that the condensate has from 2 to 15 moles of ethylene oxide per mole of aliphatic alcohol, the balance being other optional ingredients and water.

Suitable amphoteric surfactants that optionally can be employed 25 are derivatives of aliphatic secondary and tertiary amines containing an alkyl group of 8 to 18 carbon atoms and an aliphatic group substituted by an anionic water-solubilising group, for instance sodium 3-dodecylamino-propionate, sodium 3-dodecylaminopropane sulphonate and sodium N-2-hydroxydodecyl-N- 30 methyl taurate.

Suitable cationic surfactants that optionally can be employed are quaternary ammonium salts having one or two aliphatic groups of from 8 to 18 carbon atoms and two or three small aliphatic (e.g. methyl) groups, for instance cetyltrimethyl ammonium bromide.

5 Suitable zwitterionic surfactants that optionally can be employed are derivatives of aliphatic quaternary ammonium, sulphonium and phosphonium compounds having an aliphatic group of from 8 to 18 carbon atoms and an aliphatic group substituted by an anionic water-solubilising group, for instance 3-(N,N-dimethyl-N-
10 hexadecylammonium) propane-1-sulphonate betaine, 3-(dodecyl methyl sulphonium) propane-1-sulphonate betaine and 3-(cetyl methyl phosphonium) ethane sulphonate betaine.

Further examples of suitable surfactants are compounds commonly used as surface-active agents given in the well-known textbooks
15 "Surface Active Agents" Vol.1, by Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol.2 by Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, in the current edition of "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" published by Manufacturing Confectioners Company or in "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981.

The compositions according to the invention can contain other ingredients which aid in their cleaning performance. For example, the composition can contain detergent builders such as
25 nitrilotriacetates, polycarboxylates, citrates, dicarboxylic acids, water-soluble phosphates (especially ortho-, pyro- or poly-phosphates or mixtures thereof), zeolites and mixtures thereof in an amount of up to 25%. If present, the builder preferably will form at least 0.1% of the composition.

30 The compositions according to the present invention may include abrasives. However, these are generally not preferred as

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

24

abrasives tend to damage or remove the antioxidant film being deposited on the surface. Some of the builders mentioned above can additionally function as abrasives if present in an amount in excess of their solubility in water.

5 Metal ion sequestrants such as ethylenediaminetetraacetates, polyphosphonates (DEQUEST™-range) and the (ortho, pyro, poly) phosphoric acids/phosphates (hereinafter collectively referred to as "phosphate"), and a wide variety of poly-functional organic acids (particularly citric acid) and salts, can also optionally
10 be employed provided they are compatible with the antioxidant. Such sequestrants are particularly useful when combined with antioxidants which may form coloured complexes with metals, such as is the case for tannic acid, tannins and gallic acid and derivatives. The amount of such sequestrants, if present, is
15 usefully between 0.05 and 5% by weight of the composition, preferably 0.1-1%. Thus, very useful for the purposes of the present invention are combinations of tannic acid and/or gallic acid or derivatives thereof with citric acid or phosphate in an amount of 0.1-1%, preferably 0.15-0.5% by weight. Specific
20 examples include tannic acid + citric acid, gallic acid + citric acid, propyl gallate + citric acid, propyl gallate and phosphoric acid in a total amount of between 0.1 and 1% by weight and a ratio of between 1:5 and 5:1.

A further optional ingredient for compositions according to the
25 invention is a suds regulating material, which can be employed in compositions which have a tendency to produce excessive suds in use.

One example of a suds regulating material is soap. Soaps are salts of fatty acids and include alkali metal soaps such as the
30 sodium, potassium and ammonium salts of fatty acids containing from about 8 to about 24 carbon atoms, and preferably from about

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

25

10 to about 20 carbon atoms. Particularly useful are the sodium and potassium and mono-, di- and triethanolamine salts of the mixtures of fatty acids derived from coconut oil and ground nut oil. When employed, the amount of soap can form at least 0.005%,
5 preferably 0.1% to 2% by weight of the composition. Fatty acid soaps such as Prifac 7901™ have been found to be suitable for this purpose.

A further example of a suds regulating material is a silicone oil. Where a hydrocarbon co-solvent is present at a sufficiently
10 high level this may itself provide some or all of the desired antifoaming activity.

