

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5819684号
(P5819684)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int.Cl.	F 1
C 11 D 3/20	(2006.01) C 11 D 3/20
C 11 D 1/75	(2006.01) C 11 D 1/75
C 11 D 1/04	(2006.01) C 11 D 1/04
C 11 D 17/08	(2006.01) C 11 D 17/08
C 11 D 3/30	(2006.01) C 11 D 3/30

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-200607 (P2011-200607)
(22) 出願日	平成23年9月14日 (2011.9.14)
(65) 公開番号	特開2012-126883 (P2012-126883A)
(43) 公開日	平成24年7月5日 (2012.7.5)
審査請求日	平成26年7月14日 (2014.7.14)
(31) 優先権主張番号	特願2010-261701 (P2010-261701)
(32) 優先日	平成22年11月24日 (2010.11.24)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
(72) 発明者	高野 勝幸 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 古妻 泰一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬質表面用液体洗浄剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 下記式 (a 1) で表されるポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、
 (b) アミンオキサイド、
 (c) 炭素数が 8 ~ 18 の脂肪酸及びその塩からなる群から選ばれる 1 種以上を 0 . 0 1 ~ 1 5 質量 % (但し、塩の場合の質量は酸形態の質量に換算する)、並びに水を含有し、
 (c) 成分 / ((b) 成分 + (c) 成分) の質量比が 0 . 0 0 1 / 1 ~ 0 . 6 / 1 であり、(a) 成分の 6 0 ~ 1 0 0 質量 % が (a - 1) ジプロピレングリコールのアルキル基の炭素数が 4 ~ 8 のモノアルキルエーテルであり、
 25 での pH が 8 ~ 1 4 であり、
(a) 成分 / ((b) 成分 + (c) 成分) の質量比が 1 . 1 / 1 ~ 1 5 / 1 である、
 硬質表面用液体洗浄剤組成物。



[式中、R^{1a}は炭素数 4 ~ 8 のアルキル基であり、1 は 1 ~ 4 の数であり、R^{2a}は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基である。]

【請求項 2】

(b) 成分が、アルキル基の炭素数が 8 ~ 18 のアルキルジメチルアミンオキサイドである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

10

20

(d) 成分として、アルカノールアミン及び／又は水酸化アルカリを更に0.01～20質量%含有する、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

(a-1) 成分がジプロピレングリコールモノブチルエーテルである、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

(b) 成分を0.05～1.5質量%含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】

(a) 成分が(a-1)成分からなるものである請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項7】

均一液体相として存在する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】

台所まわり用洗浄剤として適用できる請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の組成物を、油汚れが存在する硬質表面に適用して洗浄を行う、洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、硬質表面用液体洗浄剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に硬質表面用の洗浄剤としては、浴室、台所、床等の処理対象の異なる汚れを除去するため、それぞれに適した組成のものが用いられている。例えば、レンジ、オーブン、レンジまわりの壁や床、換気扇といった台所まわりに用いられる台所まわり用洗浄剤としては、熱、日光、空気中の酸素等の作用により変質した油汚れを除去するため、界面活性剤、溶剤及びアルカリ剤等を含む洗浄剤が用いられている。また、浴槽、浴室の壁及び床といった浴室に用いられる浴室用洗浄剤としては、金属石鹼、特に脂肪酸のカルシウム塩の汚れを除去するため、界面活性剤、溶剤、金属イオン封鎖剤等を含む洗浄剤が用いられている。

30

【0003】

これら洗浄剤のうち、厨房に用いられる洗浄剤はレンジ周りの壁や調理台などの硬質表面の一部に適用される。硬質表面への適用後、タオルやスポンジなどの道具を用いて広範囲に塗り広げるとともに、油や埃等の汚れを除去する。日常の調理作業により発生する油煙はレンジ周りの壁や調理台などの硬質表面に付着するが、これらの汚れの多くは1週間程度であれば酸化や熱による変性をあまり受けない状態で存在している。このような調理油汚れを落とすためには界面活性剤の可溶化力や乳化力、溶剤の溶解力や膨潤力などを利用する必要があるが、溶剤であるジアルキレン(炭素数2～4)グリコールのモノアルキル(炭素数4～8)エーテル、なかでもアルキル基の炭素数が4～8のジプロピレングリコールのモノアルキルエーテルは上述した変性度の低い調理油汚れの除去性に優れており、これを配合した洗浄剤が望まれている。上記溶剤は単独では水に溶解しないため、界面活性剤がないと2層分離系になってしまい使い勝手が非常に悪い。

40

【0004】

特許文献1には、グリコール系溶剤としてジプロピレングリコールモノブチルエーテルを含有する、頑固な変性油汚れに対して優れた洗浄力を示す硬表面用洗浄剤組成物が開示されているが、変性度の低い調理油汚れの除去性に関して何ら示唆していない。

