

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/059247 A1

(51) 国際特許分類: C11D 17/08, 1/29, 1/75, 1/90, 3/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00347

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-14881 2001 年 1 月 23 日 (23.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 番 10 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 蓬田 佳弘 (YOMOGIDA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 西澤 伸広 (NISHIZAWA, Nobuhiro)

[JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 丸田 一成 (MARUTA, Kazunari) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 小倉 信之 (OGURA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町 2-1 7-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIQUID DETERGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 液体洗浄剤組成物

(57) Abstract: A liquid detergent composition which exhibits high and long-lasting detergency when used in a method in which a flexible absorbent is soaked with the detergent together with a small amount of water and used in washing. The liquid detergent composition, which is for direct infiltration into a flexible absorbent, is a composition which comprises specific amounts of a surfactant, a hydrotropic agent, and a water-soluble organic solvent and water and has a viscosity at 20°C of 300 to 1,000 mPa·s, and aqueous dilutions of which have a maximum viscosity when the concentration thereof is in the range of 10 to 60 wt. %.

(57) 要約:

可撓性吸収体に少量の水と洗浄液を染込ませて洗う方法において、高い洗浄効果と効果の持続性を発揮する液体洗浄剤組成物を提供する。界面活性剤、ハイドロトロブ剤、水溶性有機溶媒の特定量と水とを含有し、20℃における粘度が300～1000 mPa・sの液体洗浄剤組成物であって、該組成物を水で希釈した場合の粘度が、組成物の希釈濃度10～60重量%の範囲内において最大値を示す、可撓性吸収体に直接含浸させて使用するための液体洗浄剤組成物である。

WO 02/059247 A1

明細書

液体洗浄剤組成物

技術分野

本発明は、液体洗浄剤組成物に関する。特にスポンジやタオルなどの可撓性吸収体に直接含浸させ、水と共に被洗浄物表面を擦ることにより洗浄する方法に適した液体洗浄剤組成物に関する。

従来技術

洗浄剤には、被洗浄物に付着した強固な汚れを落とすために高い洗浄性と、洗浄剤を可撓性吸収体に含浸させて洗浄する場合、一度の含浸操作で行える洗浄作業時間の持続性が求められている。特に、食器や調理器具の洗浄については、洗浄剤の水希釈液に食器などを接触させながらスポンジやタオルなどの可撓性吸収体で擦り洗いする方法も知られているが、日本やブラジル、インドでは洗浄液と少量の水とを可撓性吸収体に直接染み込ませて食器などを擦り洗いする方法が一般的であり、このような方法においても一度の含浸処理で多くの食器を洗えるような持続性のある液体洗浄剤が求められている。

特表平11-503477号公報には少量の水で濃密化できる界面活性剤組成物をスポンジなどの吸着担体に含ませ、その後吸着担体と界面活性剤組成物を水を用いて処理することで界面活性剤組成物を吸着担体中で濃密化させ、界面活性剤の流出を放出を延長させる洗浄方法が開示されている。しかしながら、この技術は洗浄効果そのものが満足できるものではない。また実施例に記載されている

具体的な液体洗浄剤を参酌する限り、横軸に水で希釈した場合の洗浄剤濃度、縦軸に希釈時の粘度をとった場合、洗浄剤の希釈濃度が80重量%という、高い濃度で粘度の最大値を示すため、洗浄剤が流出しやすく、持続性においても十分な効果を発揮できない。

特表平11-513067号公報には、界面活性剤濃度の高い洗浄液をゲル化させずに水に溶解させる食器用洗浄剤に関する技術が開示されている。この技術はゲル化防止剤を配合することで、高い界面活性剤濃度における洗剤のゲル化を防止するものである。しかしながら、該公報に開示された組成物は、少量の水と洗浄液を可撓性吸収体に含浸させて洗浄した場合に多くの食器を洗浄することができない。

特開平6-33099号公報には、界面活性剤、パール化剤及び粘度調整剤を配合し粘度が200～4000cps (mPa・s) であり、ブルックフィールド降伏値が5～100pである液体洗浄剤が記載されているが、本先行技術は、パール化剤と特定の粘度を有することでスポンジに直接塗布した際のスクイズ量が視認しやすいというものであり、可撓性吸収体に直接染み込ませて食器などを擦り洗いする場合に洗浄効果の持続性を向上させるための技術ではない。