[]

Compositions according to the invention can also contain, in addition to the ingredients already mentioned, various other optional ingredients such as colourants, whiteners, optical
15 brighteners, soil suspending agents, deterensive enzymes, gel-control agents, freeze-thaw stabilisers, bactericides, preservatives (for example 1,2-benzisothiazolin-3-one), and hydrotropes. Bleaching agents, such as hypochlorites or hydrogen peroxide, may be present to the extent that they are compatible
20 with the antioxidant. In general the compositions according to the invention will not contain bleaching agents. However, a composition containing a bleaching agent and a composition containing the antioxidant may be stored separately and mixed at the point of use to provide a mixed bleaching/antioxidant
25 composition combining the advantages of both. Convenient so-called "dual compartment" containers are known in the art for this purpose. Such containers comprise of two (or more) separate chambers or compartments in which liquids can be stored separated from each other. They further comprise dispensing means
30 for dispensing those liquids together whilst mixing them shortly before or during dispensing.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

26

Liquid (as hereinbefore defined) hard surface treatment compositions according to the invention preferably have a pH less than 12, more preferably less than 10 or even 8. Preferred compositions have a neutral or slightly acidic pH i.e. at most 5 7, preferably at most 6, especially at most 5.5 or even 4.5 or less. However, it is preferred that the compositions should not be too acidic, in order to avoid damage to acid sensitive surfaces; preferably the pH is at least 2, more preferably at least 2.5. Most preferably, the pH is in the region from 3 to 10 4.5.

Useful optional components of the cleaning compositions according to the invention are organic solvent. Preferred are solvents with a solubility of at least 1% by weight in water. Suitable examples are the C1-C4 alkanols, the mono- and di-15 ethylene and mono- and di-propylene glycols and their monoalkyl ethers.

Liquid Dispensers

Liquid compositions may be stored and dispensed by any suitable means, but spray applicators are particularly preferred. Pump 20 dispensers (whether spray or non-spray pumps) and pouring applicators (bottles etc)- are also possible.

Thus, another aspect of the present invention provides a dispenser for a liquid product according to the invention, the dispenser comprising a reservoir containing an antioxidant in a 25 liquid medium or a liquid composition having a pH less than 8 and comprising an antioxidant, and spray means for dispensing the liquid in the form of a spray.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

27

The spray means is preferably a trigger spray but may be any mechanical means for ejecting the liquid in spray or aerosol form.

Wipes

5 Wipes can be impregnated with neat antioxidant(s) or with a solution/emulsion/dispersion containing the antioxidant(s). The material may be impregnated dry, or more preferably in wet form (i.e. as a thin or a viscous liquid). Suitable wipes include woven or nonwoven cloths, natural or synthetic sponges or
10 spongy sheets, "squeegee" materials and the like.

Yet another aspect of the present invention provides a wipe impregnated with an antioxidant or a composition containing an antioxidant, such as any composition as defined or described elsewhere in this specification. Preferably the composition
15 with which the wipe is impregnated also comprises a detergent surfactant. Optionally and preferably the composition "in" the wipe also comprises an organic solvent such as the solvents described above.

Yet another aspect of the invention provides compositions for
20 use in machine dish wash operation which comprise an antioxidant. The antioxidant are particularly suitable to be added to rinse aid compositions as are well known in the art of machine dish washing. Generally such compositions are aqueous liquids comprising an organic acid, such as citric acid, and/or
25 a wetting surfactant, particularly nonionic wetting surfactant. The antioxidant may be added to the rinse aid composition in an amount of at least 0.05% and up to 20% by weight, more preferably up to 10%. Crockery, cutlery and cooking utensils which are soiled after having been treated with a rinse aid
30 containing an antioxidant according to the invention are more

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

28

easily and more completely cleaned in the next machined dish washing step. The antioxidants may also be used according to the invention in a rinse aid which is an integral part of a complete dish wash product in which the cleaning composition 5 and the rinse aid are integrated.

The present invention will be elucidated further by way of reference to the following examples.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

29

EXAMPLES

In the following examples, all percentages are by weight unless stated to the contrary.

Example 1 - Kitchen Spray Composition

5 Lial 111 10EO nonionic active	2%
LAS acid anionic active	3%
Tannic acid (Tanex ALSOK)	0.5%
Magnesium sulphate 7H ₂ O	0.9%
Radimix dicarboxylic acids	0.4%
10 Proxel GXL preservative	0.016%
Perfume	0.35%
Sodium cumene sulphonate hydrotrope	1%
Propylene glycol t-butyl ether solvent	2%
Sodium hydroxide	to pH 4.5

15

Example 2 - Kitchen Spray Composition

As Example 1 but with the tannic acid replaced by 0.25% ascorbyl palmitate plus 0.25% alpha tocopherol.

20 **Control 1**

As Example 1 but without tannic acid.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

30

Example 3 - Gel Composition

2% Lial 111-5EO Nonionic surfactant
5% Lial 111-10EO Nonionic surfactant
5 0.5% tannic acid (Tanex Alsok)
0.1% citric acid
0.10% Dequest 2010 sequestrant
0.2% Keltrol RD
0.08% Proxel (preservative)
10 balance water
pH adjusted to 4.5 with sodium hydroxide
Viscosity: 130cps (21s⁻¹) 32cps (106s⁻¹)

15 Control 2

As Example 3 but without tannic acid.

20 Example 4 - Impregnated Wipe

The following liquid composition was prepared.

2.88% isopropyl alcohol
2.16% butyl digol
25 0.134% benzalkonium chloride
0.36% nonionic surfactant C11 10 EO
0.5% tannic acid
0.144% perfume
0.05% sodium EDTA
30 balance water
The composition was buffered to pH 4.5 with NaOH/Citric acid.