【0005】

特許文献2にはグリコール系溶剤としてジプロピレングリコールモノブチルエーテル、界面活性剤を含有するエアコンフィン用液体洗浄剤組成物が開示されている。しかし、厨

50

房において発生する油汚れに対する洗浄効果や作業容易性を示唆していない。

【0006】

特許文献3にはノニオン界面活性剤、疎水性溶剤としてジプロピレングリコールモノブチルエーテル、アニオン界面活性剤を含有する硬質表面用洗浄剤組成物が開示されているが、変性度の低い調理油汚れの除去性に関して何ら示唆していない。

【0007】

特許文献4にはブトキシプロポキシプロパノール等の溶剤を含んでなる、相安定性液体布帛リフレッシュ組成物が開示されているが、変性度の低い調理油汚れの除去性に関して何ら示唆していない。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-45108号

【特許文献2】特開2000-290699号

【特許文献3】WO93/04151号

【特許文献4】特表平11-511800号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

本発明は、アルキレン基の炭素数が2～4、アルキル基の炭素数が4～8のポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテルを配合した、調理油汚れに優れた洗浄力を有する硬質表面用の洗浄剤組成物において、できるだけ少量の界面活性剤によって均一液体組成物を形成できる組成物を提供することを課題とする。

【0010】

更に本発明は、調理油汚れの洗浄性に優れ、濁りや分離のない均一液体相を形成し、なおかつ洗浄工程の一部である洗剤のすすぎ工程における作業性が簡便となる、硬質表面用液体洗浄剤組成物を提供することを課題とする。

【0011】

更に本発明は、特に変性度の低い調理油汚れに対して優れた洗浄性を発揮する硬質表面用液体洗浄剤組成物を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記の課題に対し、本発明者が鋭意検討を行った結果、下記式(a1)で表されるポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル[(a)成分]、アミンオキサイド[(b)成分]、並びに炭素数が8～18の脂肪酸及びその塩から選ばれる1種以上の界面活性剤[(c)成分]を必須成分として含有し(但し、(c)成分における塩の質量は、以下の明細書において酸形態の質量に換算する)、(c)成分/(b)成分+(c)成分の質量比が0.001/1～1/1であり、(a)成分の60～100質量%がジプロピレングリコールのモノアルキル(炭素数4～8)エーテル[(a-1)成分]である組成物において、濁りや分離のない均一液体相が形成され、なおかつ油汚れに対する洗浄力や洗剤の拭き取り性に優れていること、特に変性度の低い調理油汚れに対して優れた洗浄性を発揮することを見出し、本発明を完成させた。

40

【0013】



[式中、R^{1a}は炭素数4～8のアルキル基であり、1は1～4の数であり、R^{2a}は炭素数2～4のアルキレン基である。]

【0014】

従って、本発明の要旨は、

[1](a)下記式(a1)で表されるポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、

50

(b) アミンオキサイド、

(c) 炭素数が 8 ~ 18 の脂肪酸及びその塩からなる群から選ばれる 1 種以上を 0 . 0 0 1 ~ 1 5 質量 % (但し、塩の場合の質量は酸形態の質量に換算する) 、並びに水を含有し、

(c) 成分 / ((b) 成分 + (c) 成分) の質量比が 0 . 0 0 1 / 1 ~ 1 / 1 であり、(a) 成分の 6 0 ~ 1 0 0 質量 % が (a - 1) ジプロピレングリコールのアルキル基の炭素数が 4 ~ 8 のモノアルキルエーテルであり、

25 での pH が 8 ~ 14 である、硬質表面用液体洗浄剤組成物；

$R^{1a}(OR^{2a})_1OH$ (a 1)

[式中、 R^{1a} は炭素数 4 ~ 8 のアルキル基であり、 1 は 1 ~ 4 の数であり、 R^{2a} は炭素数 10
2 ~ 4 のアルキレン基である。]

[2] (a) 成分 / ((b) 成分 + (c) 成分) の質量比が 1 / 1 ~ 1 5 / 1 である前記 [1] に記載の組成物；

[3] (b) 成分が、アルキル基の炭素数が 8 ~ 18 のアルキルジメチルアミンオキサイドである、前記 [1] 又は [2] に記載の組成物；

【 0 0 1 5 】

[4] (d) 成分として、アルカノールアミン及び / 又は水酸化アルカリを更に 0 . 0 1 ~ 2 0 質量 % 含有する、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の組成物；

[5] (a - 1) 成分がジプロピレングリコールモノブチルエーテルである、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の組成物；

[6] (b) 成分を 0 . 0 5 ~ 1 5 質量 % 含有する前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の組成物；

[7] (a) 成分が (a - 1) 成分からなるものである前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物；

[8] 均一液体相として存在する前記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の組成物；

[9] 台所まわり用洗浄剤として適用できる前記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の組成物；並びに