特開2000-248293号公報及び特開2000-273500号公報には、5倍希釈後の粘度が100～1000mPa・s、好ましくは200～800mPa・sの範囲にあることを要件とする食器用の洗浄剤が記載されているが、これらは原液を希釈して使用するための洗浄剤であり、原液自体を直接可撓性吸収体に含浸させて使用するものではない。

本発明の開示

本発明の課題は、可撓性吸収に少量の水と洗浄液を染込ませて食器等の被洗浄物を洗う方法において高い洗浄効果と洗浄効果の持続性を発揮する液体洗浄剤組成物を提供することにある。

本発明は、界面活性剤 30～60 重量%、ハイドロトロープ剤 0.01～5 重量%、水溶性有機溶媒 0.01～10 重量%及び水を含み、20℃における粘度が 300～1000 mPa・s の液体洗浄剤組成物であって、該組成物を水で希釈した場合の 20℃における粘度の最大値が、希釈濃度 10～60 重量%の範囲内に存在する、可撓性吸収体に直接含浸させて使用するための液体洗浄剤組成物に関する。またはこの液体洗浄剤組成物と水を可撓性吸収体に直接含浸させて硬質表面を洗浄する方法である。

本発明でいう粘度は以下のようにして測定する。まず TOKIMEC, INC 製 B 型粘度計モデル BM に、ローター番号 No. 3 のローターを備え付けたものを準備する。試料をトルビーカーに充填し 20℃の恒温槽内にて 20℃に調製する。恒温に調製された試料を粘度計にセットする。ローターの回転数を 30 r/m に設定し、回転を始めてから 60 秒後の粘度を本発明の粘度とする。

また、本発明において希釈濃度とは、液体洗浄剤組成物を水で希釈する場合の液体洗浄剤組成物の濃度を指す。例えば希釈濃度 60 重量%とは、液体洗浄剤 60 重量部と水 40 重量部を混合した場合の状態を指す。

発明の詳細な説明

<液体洗浄剤組成物の粘度特性>

本発明の液体洗浄剤組成物は、20℃における粘度が300～1000 mPa・s、より好ましくは400～900 mPa・s 最も好ましくは500～900 mPa・s である。高すぎる粘度は、可撓性吸収体への含浸に時間がかかるため、洗浄作業開始時に洗浄剤組成物が被洗浄表面に過剰に付着してしまい洗浄剤を無駄にしてしまう。また低すぎる粘度は洗浄剤組成物の流出を早めるため、十分な洗浄持続性を発揮できない。

洗浄持続性について言えば、特表平11-503477号公報には、少量の水の添加により濃密化できる界面活性剤組成物を使用することで、スポンジからの界面活性剤の流出をコントロールすることが可能になることが開示されており、その実施例には低い希釈率で濃密化できる配合例が記載されている。しかしながら本発明者等が実際に実験を行ったところ、十分な洗浄持続性を得るためには、洗浄剤がスポンジ内で容易に濃密化されることではなく、比較的高い希釈率において、粘稠になる性質を持つことが重要であることを見出した。具体的には、水で洗浄剤組成物を希釈する場合、洗浄剤組成物濃度が10～60重量%、好ましくは10～50重量%の範囲内で、最大の粘度値を持つものである。この場合、希釈前の粘度よりも最大値が小さいものであってもよい。

より好ましい粘度特性は、最大粘度値その値は好ましくは1000 mPa・s を越える値、より好ましくは1200 mPa・s を越える値であり、使い勝手の面より2500 mPa・s 以下、特には2000 Pa・s 以下が好ましい。