Wipes in the form of non-woven 70% viscose/30% polyester cloths were stacked in a wipe dispensing box and impregnated by 35 pouring-in the liquid composition.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

31

Evaluation**Substrate Details**

A stainless steel substrate was used for cleaning tests. This was brushed stainless steel size 380mm by 300mm (grade 304 sheet BS 1449 Pt2 1983, supplied by Merseyside Metal Services Ltd). This size tile accommodates two areas for cleaning, one on the left and one on the right of the tile. Each area for cleaning is 215mm by 150mm.

10 Pre-cleaning of Stainless Tiles

The tiles were pre-cleaned prior to a cleaning experiment as follows:

- ◆ commercial liquid abrasive cleaner (Jif Cream cleaner),
15 cleaning with a damp J-cloth and rinsed with hot water;
- ◆ liquid dish-washing detergent (Persil Dishwashing Liquid),
cleaning with a damp J-cloth and rinsed with hot water;
- ◆ calcite, cleaning with a damp J-cloth and rinsed hot water,
and finally rinsed with demineralised water;
- 20 ◆ after allowing the tiles to drain-dry, they are wiped with a paper towel, ensuring all calcite deposits are removed.

Application of Pre-treatment to Stainless Steel Tiles

25

A cardboard mount revealing the two areas of the tile to be pre-treated was placed onto the stainless steel tile. To one of the 215mm x 150mm areas, approximately half of a 1.0ml pipetted aliquot of an example composition was applied in a 30 line across the top 150mm section of the pre-treatment area. The remaining portion of the 1.0ml example composition was similarly applied to the lower 150mm section of the area. The

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

32

cardboard mount was carefully removed from the steel tile in readiness to wipe the applied prototype over the entire pre-treatment area. A dampened hand-wrung J-cloth™ (demineralised water) was folded around a 150mm plastic ruler. This was used 5 to spread the 1.0ml aliquot of the composition being tested, over the steel surface. The prototype was spread using four linear wipes over the designated area, two downward and two upward wipes, and in each case 4 replicates for cleaning were prepared. After pre-treatment application, the tiles were 10 allowed to dry for 2 hours before spraying with dehydrated castor oil soil.

Soiling and Ageing the Pre-treated Stainless Steel Tiles

15 The spraying of the castor oil soil was carried out in a fume cupboard under standard conditions to ensure good reproducibility between different experiments. The soil was dehydrated castor oil with 0.2% fat red 7B dye. This was stored in the refrigerator when not in use. It was 20 equilibrated to ambient temperature before spraying.

The fume cupboard walls/floor and the lab-jack were covered with paper towel. A lab-jack was used to elevate the tile to a practical height for spraying. The lab-jack height was 200mm 25 and was positioned centrally at the back of the fume cupboard. A line 40mm from the back wall of the fume cupboard was marked on to the top of the lab-jack, this was used as the positioning line for each steel tile before spraying. From the 40mm line on the lab-jack, a line 270mm, in parallel, was marked on the 30 base of the fume cupboard floor. This was where the perspex spray guide was aligned when spraying.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

33

A commercially available gravity fill spray gun was used to spray the oily soil onto the steel tile. The rear dial on the gravity fill gun was rotated 360° anti-clockwise from the closed position and the side dial was rotated 270° anti-5 clockwise, again from the closed position. The gravity fill spray gun was attached to a floor standing air compressor unit and a pressure of 25p.s.i. was used for spraying this soil on to the steel tiles. A clamp stand was positioned in the fume cupboard to hold the spray gun when not in use. The dehydrated 10 castor oil soil was poured into the open bowl of the spray gun.

The cardboard spray mount was clipped to a stainless steel tile and this was centrally placed, in landscape position, on the lab-jack along the 40mm line from the rear of the fume 15 cupboard. The cardboard spray mount was a rectangular piece of card, the same size as a stainless steel tile, with two cut-out areas sized 215mm by 150mm, one window area on the left side and the other to the right, with a card separator border between the two windows. The perspex spray guide was 20 positioned in front of the first window of the tile to be sprayed directly on the 270mm line. This area of the tile was sprayed for a total of 35 seconds starting from the top, following the line of the spray guide. The time taken to spray from top to bottom was approximately 9 seconds, therefore the 25 track of the spray guide is traced 4 times, for each 215mm by 150mm area being sprayed. After spraying the first area of the tile, the adjacent area was sprayed in exactly the same way, after re-aligning the perspex spray guide in front of the second area. Once the entire tile had been sprayed twice, it 30 was removed from the fume cupboard and the cardboard spray mount carefully removed. The sprayed tiles were stacked directly on to an oven shelf, each stainless steel tile being separated using an aluminium ring spacer placed in each corner.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

34

These spacers enabled each tile to be separated by 10mm. When all the tiles were sprayed, they were collectively placed in the oven for ageing.

5 The tiles were aged at a temperature of 85°C for 1.5 hours.

The prepared tiles were not cleaned until the next day.