[1 0] 前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の組成物を、油汚れが存在する硬質表面に適用して洗浄を行う、洗浄方法；に関するものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、調理油汚れに対して高い洗浄力を有するだけでなく、濁りや分離のない均一液体相として存在し、なおかつ洗剤の優れた拭き取り性や優れたすすぎ性を發揮する効果を有している。本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、種々の硬質表面に適用できるが、特に台所まわりの硬質表面に好適であるため、台所用液体洗浄剤組成物として適している。本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は変性度の低い油汚れに対して優れた洗浄性を發揮するため、このような油汚れが多く存在する台所まわりの硬質表面に好ましく適用することができる。なお、本明細書において、組成物が「均一液体相として存在する」状態とは、組成物を攪拌し、室温 (例えは 25) で 1 時間静置後、目視にて濁りや分離が確認できない状態のことである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、(a) 成分として、下記式 (a 1) で表されるポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテルを含有する。油汚れに対する洗浄力と保存安定性の観点から、特に洗浄力の観点から、(a) 成分の含有量は本発明の組成物の好ましくは 1 ~ 1 5 質量 % 、より好ましくは 1 . 5 ~ 8 質量 % 、更に好ましくは 2 ~ 6 質量 % である。油汚れに対する洗浄力の観点から 1 質量 % 以上が好ましく、1 . 5 質量 % 以上がより好ましく、2 質量 % 以上が更に好ましく、保存安定性の観点から 1 5 質量 % 以下が好ましく、8 質量 % 以下がより好ましく、6 質量 % 以下が更に好ましい。式 (a 1) における R^{1a} としては、油汚れに対する洗浄力と保存安定性の観点から、ブチル基、イソ

30

40

50

ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、ブチル基及びヘキシル基が好ましく、ブチル基がより好ましい。式(a1)におけるR^{2a}としては、油汚れに対する洗浄力と保存安定性の観点から、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が好ましく、ブロピレン基がより好ましい。さらに、油汚れに対する洗浄力と保存安定性の観点から、1は1~4の数であり、2~3の数がより好ましく、2の数がさらに好ましい。

【0018】



[式中、R^{1a}は炭素数4~8のアルキル基であり、1は1~4の数であり、R^{2a}は炭素数2~4のアルキレン基である。]

【0019】

更に、(a)成分としては、(a-1)ジプロピレングリコールのアルキル基の炭素数が4~8のモノアルキルエーテルが油汚れに対する洗浄力と保存安定性の観点から好ましく、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(2-エチルヘキシル)エーテルがより好ましく、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテルが更に好ましく、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル又はジプロピレングリコールモノヘキシルエーテルがより更に好ましく、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルが特に好ましい。(a)成分としては、単独の化合物であってもよく、複数の化合物の混合物であってもよいが、油汚れに対する洗浄力の観点から、(a)成分中の(a-1)成分は60~100質量%であり、80~100質量%が好ましく、90~100質量%がより好ましく、100質量%が更に好ましい。

【0020】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、(b)成分としてアミンオキサイドを含有する。(b)成分の含有量は本発明の組成物の好ましくは0.05~15質量%、より好ましくは0.1~5質量%、更に好ましくは0.5~3.5質量%であり、より更に好ましくは1~2質量%である。保存安定性の観点から0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、1質量%以上がより更に好ましく、洗浄対象への成分残留性の観点から15質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3.5質量%以下が更に好ましく、2質量%以下がより更に好ましい。

【0021】

(a)成分と、(b)成分及び後述する(c)成分の合計量との質量比として、(a)/(b)+(c)=1/1~15/1が好ましく、1.1/1~5/1がより好ましく、1.2/1~3/1が更に好ましい。油汚れに対する洗浄力の観点から1/1以上が好ましく、1.1/1以上がより好ましく、1.2/1以上が更に好ましく、高温保存安定性の観点から15/1以下が好ましく、5/1以下がより好ましく、3/1以下が更に好ましい。

【0022】

(b)成分のアミンオキサイドとしては、例えば以下のものが挙げられる。

【0023】

油汚れに対する洗浄力の観点から炭素数8~18の炭化水素基、好ましくは直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、好ましくはアルキル基を有するアルキル又はアルケニルアミンオキサイドを挙げることができる。より好ましいアミンオキサイドとしては、下記の一般式(b1)で表されるアルキル又はアルケニルアミンオキサイドを挙げることができる。

【0024】

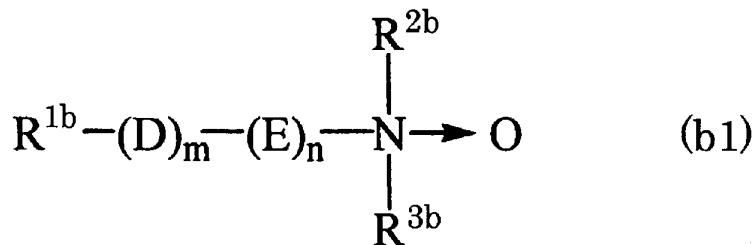
10

20

30

40

【化1】



【0025】

10

(式中、R^{1b}は炭素数8～18の炭化水素基、好ましくはアルキル基又はアルケニル基、好ましくはアルキル基を示し、R^{2b}及びR^{3b}は同一又は異なる炭素数1～3のアルキル基を示し、Dは-NHCO(=O)-基又は-C(=O)NH-基を示し、Eは炭素数1～5のアルキレン基を示し、m及びnはm=0かつn=0又はm=1かつn=1を示す。)