<界面活性剤>

本発明で規定する粘度特性を達成する上で、また洗浄力の面から、界面活性剤として炭素数10～16、好ましくは炭素数10～14のアルキル基を有するポ

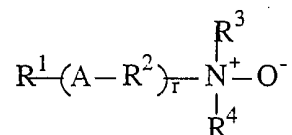
リオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を用いることが好ましく、目的の粘度に調整するために、より好ましくはアルキル基が分岐鎖1級アルキル基であるアルコール、最も好ましくは、直鎖1-アルケンをヒドロホルミル化して得られた分岐鎖アルコールを原料にして製造されたポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩である。ここで、ヒドロホルミル化とは鉄、コバルトあるいはニッケル等のカルボニル錯体を触媒として用い直鎖1-アルケンに一酸化炭素を付加させてアルコールを得る方法であり、直鎖アルキル基とメチル分岐アルキル基を含有するアルコールが得られる。本発明ではこのようなアルコールにアルキレンオキシド、好ましくはプロピレンオキサイド（以下、POと表記する）あるいはエチレンオキサイド（以下、EOと表記する）、より好ましくはEOを付加させる。平均付加モル数は、好ましくは1.5～6.0、より好ましくは1.6～4.0、最も好ましくは1.8～3.0が洗浄性能と目的の粘度を達成するために好ましい。このようにして得られたアルキレンオキシド付加物をさらに三酸化イオウあるいはクロルスルホン酸でスルホン化し、アルカリ剤で中和してポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を得ることができる。アルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが好ましく、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムである。このようにして得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩はポリオキシアルキレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸エステル塩を含むものであり、全ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩中に存在するポリオキシアルキレン分岐鎖

アルキルエーテルの重量比は20～70重量%、好ましくは20～60重量%が目的の粘度を達成するために好ましい。

本発明の液体洗浄剤組成物は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を15～50重量%、さらに20～45重量%、特に25～40重量%含有することが、洗浄効果及び目的の粘度に調整するために好ましい。

本発明の液体洗浄剤組成物には、目的の粘度を達成するためにアミノキシド型界面活性剤を配合することが好ましい。アミノキシド型界面活性剤は炭素数が8～18のアルキル基又はアルケニル基を1つ有し、炭素数2以下のアルキル基を2つ有するものが好ましい。

水希釈時の粘度の最大値を高希釈域にシフトできるという点で、アミノキシド型界面活性剤としては、下記一般式(i)の化合物が最も好ましい。



(i)

〔式中、 R^1 は炭素数8～16、好ましくは10～16、特に好ましくは10～14の直鎖アルキル基又はアルケニル基であり、 R^3 、 R^4 は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。 R^2 は炭素数1～5、好ましくは2又は3のアルキレン基である。Aは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、又は $-\text{O}-$ から選ばれる基、好ましくは $-\text{CONH}-$ 基である。rは0又は1の数である。〕。

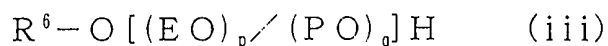
本発明の液体洗浄剤組成物は、アミノキシド型界面活性剤を好ましくは1～

10重量%、特に好ましくは3～9重量%含有する。なお、本発明の粘度特性を達成する上で、前記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩との比率が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩／アミノオキシドとして、2／1～10／1、特には3／1～10／1（いずれも重量比）であることが望ましい。

本発明の液体洗浄剤組成物には、洗浄効果を高め、且つ粘度を制御するために、下記一般式(ii)～(iv)から選ばれる非イオン界面活性剤をさらに配合することが好ましく、配合量は好ましくは1～20重量%、特に好ましくは3～15重量%である。



〔式中、 R^5 は平均炭素数10～20、好ましくは10～18の一級の直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基又は二級のアルキル基である。EOはエチレンオキサイドであり、nは平均付加モル数として5～20である。〕



〔式中、 R^6 は平均炭素数10～20、好ましくは10～18の一級のアルキル基である。EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドを示す。pは5～15、qは1～5である。EOとPOはランダム付加又はEOを付加した後、POを付加してもよく、またその逆のようなブロック付加体でもよい。〕

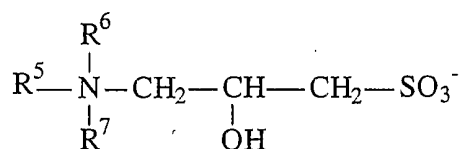


〔式中、 R^7 は直鎖又は分岐鎖の炭素数8～18のアルキル基、アルケニル基、又はアルキルフェニル基、 R^8 は炭素数2～4のアルケニル基、Gは炭素数5又は6の還元糖に由来する残基、xは平均値0～6の数、yは平均値1～10の数を示

す。〕。

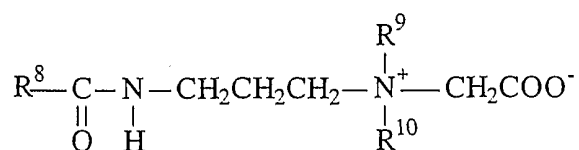
本発明では一般式 (ii) 又は一般式 (iv) の化合物が好ましく、特に一般式 (ii) において 2 級アルキル型非イオン界面活性剤及び／又は一般式 (iv) の化合物において還元糖の平均縮合度 y が 1 ～ 3 の化合物の 1 種以上を使用することが最も好ましい。