The effort used to remove the soil from the test surface using a cellulosic spongecloth was measured on equipment specifically 10 build for the purpose which measures the effort in Ns. The cleaning composition used to remove the soil was the composition of Control 2. Thus, the reduction in cleaning effort can only be attributed to the antioxidant in the pre-treatment composition

15

The results for the compositions of Example 1, Example 2 and the control 1 corresponding to Example 1 minus the tannic acid) are given in Table I. Those for the compositions of Example 3 and control 2 are given in Table II

20

Results given are geometric means of the 4 replicate experiments.

25

Table I

Treatment	Average Log 10 Effort	Average Total Effort (Ns)
No treatment (not totally clean in 2 minutes)	3.798	6337
Control 1	3.212	1639
Example 1	1.998	109
Example 2	2.868	791

30

Table II

Treatment	Average Log 10 Effort	Average Total Effort (Ns)
No treatment	3.713	5171
Control 2	3.177	1507
Example 3	1.96	92

5 Results comparable to those of Example 3 were obtained with pre-treating the tiles with compositions according to Example 3 wherein the 0.5% tannic acid was replaced with:

0.5% ascorbic acid

0.5% δ -tocopherol

10 0.5% propyl gallate (pH 5.5, and pH 3.9)

0.5% tannic acid (pH 3,9)

0.25% gallic acid (pH 3.9)

0.5% caffeic acid

0.5% ferulic acid

15 0.5% 3,4-hydroxy-dihydrocinnamic acid

0.25% ascorbic acid + 0.25% δ -tocopherol

0.25% ascorbic acid + 0.25% α -tocopherol

0.5% epigallocatechin gallate.

0.5% theaflavin digallate

20 0.1% tannic acid + 0.4% citric acid

0.25% tannic acid + 0.25% citric acid

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

36

0.25% gallic acid + 0.25% citric acid

0.25% propyl gallate + 0.25% citric acid

0.25% propyl gallate + 0.25% phosphoric acid

5 Example 5

In this example, the effect of applying tannic acid on ceramic dishes, in a rinse in a professional dishwash process was evaluated after several soiling/cleaning cycles.

10

The following test procedure was applied:

Ceramic dishes were first pre-rinsed with one of the rinse solutions described below and used further-on in the specific test concerned. Thereafter, these dishes were soiled entirely 15 by spraying on a roux mixture. The roux mixture used for soiling the dishes was prepared by dissolving 1% wt potato starch (ex Honig) and 5% wt Roux Blanc (ex Nestlé Foodservices) in 94% wt de-ionised water.

Thereafter the thus-obtained soiled dishes were dried for about 20 2-3 minutes at a temperature increasing from 25 to 75°C.

Subsequently, the soiled dishes were cleaned (during 2 minutes) and rinsed (for about 10 seconds) in a multi-tank machine having a washing zone and a rinsing zone.

In the washing zone, a standard alkaline cleaning solution was 25 applied, said solution containing de-ionised water and a cleaning agent dosed therein at a concentration of 1.5 g/l water. This cleaning agent contains 8%wt NTA, 37%wt KOH, 2%wt gluconic acid and 53% demi-water.

30 Three different experiments were executed. In all three experiments, a standard rinse aid (containing 10% of wetting

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

37

nonionics and 10% of anti-foaming nonionics) was applied in the rinse zone at 0.5 g/l water.

Furthermore, an extra rinse was applied in experiment 2 and 3; 5 this rinse product contained tannic acid and in experiment 3 also citric acid. This rinse product, which was sprayed together with the standard rinse aid onto the dishes, was also applied at 0.5 g/l rinse solution.

10 The compositions of these extra rinse products in the three experiments was as follows (amounts in %wt):

Experiment:	I	II	III
tannic acid	-	20	20
15 citric acid	-	0	10
water	-	80	70

After treating the ceramic dishes with the above cleaning and rinsing solutions, the dishes were soiled again.

20 The effect of tannic acid in combination with citric acid in the rinse solution on starch build-up on the treated dishes was measured and evaluated after 2, 5 and 10 soiling/cleaning cycles. The level of starch remaining on said dishes after these soiling/cleaning cycles was evaluated, using iodine to 25 visualise the remaining starch.

The results in terms of the cleanliness after 2, 5 and 10 washing cycles are shown below.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

38

Effect obtained (% clean) 2 cycles 5 cycles 10 cycles

Experiment I (reference, no t.a.)	41	20	9
Experiment II (0.1 g/l t.a. in rinse)	36	36	49
Experiment III (0.1 g/l t.a. + 0.05 g/l c.a. in rinse)	76	75	86

Considering these results, it can be concluded that the significant starch build-up resulting from the use of standard dishwash cleaning agents can be prevented largely by using low levels of tannic acid in the rinse solution. This starch built up is prevented further when also citric acid is present in the rinse solution. This result indicates that citric acid promotes the anti-soiling effect of tannic acid.