【0026】

上記一般式(b1)において、R^{1b}は油汚れに対する洗浄力の観点から、炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基であるが、炭素数10～16のアルキル基が好ましく、炭素数12～14のアルキル基がより好ましく、炭素数12のアルキル基が更に好ましい。R^{2b}、R^{3b}は炭素数1～3のアルキル基であるが、炭素数1のメチル基がより好ましい。

20

【0027】

一般式(b1)で示されるアルキル又はアルケニルアミンオキサイドの好ましい例としては、油汚れに対する洗浄力の観点から、好ましくはアルキル(炭素数8～18)ジアルキル(炭素数1～3)アミンオキサイドが挙げられ、その具体例としては、例えば、カブリリルジメチルアミンオキサイド、カブリルジメチルアミンオキサイド、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ミリスチルジメチルアミンオキサイド等が挙げられる。更に、ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミンオキサイド、ミリスチン酸アミドプロピルジメチルアミンオキサイド、パルミチン酸アミドプロピルジメチルアミンオキサイド等も好ましい例に含まれる。さらに、ラウロイルアミドプロピルジメチルアミンオキサイドも好ましい例である。

30

【0028】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、(c)成分として、炭素数が8～18の脂肪酸及びその塩からなる群より選択される1種以上を含有する。

【0029】

(c)成分における脂肪酸の炭素数は8～18であり、12～18が好ましく、14～16がより好ましい。

【0030】

(c)成分における脂肪酸の具体例としては、カブリル酸、カブリノ酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

40

【0031】

(c)成分が脂肪酸塩である場合の対イオンとしては、油汚れに対する洗浄力の点からナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルカノールアミン、アンモニウムが好適であり、ナトリウム、カリウム、アルカノールアミンが好ましい。よって、脂肪酸塩の好ましい具体例として、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸モノエタノールアミン等が挙げられる。

【0032】

(c)成分の含有量は、本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物中において0.001～15質量%であり、0.001～3.5質量%が好ましく、0.005～1質量%がより好ましく、0.1～0.5質量%が更に好ましい。高温安定性及びすすぎ性の観点から0

50

.001質量%以上であり、0.005質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、洗浄性の観点から1.5質量%以下であり、3.5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。

【0033】

(c)成分は、本発明の組成物を使用条件下で安定な均一液体相とせしめるためだけではなく、洗浄工程における洗剤のすすぎ性を向上させる効果がある。更に、油汚れに対する洗浄力の観点からは、(c)成分と、(b)成分及び(c)成分の合計量との質量比として $(c)/(b+c) = 0.001/1 \sim 1/1$ であり、 $0.003/1 \sim 0.6/1$ が好ましく、 $0.0033/1 \sim 0.5/1$ がより好ましく、 $0.01/1 \sim 0.5/1$ がより好ましく、 $0.03/1 \sim 0.4/1$ がより好ましく、 $0.1/1 \sim 0.33/1$ がより好ましく、 $0.17/1 \sim 0.29/1$ がさらに好ましい。
10

【0034】

(c)成分を配合することで組成物の高温安定性及びすすぎ性が向上する原因は現時点では明確ではないが、可能性として考えられるメカニズムを以下に説明する。

【0035】

(b)成分の親水基と水との主な相互作用である双極子間力は温度上昇とともに減少する。よって、温度上昇に伴い、(b)成分は水と層分離を起こす傾向を有する。そうなると(b)成分は界面活性剤として(a)成分を可溶化できなくなる。

【0036】

ところが、(b)成分のアミンオキサイド部の酸素は電子吸引性であるため、(b)成分の親水基における酸素に隣接する窒素原子はわずかに正に帯電すると考えられる。そのため、(b)成分と、カルボン酸部分を有する(c)成分との間に弱い電気的相互作用が働くと考えられる。このため、(c)成分を配合すると(b)成分は水との層分離を起こしにくくなり、(b)成分は界面活性剤として機能することができ、温度上昇時に生じうる(a)成分及び(b)成分と水の分離を抑制することができると考えられる。
20

【0037】

上記メカニズムを推定すると、(c)成分の特性の一つとして、混合ミセルを形成しうる程度に長い疎水基の存在が重要と考えられる。この仮説は、疎水基の炭素数6以下のアルキル基や炭素数10以下のアリール基しか含まないカルボン酸（例えばクエン酸、プロピオン酸、安息香酸）及びその塩は、本発明における(c)成分としての効果が弱い傾向になることから推定される。
30

【0038】

また、(c)成分は水道水中に含まれるカルシウムイオンと相互作用して消泡作用を有する。この効果は、炭素数8~18の脂肪酸又はその塩に特異的な作用であり、カルボキシル基を有する点で共通する物質であるポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸又はその塩、ポリオキシエチレンアミドアルキルエーテルカルボン酸又はその塩では効果を有さない。(c)成分は、(a)成分及び(b)成分と密接に相互作用して組成物の溶液安定性に寄与しており、水道水中のカルシウムによって(c)成分が混合ミセルから失われると溶液構造が素早く崩れ、低泡性の溶液に変化すると推測される。
40

【0039】

厨房用洗浄剤の一般的な使用法では、スプレイヤー、スポンジ、タオル、布巾、不織布、紙などの道具を用いて洗浄剤を硬質表面に適用し、拭き取り道具で汚れを拭き取った後に水道水ですすぎ操作を行う。これまでの技術は洗浄性能の観点で最適化が検討されているが、洗浄後のすすぎ作業の簡便さには配慮されていない。本技術では、高い洗浄性能を実現するとともに、洗浄後のすすぎ作業負荷を軽減するという一步進んだ価値を提供するものである。

【0040】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物には、洗浄性能を更に向上させる観点から、(d)成分として、アルカノールアミン及び/又は水酸化アルカリを含有することが好ましい
50

。アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられ、油汚れに対する洗浄力の点から、モノエタノールアミンがより好ましい。本明細書における水酸化アルカリとは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物のことである。水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0041】

(d) 成分の含有量は、油汚れに対する充分な洗浄力を付与するため、本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物中において0.01～20質量%が好ましく、より好ましくは0.05～17質量%、より好ましくは1.5～15質量%、より好ましくは2～10質量%、より好ましくは3～7質量%、さらに好ましくは5～6質量%である。(d)成分としては、単独の化合物であってもよく、複数の化合物の混合物であってもよい。

10

【0042】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物には、洗浄性能を更に向上させる観点から、(e)成分としてビルダー成分を配合することができる。ビルダー成分としては、下記に挙げる1種又は2種以上を用いることができる。

【0043】

(1) ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ジエンコル酸等のアミノポリ酢酸のアルカリ金属塩又はアルカノールアミン塩。

20

【0044】

(2) ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、カルボキシメチルコハク酸、カルボキシメチル酒石酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、シュウ酸、リンゴ酸、グルコン酸等の有機酸のアルカリ金属塩又はアルカノールアミン塩。

【0045】

これらの中でも、クエン酸、リンゴ酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸又はこれらの塩が好ましい。塩の形態としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩が好ましい。

【0046】

(e)成分の組成物中の含有量は、油汚れに対する洗浄力の点から、0.01～5質量%が好ましく、より好ましくは0.1～3質量%、更に好ましくは0.2～1質量%である。

30

【0047】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物には、上記成分以外にも、本発明の目的又は効果を損なわない範囲の他の成分を配合することができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキル(ポリ)グリコシド等の界面活性剤、エタノール、プロパンノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アルキル基の炭素数が3～8のアルキルモノグリセリルエーテル、EO平均付加モル数が1～5のポリオキシエチレンフェニルエーテルあるいはベンジルエーテル等の溶剤、BHT等の酸化防止剤、防菌・防カビ剤、及び防腐剤を挙げることができる。なお、本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物では、任意成分としてポリアクリル酸及びその塩、オレフィンと無水マレイン酸との共重合物及びその塩、その他、特開平7-292398号公報の段落0035～0038に記載されたカルボン酸系ポリマーやスルホン酸系ポリマーなどの分散剤を配合することもできる。

40

【0048】

ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、以下に示す(1)又は(2)のものを挙げることができる。

(1) ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はアルケニルエーテルであって、アルキル基又はアルケニル基の平均炭素数が油汚れに対する洗浄力の観点から10～18、好ましくは10～16であり、エチレンオキサイド(以下EOと表記する)付加モル数が平均

50

で1～30モル、好ましくは平均で6～20であるもの。このような(1)の好ましい例としては、アルキル基の炭素数が8～18のポリオキシエチレン直鎖アルキルエーテルが挙げられる。

【0049】

(2)ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルであって、アルキル基の平均炭素数が、油汚れに対する洗浄力の観点から6～12であり、EO付加モル数が平均で1～25モルであるもの。

【0050】

アルキル(ポリ)グリコシドとしては、油汚れに対する洗浄力の観点から、下記の一般式(b2)で表されるアルキル(ポリ)グリコシドを挙げることができる。

10

【0051】



(式中、R^{4b}は、直鎖又は分岐鎖の総炭素数8～18のアルキル基、アルケニル基又はアルキルフェニル基を示し、R^{5b}は炭素数2～4のアルキレン基を示し、Gは炭素数5～6を有する還元糖に由来する残基を示し、xは0～5を示し、yは1～5を示す。)