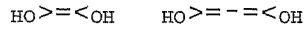
WO 02/18531

PCT/EP01/09390

39

CLAIMS

1. A method of removing soil from a surface, the method comprising the steps, in sequence, of:
 - (a) treating the surface with an antioxidant;
 - (b) allowing the soil to deposit; and
 - (c) cleaning the surface to remove the soil.
2. A method according to claim 1 wherein the soil is a fatty soil.
3. A method according to claims 1 or 2 wherein the antioxidant is applied to the surface neat.
[.]
4. A method according to claims 1 or 2 wherein the antioxidant is applied to the surface in liquid diluted form.
5. A method according to claims 1-4 wherein the antioxidant is a natural antioxidant.
6. A method according to claims 1-5 wherein the antioxidant contains one of the following substructures:



or a derivative thereof in which of one or both OH (preferably only one) the H has been replaced by an organic group.

7. A method according to claim 6 wherein the antioxidant comprises ascorbic acid and salts thereof and ascorbyl derivatives.

8. A method according claim 6 wherein the substructure is a 1,2- or 1,4 dihydroxybenzene unit or derivative thereof.
9. A method according to claim 8 wherein the antioxidant is chosen from caffeic, ferulic rosmarinic and vanillic acid and their esters, amides and salts, sesamol and its derivatives, tocopherols and tocotrienols.
10. A method according to claim 8 wherein the substructure is a 3,4,5-trihydroxybenzoyl unit or substituted derivatives thereof.
[redacted]
11. A method according to claim 10 wherein the antioxidant is chosen from gallic acid and its amides and esters and salts, tannic acid and its esters and salts, tannin, epigallocatechin gallate and theaflavin-digallate.
12. A method according to claims 4-11 wherein the antioxidant is part of a cleaning composition also comprising a detergent surfactant.
13. A method according to claims 3-12 wherein the antioxidant is applied with a wipe impregnated with the antioxidant or the composition comprising the antioxidant.
14. Use of an antioxidant for facilitating removal of soil from a surface to which the antioxidant has been applied.
15. Use according to claim 14 wherein the soil is a fatty soil.
16. Use according to claim 14 or 15 wherein the antioxidant is applied to the surface neat.
17. Use according to claims 14 or 15 wherein the antioxidant is applied to the surface in liquid diluted form.

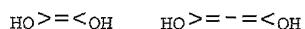
WO 02/18531

PCT/EP01/09390

43

18. Use according to claims 14-17 wherein the antioxidant is a natural antioxidant.

19. Use according to claims 14-18 wherein the antioxidant contains one of the following substructures:



or a derivative thereof in which one or both OH (preferably only one) the H has been replaced by an organic group.

20. Use according to claim 19 wherein the antioxidant comprises ascorbic acid and salts thereof and ascorbyl derivatives.

21. Use according claim 19 wherein the substructure is a
1,2- or 1,4 dihydroxybenzene unit or derivative thereof.

22. Use according to claim 21 wherein the antioxidant is chosen from caffeic, ferulic rosmarinic and vanillic acid and their amides and esters and salts, sesamol and its derivatives, tocopherols and tocotrienols.

23. Use according to claim 21 wherein the substructure is a 3,4,5-trihydroxybenzoyl unit or substituted derivatives thereof.

24. Use according to claim 23 wherein the antioxidant is chosen from gallic acid and its amides and esters and salts, tannic acid and its esters and salts, tanmin, epigallocatechin gallate and theaflavin digallate.

25. Use according to claims 17-24 wherein the antioxidant is part of a hard surface cleaning composition also comprising a detergent surfactant.

26. Use according to claims 16-25 wherein the antioxidant is applied with a wipe impregnated with the antioxidant or the composition comprising the antioxidant.

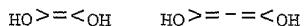
27. Use of an antioxidant in the manufacture of a product containing that antioxidant, the product being for treatment of a surface to be subsequently cleaned to enable easier removal of soil from the hard surface during said subsequent cleaning.

28. Use of an antioxidant according to claim 27 wherein the product is a liquid.

29. Use of an antioxidant according to claim 27 wherein the product is a wipe.

30. Use of an antioxidant according to claims 27-29 wherein the antioxidant is a natural antioxidant.

31. Use of an antioxidant according to claims 27-30 wherein the antioxidant contains one of the following substructures:



or a derivative thereof in which of one or both OH (preferably only one) the H has been replaced by an organic group.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

43

32. Use of an antioxidant according to claim 31 wherein the antioxidant is chosen from: ascorbic acid and a salt thereof and ascorbyl derivatives, caffeic, ferulic rosmarinic, and vanillic acid and their amides and esters and salts, sesamol and its derivatives, tocopherols and tocotrienols, gallic acid and its amides and esters and salts, tannic acid and its esters and salts, tannins, epigallocatechin gallate and theaflavin digallate.

33. A liquid composition having a pH less than 12 and comprising a detergent surfactant in an amount of 0.05-45% by weight and an antioxidant in an amount of 0.01-10% by weight and having a viscosity of at least 100 mPaS at a shear rate of 21s^{-1} .