【0052】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物においては、上記各成分とともに水を配合する。水の配合量は、合計で100質量%となるように調整する量である。つまり、組成物の残部は水である。水の量としては油汚れに対する洗浄力と高温安定性の観点から、組成物の70～98質量%が好ましく、75～96質量%がより好ましく、80～94質量%が更に好ましい。また、本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物の25でのpHは、油汚れに対する洗浄力と使用時の安全性確保の観点から8～14である。高い洗浄力を得るためにpH8.5以上が好ましく、より好ましくはpH9以上であり、さらに好ましくはpH10以上であり、よりさらに好ましくはpH11以上である。一方、使用時の安全性を確保する観点からは、当該pHは14以下が好ましく、より好ましくはpH13以下であり、より好ましくはpH12以下であり、さらに好ましくはpH11.5以下である。即ち、本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物の25でのpHは、好ましくは8.5～14であり、より好ましくは9～13であり、更に好ましくは10～12であり、より更に好ましくは11～11.5である。pHは、(株)堀場製作所製pHメータD-52S、pH電極6367-10Dを用いて測定したものである。

20

【0053】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、各成分を適宜混合することによって製造することができる。

【0054】

本発明は、硬質表面を対象とした液体洗浄剤組成物に関するものであるが、ここで「硬質表面」とは、平面的であるか又は立体的であるかを問わず、一定の形状を保持しているものを意味するものであり、洗浄処理ができるものであれば、硬さの程度は限定されるものではない。この硬質表面としては、プラスチック、ゴム、金属、タイル、レンガ、コンクリート、セメント、ガラス、木等からなる床、階段、壁等の固定物のほか、それらからなる各種器械、器具、道具、家具、食器等の人が接触するもの全般を挙げることができる。より好ましくは、プラスチック、金属、ガラスなどを挙げることができる。

40

【0055】

よって、本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、台所まわり用洗浄剤、浴室用洗浄剤、床用洗浄剤、食器用洗浄剤、全自動洗濯機洗濯槽用洗浄剤、排水パイプ用洗浄剤、台所や洗面所の小物用洗浄剤等として適用することができるが、より好ましくは台所まわり用洗浄剤として適用できる。

【実施例】

【0056】

実施例1～18、比較例1～17(ただし、実施例12は参考例)

下記の表に示す各成分を用い、実施例、比較例の各硬質表面用液体洗浄剤組成物を得た

50

。表中の各成分の量についての数値は質量%であり、残部は水であった。表中の成分の質量比の値は、分母（／1）を省略して記載した。

【0057】

調製された実施例及び比較例1～8、10～17の各組成物は濁りや分離のない均一液体相として存在していたが、比較例9の組成では、均一液体の組成物とすることはできず、評価を行うことができなかった。よって、比較例9の評価としてはFを記した。また、(b)成分のうち、b-3、b-3'又はb-3''を用いた実施例1、3～18の方が、b-4を用いた実施例2よりも優れた洗浄性能を発揮する傾向が見られた。

【0058】

組成物のpH(25)は必要に応じて6N-水酸化ナトリウム水溶液又は6N-塩酸で調整した。各硬質表面用液体洗浄剤組成物を用い、下記の方法により、濁り温度、洗浄性能、作業容易性の各試験を行った。結果を下記の表に示す。

【0059】

(濁り温度)

組成物原液のそれぞれについて、以下の処理を行った。容量が50mLのガラス製容器(マルエムスクリュー管No.7)に組成物40gを入れた。この容器を、15±2に温度調整された水浴中に30分以上浸漬した後、70±5に温度調整された水浴中に短時間(1～10秒間)浸漬して攪拌する操作を繰り返しながら、5～10/minの速度で組成物の温度を昇温させた。容器内の組成物を観察し、組成物が濁り始めた時の温度を記録した。同じ組成物について3回測定を行い、その中で最も低い温度をその組成物の濁り温度とした。濁り温度が高ければ高いほど、その組成物の安定性がより優れていることになるが、流通時や保存時の温度を考慮すると、濁り温度としては例えば50以上であることが一つの好ましい基準である。

【0060】

(洗浄性能Ⅰ)

組成物原液を用いて変性大豆油汚れに対する洗浄効果を評価した。

変性大豆油汚れを予め塗布しておいた下記のステンレス板に、1gの組成物を直径約35mmの円形状となるように適用した。室温(25±5)にて5分間接触させた後、脱イオン水にてすぎ操作を行った。以上の洗浄操作を行った試料と洗浄操作を行っていない下記のステンレス板(リファレンス)をデジタルカメラで撮影した。すぎ後の試料の円形部分の汚れ除去部面積を数値化した。即ち、円形部分の汚れが完全に落ちた場合を100とし、全く落ちなかつた場合を0として、面積に対応した洗浄率(5%刻みで数値化)に変換した。

【0061】

[変性大豆油汚れの作成法]

市販大豆油(和光純薬工業品を使用。購入後3ヶ月以内のものを使用)をステンレス製50mLビーカーに40mL加え、上部を大気に開放した状態で180にて1時間加熱し、室温(25±5)に自然冷却した。この熱処理油99質量部に対しオイルオレンジSSを1質量部添加し、室温でよく混合した。このモデル汚れをステンレス板に1平方センチメートルあたり1.4～1.6mgとなるようにできるだけ均一に塗布し、室温で1週間放置した。この汚れを洗浄評価に用いた。

【0062】

[汚れ除去部面積の数値化方法]

デジタルカメラで撮影した画像を画像処理ソフト(Win ROOF Ver.3.30(MITANI Corporation社))を用いて、グレー化処理を行った。処理後の画像を2値化することにより、汚れ除去部分をカウントし、汚れ除去部面積を数値化した。各画像で2値化時に用いた閾値は、画像中のリファレンスの汚れ部分がすべてカウントされない値を用いた。

【0063】

(作業容易性)

下表に示される組成物について、20名のモニターに以下の洗浄操作を実施していただ

10

20

30

40

50

き、その時のすすぎ容易性を下記基準により評価した。

【0064】

[洗浄操作]

15 cm × 30 cmのステンレス板にスプレイヤー（花王株式会社製マジックリンに使用されているもの（2010年製造品））を用い、「せまい泡」になる設定で3回均等にスプレーした。次に、固く水を絞ったスポンジ（キクロン）を用いて、スプレーした洗剤をステンレス板全体に行き渡るように拭き広げた。流水（流速100 mL/s）でスポンジをすすいで水を絞った後、そのスポンジでステンレス板を清め拭きした。

【0065】

[すすぎ容易性]

10

4：洗剤を拭き広げた後のスポンジがすすぎ易いと回答したモニターが18名以上だった。

3：洗剤を拭き広げた後のスポンジがすすぎ易いと回答したモニターが15～17名だった。

2：洗剤を拭き広げた後のスポンジがすすぎ易いと回答したモニターが10～14名だった。

1：洗剤を拭き広げた後のスポンジがすすぎ易いと回答したモニターが9名以下だった。

【0066】

(低変性油を用いた洗浄性能II)

20

ステンレス製50 mLビーカーに市販大豆油（和光純薬工業品を使用。購入後3ヶ月以内のものを使用）を40 mL加え、上部を大気に開放した状態で180℃で50時間熱処理（電気恒温機使用）し、室温に自然冷却した。この熱処理油99質量部に対しオイルオレンジSSを1質量部添加し、室温（25±5℃）でよく混合した。このモデル汚れをステンレス板に1平方センチメートルあたり1.4～1.6 mgとなるようにできるだけ均一に塗布し、上記と同様の方法で直ちに洗浄評価を行った。

【0067】

【表1】

		実施例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
(a) 成分	(a-1)	a-1-1	2.50	2.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	-	3.50	3.50	7.00	2.50	10.0	3.50	2.50	2.50	3.50
	a-1-2	-	-	-	-	-	-	-	-	2.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	a-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(a-1/a)	a-1/a	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	b-3	1.00	-	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	3.50	0.100	3.00	1.50	-	1.50
	b-3'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-
(b) 成分	b-3''	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b-4	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-
	c-1	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(c) 成分	c-2	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c-3	0.500	0.500	-	-	0.300	-	-	-	-	0.500	0.0050	0.100	3.50	0.100	0.500	0.100	0.500	0.300
	c-4	-	-	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(d) 成分	c-5	-	-	-	-	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c-6	-	-	-	-	-	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	t/エフ-ワニシ	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	7.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	0.05
数值条件	a/(b+c)	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	c/(b+c)	0.33	0.33	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.29	0.0033	0.06	0.50	0.50	0.14	0.06	0.33	0.33
pH		11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	8.5
濁り温度(℃)		>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60
洗浄性能 I		95	85	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	90
作業容易性		4	4	3	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4
洗浄性能 II		95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95

【0068】

表 2

		比較例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(a) 成分	(a-1) 成分	a-1-1	2.50	2.50	2.50	2.50	-	-	-	-	3.50	2.50	2.50	2.50
	a-2	-	-	-	-	-	-	2.50	-	-	3.50	-	-	-
非(a) 成分	DPG	-	-	-	-	-	-	2.50	-	-	-	-	-	-
	ドデカン	-	-	-	-	-	-	-	2.50	-	-	-	-	-
	a-1/a	1.00	1.00	1.00	1.00	-	-	-	-	-	0.500	1.00	1.00	1.00
(b) 成分 又は 非(b) 成分	b-1	1.00	-	-	-	1.00	1.00	1.00	1.00	-	1.00	1.00	1.00	1.00
	b-2	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(c) 成分	b-3	-	-	1.00	1.00	1.00	-	-	-	-	1.50	-	-	-
	c-3	-	-	-	-	0.500	0.500	0.500	0.500	0.100	-	0.500	-	-
非(c) 成分	プロピオノン酸	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	安息香酸	-	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LAS(C10-14混合)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.500	-	-	-
	AES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.500	-	-
(d) 成分	モノエタノ-ルミン	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
数値条件	a/(b+c)	2.5	2.5	2.5	2.5	0	0	0	0	0	2.2	2.5	2.5	2.5
	c/(b+c)	0	0	0	0	0.33	0.33	0.33	0.33	0.060	0	0	0	0
	pH	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	7.5
	濁り温度(℃)	29	25	30	30	>60	>60	F	>60	>60	>60	>60	30	30
	洗浄性能 I	95	95	95	95	20	30	25	F	65	90	90	90	90
	作業容易性	2	2	2	2	2	3	3	F	4	2	2	4	4