34. A composition according to claim 33, comprising a thickener.

35. A composition according to claim 34 wherein the thickener is xanthan gum.

36. A composition according to claims 33-35, wherein the viscosity is at least partly due to one or more surfactants and optionally, electrolyte, in said composition.

37. A composition according to any of claims 33-36 wherein the antioxidant is a natural antioxidant.

38. A composition according to claims 33-37 wherein the antioxidant is as defined in any of claims 6-11.

39. A composition according to claim 38 wherein the antioxidant is chosen from ascorbic acid and a salt thereof and ascorbyl esters, caffeic, ferulic rosmarinic, and vanillic acid and their amides and esters and salts, sesamol and its

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

derivatives, tocopherols and tocotrienols, gallic acid and its amides and esters and salts, tannic acid and its esters and salts, tannins, epigallocatechin gallate and theaflavin digallate.

40. A composition according to claims 33-40 which comprises at least two antioxidants.

41. A composition according to claims 33-41 which additionally comprises 0.05-5% of a metal ion sequestrant.

42. A composition according to claim 41 wherein the sequestrant is citric acid or phosphate.

43. A wipe comprising an antioxidant or a composition comprising an antioxidant.

44. A wipe according to claim 43 wherein the composition is as defined in any of claims 33-42.

45. A dispenser for a liquid, the dispenser comprising a reservoir containing a liquid composition comprising an antioxidant in an organic or aqueous solvent and having a pH below 12, and spray means for dispensing said liquid in the form of a spray.

46. A dispenser according to claim 45, wherein the spray means is a trigger spray.

47. A dispenser according to claims 45 and 46 wherein the liquid contains a metal ion sequestrant.

48. A dispenser according to claims 45-47 wherein the composition comprises less than 0.1% by weight of detergent surfactant.

WO 02/18531

PCT/EP01/09390

45

49. A composition for use in machine dish wash operations comprising an antioxidant.

50. A composition according to claim 49 which is a rinse aid.

51. A rinse aid according to claim 50 which comprises citric acid and/or a wetting surfactant and at least 0.05% of antioxidant.

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月28日(2002.8.28)

【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】**

硬質表面から汚れを除去する方法であって、

(a) 洗浄用界面活性剤及び抗酸化剤を含む組成物を用いて表面を処理するステップ、

(b) 汚れを堆積させるステップ、および

(c) 表面を洗浄して脂性の汚れを除去するステップ、

を順に含む方法。

【請求項2】

抗酸化剤を非希釈形で表面に施用する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の方法であって、前記組成物が0.1から10%の抗酸化剤を含む、前記方法。

【請求項4】

抗酸化剤が天然の抗酸化剤である請求項1から3に記載の方法。

【請求項5】

抗酸化剤が、以下の基礎構造：

【化1】

の1つ、または1つまたは両方のOH(好ましくは1つのみ)のHが有機基によって置換されているその誘導体を含む請求項1から4に記載の方法。

【請求項6】

抗酸化剤がアスコルビン酸、およびその塩、およびアスコルビル誘導体を含む請求項5に記載の方法。

【請求項7】

基礎構造が1,2-または1,4-ジヒドロキシベンゼンユニット、またはそれらの誘導体である請求項5に記載の方法。

【請求項8】

抗酸化剤が、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのエステル、アミドおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノールから選択される請求項7に記載の方法。

【請求項9】

基礎構造が3,4,5-トリヒドロキシベンゾイルユニット、または置換されたその誘導体である請求項7に記載の方法。

【請求項10】

抗酸化剤が、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される請求項9に記載の方法。

【請求項11】

抗酸化剤を含む組成物が、該組成物を含浸させた拭き物で施用される請求項1から10に記載の方法。

【請求項 1 2】

洗剤用界面活性剤を含む組成物中の抗酸化剤の使用であって、該組成物が施用されている硬質表面からの脂性の汚れの除去を容易にするための、前記使用。

【請求項 1 3】

抗酸化剤を液体の希釈形で表面に施用する請求項 1 2 に記載の使用。

【請求項 1 4】

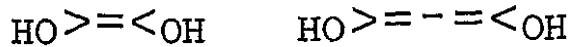
請求項 1 2 または 1 3 に記載の使用であって、該組成物に 0 . 1 から 1 0 % の抗酸化剤が含まれる、前記使用。

【請求項 1 5】

抗酸化剤が天然の抗酸化剤である請求項 1 2 から 1 4 に記載の使用。

【請求項 1 6】

抗酸化剤が、以下の基礎構造：

【化 2】

の 1 つ、または 1 つまたは両方の OH (好ましくは 1 つのみ) の H が有機基によって置換されているその誘導体を含む請求項 1 2 から 1 5 に記載の使用。

【請求項 1 7】

抗酸化剤がアスコルビン酸、およびその塩、およびアスコルビル誘導体を含む請求項 1 6 に記載の使用。

【請求項 1 8】

基礎構造が 1 , 2 - または 1 , 4 - ジヒドロキシベンゼンユニット、またはそれらの誘導体である請求項 1 6 に記載の使用。

【請求項 1 9】

抗酸化剤が、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのアミドおよびエステルおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノールから選択される請求項 1 8 に記載の使用。