【表3】

		比較例		14	15	16	17
(a) 成分	(a-1) 成分	a-1-1	a-1-2	2.50	2.50	3.50	3.50
	a-1/a			1.00	1.00	1.00	1.00
(b) 成分 又は 非(b)成分	b-1	1.00	-	-	-	-	-
	b-2	-	1.00	-	-	-	-
	b-3	-	-	-	-	1.50	-
	b-5	-	-	1.00	-	-	-
(c) 成分	c-3	0.500	0.500	0.500	0.500	0.300	-
(d) 成分	テトラヒドロアミン	5.00	5.00	5.00	5.00	-	-
数値条件	a/(b+c)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.9	-
	c/(b+c)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.17	-
	pH	11.5	11.5	11.5	11.5	8.0	-
	濁り温度(℃)	>60	>60	>60	>60	>60	-
	洗浄性能 I	90	90	80	80	-	-
	作業容易性	4	4	4	4	-	-
	洗浄性能 II	75	75	75	75	-	-

10

20

【0070】

上記の表にまとめられた結果から、以下のことが分かった。

本発明品は洗浄性能に優れ、濁り温度も十分に高く、作業容易性も良好であることが分かった。

【0071】

比較例6～9から、(a-1)成分を含有しない場合、洗浄性能に劣るか又は均一液体の組成物とならないことが分かった。(a)成分中の(a-1)成分が過小な場合(比較例10)、洗浄力が十分ではなかった。実施例1と比較例1～5、11、12を比較すると、(c)成分の含有量が所定の範囲を満足する場合、濁り温度は60を超えた値であり、作業容易性も高いものであったが、(c)成分を含有しない場合は濁り温度が低いか、あるいは作業容易性が低いものであった。実施例1と比較例13を比較すると、pHが所定の範囲を満足する場合、濁り温度は60を超えた値となるが、所定の範囲未満であると濁り温度が低くなることが分かった。さらに、実施例18と比較例17から、組成物のpHが8.5以上の場合、低変性油に対する洗浄性能が顕著に高いことが分かった。さらに、(b)成分に代えてポリオキシエチレンアルキルエーテルやアルキル(ポリ)グリコシドを用いた場合、低変性油に対する洗浄性能に劣ることが分かった(比較例14～16)。

30

【0072】

各表中の(a)成分、非(a)成分は次の通りである。

40

a-1-1：ジプロピレングリコールモノブチルエーテル

a-1-2：ジプロピレングリコールモノヘキシリエーテル

a-2：ジエチレングリコールモノブチルエーテル

DPG：ジプロピレングリコール

【0073】

各表中の(b)成分、非(b)成分は次の通りである。

b-1：ポリオキシエチレン(EO平均付加モル数=8)ラウリルエーテル

b-2：ポリオキシエチレン(EO平均付加モル数=7)2級アルキル(炭素数12～14の混合)エーテル

b-3：ラウリルジメチルアミノキサイド

50

b - 3' : カブリルジメチルアミンオキサイド

b - 3'': ステアリルジメチルアミンオキサイド

b - 4 : ラウロイルアミドプロピルジメチルアミンオキサイド

b - 5 : アルキル(炭素数10~14の混合)グリコシド(グルコシドの平均縮合度=1.3)

【0074】

各表中の(c)成分、非(c)成分は次の通りである。

c - 1 : カブリル酸

c - 2 : ラウリン酸

c - 3 : ミリスチン酸

10

c - 4 : パルミチン酸

c - 5 : ステアリン酸

c - 6 : ミリスチン酸ナトリウム

LAS(C10-14混合) : 直鎖アルキル(炭素数10~14の混合)ベンゼンスルホン酸ナトリウム

AES : ポリオキシエチレン(EO平均付加モル数=2)直鎖アルキル(炭素数12と14の混合)エーテル硫酸ナトリウム

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の硬質表面用液体洗浄剤組成物は、種々の硬質表面に適用できるが、台所まわりの硬質表面により好適であるため、台所用液体洗浄剤組成物として適している。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-284692(JP,A)
特表2003-513796(JP,A)
特表2003-513798(JP,A)
特表2003-513799(JP,A)
特開平02-147695(JP,A)
特開平08-259997(JP,A)
特開2002-294300(JP,A)
特開2004-322078(JP,A)
米国特許出願公開第2002/0189633(US,A1)
米国特許出願公開第2002/0189634(US,A1)
米国特許出願公開第2002/0189635(US,A1)
米国特許出願公開第2009/0075858(US,A1)
欧州特許出願公開第00329209(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 11 D	3 / 20
C 11 D	1 / 04
C 11 D	1 / 75
C 11 D	3 / 30
C 11 D	17 / 08