【請求項 2 0】

基礎構造が 3 , 4 , 5 - トリヒドロキシベンゾイルユニット、または置換されたその誘導体である請求項 1 8 に記載の使用。

【請求項 2 1】

抗酸化剤が、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される請求項 2 0 に記載の使用。

【請求項 2 2】

抗酸化剤を含む組成物が、該組成物を含浸させた拭き物で施用される請求項 1 2 から 2 1 に記載の使用。

【請求項 2 3】

抗酸化剤および洗浄用界面活性剤を含む製品の製造における抗酸化剤の使用であって、該製品が、後に洗浄される表面を処理することによって、前記した後の洗浄中に硬質表面からの汚れのより容易な除去を可能にする製品である抗酸化剤の使用。

【請求項 2 4】

製品が液体である請求項 2 3 に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項 2 5】

製品が拭き物である請求項 2 3 に記載の抗酸化剤の使用。

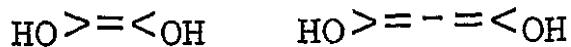
【請求項 2 6】

抗酸化剤が天然の抗酸化剤である請求項 2 3 から 2 5 に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項 2 7】

抗酸化剤が、以下の基礎構造：

【化3】



の1つ、または1つまたは両方のOH(好ましくは1つのみ)のHが有機基によって置換されているその誘導体を含む請求項23から26に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項28】

抗酸化剤が、アスコルビン酸、およびその塩、およびアスコルビル誘導体、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのアミドおよびエステルおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノール、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される請求項27に記載の抗酸化剤の使用。

【請求項29】

12未満のpHを有しており、0.05~45重量%の量の洗剤用界面活性剤および21s⁻¹のせん断速度で少なくとも100mPaSの粘度を有している液体組成物であって、該組成物が0.1から5重量%の天然の抗酸化剤を含み、前記抗酸化剤は、1.2~または1.4ジヒドロキラベンゼンの基礎構造を有している、該組成物。

【請求項30】

天然の抗酸化剤が0.1から1.5%存在する、請求項29に記載の組成物。

【請求項31】

増粘剤を含む請求項29から30に記載の組成物。

【請求項32】

増粘剤がキサンタンガムである請求項31に記載の組成物。

【請求項33】

粘度が少なくとも部分的には、前記組成物中の1つまたは複数の界面活性剤、場合によつては電解質に起因する請求項29から32に記載の組成物。

【請求項34】

天然の抗酸化剤が、コーヒー酸、フェルラ酸、ロスマリン酸、およびバニリン酸およびそれらのアミドおよびエステルおよび塩、セサモールおよびその誘導体、トコフェロールおよびトコトリエノール、没食子酸およびそのアミドおよびエステルおよび塩、タンニン酸およびそのエステルおよび塩、タンニン、エピガロカテキンガレートおよびテアフラビンジガレートから選択される、請求項29から33に記載の組成物。

【請求項35】

0.05~5%の金属イオン封鎖剤をさらに含む請求項29から34に記載の組成物。

【請求項36】

封鎖剤がクエン酸またはフォスフェートである請求項35に記載の組成物。

【請求項37】

液体組成物が請求項29から36のいずれかで定義したものである、拭き物。

【請求項38】

液体用のディスペンサーであつて、請求項29から36のいずれか1項に記載された液体組成物を含む貯蔵器および前記液体をスプレーの形で分配するためのスプレー手段を備えるディスペンサー。

【請求項39】

スプレー手段が引き金式スプレーである請求項38に記載のディスペンサー。

【請求項40】

液体が金属イオン封鎖剤を含む請求項38および39に記載のディスペンサー。

【請求項41】

組成物が 0 . 1 重量 % 未満の洗剤用界面活性剤を含む請求項 3 8 から 4 0 に記載のディスペンサー。

【請求項 4 2】

機械による食器洗浄作業において使用するための、以下の基礎構造を包含する少なくとも 0 . 1 % の抗酸化剤を含む組成物又はその誘導体であり、

【化 4】



1つまたは両方の O H (好ましくは 1 つのみ) の H が有機基によって置換されている、前記組成物。

【請求項 4 3】

リンス助剤である請求項 4 2 に記載の組成物。

【請求項 4 4】

クエン酸および / または湿潤用界面活性剤および少なくとも 0 . 0 5 % の抗酸化剤を含む請求項 4 3 に記載のリンス助剤。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/EP 01/09390
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D11/00		
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 D06M		
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 4 220 676 A (HOLLAND ELAINE A) 2 September 1980 (1980-09-02) cited in the application column 2, line 24 - line 26 column 2, line 50 - line 52 claim 1 --- ---/---	1,4-6,8, 10,11, 13,14, 17-19, 21,23, 24, 26-28, 30-32, 43,44,49
<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		
'B' earlier document but published on or after the international filing date		
'C' document which may throw doubt on novelty, claim(s) or inventiveness, to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'D' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'E' 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 *V* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
2 November 2001	15/11/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentkantoor 2 NL-2200 AH 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 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/EP 01/09390
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 25731 A (KRAMER ERICH ;CIBA SC HOLDING AG (CH); EHILS THOMAS (DE); HUEGLIN) 11 May 2000 (2000-05-11) claims 1,17,29,30; examples 5,6	1,2,5,6, 8,9, 12-19, 21,22, 25-32, 43,44, 49,50
X	US 6 046 148 A (TOUSSAINT CHRISTINE ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) cited in the application column 7, line 54 -column 8, line 7 claim 1 -----	27,28, 30-34, 36-40,49
X	EP 0 844 302 A (PROCTER & GAMBLE) 27 May 1998 (1998-05-27) example VII page 5, line 47 - line 52 page 7, line 33 - line 37 -----	33, 36-39, 41-47, 49-51
X	EP 0 411 708 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 6 February 1991 (1991-02-06) cited in the application claims 1,13,14,19 page 7, line 19 - line 24 page 5, line 1 - line 5 -----	33-47,49
X	US 5 710 115 A (FITCH V EDWARD PAUL ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) column 5, line 15 - line 28 claim 1 -----	49,50

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

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In national Application No
PCT/EP 01/09390

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4220676	A	02-09-1980	US 4308047 A	29-12-1981
WO 0025731	A	11-05-2000	AU 1041800 A BR 9914978 A WO 0025731 A1 EP 1126811 A1	22-05-2000 14-08-2001 11-05-2000 29-08-2001
US 6046148	A	04-04-2000	AU 7836200 A WO 0125392 A1	10-05-2001 12-04-2001
EP 0844302	A	27-05-1998	EP 0844302 A1 AU 7301598 A JP 2001504538 T NO 992499 A SK 68299 A3 WO 9822560 A2 US 6242407 B1	27-05-1998 10-06-1998 03-04-2001 21-07-1999 13-03-2000 28-05-1998 05-06-2001
EP 0411708	A	06-02-1991	US 5192460 A AU 628190 B2 AU 5892590 A BR 9003715 A CA 2022208 A1 DD 296697 A5 EP 0411708 A2 FI 95926 B GR 90100578 A ,B HU 55827 A2 IE 902748 A1 MX 173185 B NZ 234513 A PT 94852 A TR 26026 A US 5294364 A	09-03-1993 10-09-1992 31-01-1991 03-09-1991 01-02-1991 12-12-1991 06-02-1991 29-12-1995 10-12-1991 28-06-1991 27-02-1991 07-02-1994 24-03-1997 14-08-1991 01-11-1993 15-03-1994
US 5710115	A	20-01-1998	AT 190090 T CA 2206992 A1 DE 69515331 D1 DE 69515331 T2 DK 796317 T3 EP 0796317 A1 ES 2145315 T3 GR 3032909 T3 HK 1003389 A1 JP 10510308 T PT 796317 T WO 9617921 A1	15-03-2000 13-06-1996 06-04-2000 19-10-2000 05-06-2000 24-09-1997 01-07-2000 31-07-2000 24-11-2000 06-10-1998 31-08-2000 13-06-1996

Form PCT/ISA210 (patent family search) (July 1992)

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 0 9 K 15/24	C 0 9 K 15/06	
C 0 9 K 15/34	C 0 9 K 15/08	
C 1 1 D 3/20	C 0 9 K 15/24	
C 1 1 D 3/33	C 0 9 K 15/34	
C 1 1 D 17/04	C 1 1 D 3/20	
C 1 1 D 17/08	C 1 1 D 3/33	
	C 1 1 D 17/04	
	C 1 1 D 17/08	

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

- (72)発明者 アシュクロフト,アレクサンダー・トーマス
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト
- (72)発明者 カーベル,メルビン
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト
- (72)発明者 エバンス,クレー
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト
- (72)発明者 グラハム,ピーター
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト
- (72)発明者 リーチ,マシュー・ジエームズ
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト
- (72)発明者 マツケイ,コリーナ
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト
- (72)発明者 ネブレンブルーク,アントニウス・マリア
オランダ国、エヌ・エル-3606・アー・エヌ・マールセン、マールセンブルークセディク・2、デイバーシーリーバ・ベー・フエー
- (72)発明者 ラナード,ステイーブン
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト
- (72)発明者 スク,ブーケ
オランダ国、エヌ・エル-3606・アー・エヌ・マールセン、マールセンブルークセディク・2、デイバーシーリーバ・ベー・フエー
- (72)発明者 ソーンスウェイト,デイビッド・ウイリアム
イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、UILAR、ベピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト

4H003 AB19 AC08 BA12 BA20 BA22 DA05 DA19 DB02 EA08 EA12
EA21 EB04 EB07 EB08 EB16 EB22 EB41 EB43 ED29 FA15
FA30
4H025 AA13 AA16 AA17 AA19 AA20 AA40 BA01