本発明では更に高希釈域においても、粘度特性を有するために、下記一般式 (v) 及び／または (vi) で示されるベタイン型両性界面活性剤を含有することが好ましい。



(v)

〔式中、 R^5 は炭素数 8 ～ 16、好ましくは 10 ～ 16、特に好ましくは 10 ～ 14 の直鎖アルキル基又はアルケニル基であり、 R^6 、 R^7 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。〕



(vi)

〔式中、 R^8 は炭素数 8 ～ 16、好ましくは 10 ～ 16、特に好ましくは 10 ～ 14 の直鎖アルキル基又はアルケニル基であり、 R^9 、 R^{10} は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。〕。

本発明の液体洗浄剤組成物には、上記界面活性剤以外の界面活性剤を配合する

ことができるが、目的の粘度を損なわないことが重要である。陰イオン界面活性剤としては通常液体洗浄剤に使用する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩を配合しても差し支えないが、これらの配合量は上記性質を満足するために5重量%以下、好ましくは3重量%以下が好ましい。

本発明の液体洗浄剤組成物は、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%含有することが望ましい。なお、本発明においてアルカリ金属及びアルカリ土類金属は、イオン化したもの及び解離していないものの両方を含むものとする。本発明者らはポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が比較的多量に存在する系では、特定粘度範囲内の組成物において、特定濃度のこれらアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が粘度の安定化に効果を示すことを見出した。アルカリ金属としてはナトリウム、カリウムが良好であり、アルカリ土類金属としてはマグネシウムが良好であり、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計に対してマグネシウムが1～50重量%、好ましくは3～40重量%含まれることが本発明の粘度に調整するために好ましい。本発明において、これらアルカリ金属及びアルカリ土類金属の量は、陰イオン界面活性剤の対イオンや他の成分から取り込まれたものすべてを含み、含有量が足りない場合は、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムから選ばれる無機塩の1種以上を上記範囲に入るように添加すればよい。また、含有量が多すぎる場合には電気透析などの手法を用いて塩を除去することが好ましい。このようなアルカリ金

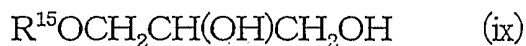
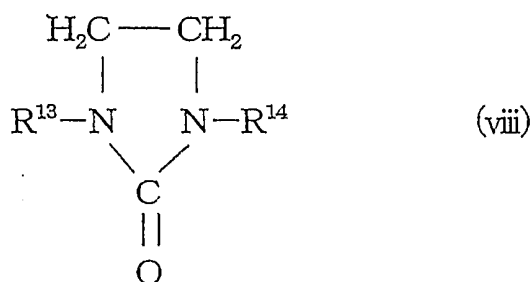
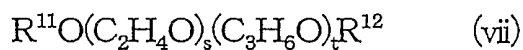
属及び／又はアルカリ土類金属は例えば組成物全体を通常の原子吸光法などの無機分析法により定量することで求めることができる。

＜ハイドロトロップ剤＞

本発明の液体洗浄剤組成物は、貯蔵安定性を向上させる目的でハイドロトロップ剤を含有することが好ましいが、本発明の条件を満足するため注意を払う必要がある。ハイドロトロップ剤としてはトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸及びこれらのナトリウム、カリウムあるいはマグネシウム塩が良好であり、特にp-トルエンスルホン酸が良好である。目的の粘度特性を得るために、本発明に係る組成物は、ハイドロトロップ剤を0.01～5重量%、好ましくは0.5～5重量%、最も好ましくは1～5重量%含有する。

＜水溶性有機溶媒＞

本発明では目的の水溶性粘度に、調整するために溶剤を配合することが好ましい。溶剤としては（１）炭素数1～5の1価アルコール、（２）炭素数4～12の多価アルコール、（３）下記の一般式（vii）で表される化合物、（４）下記の一般式（viii）で表される化合物、（５）下記の一般式（ix）で表される化合物



〔式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示すが、 R^{11} 及び R^{12} の双方が水素原子となる場合を除く。
 s は0～10の数を、 t は0～10の数を示すが、 s 及び t の双方が0である場合を除く。 R^{13} 及び R^{14} は炭素数1～3のアルキル基を示す。 R^{15} は炭素数1～8のアルキル基を示す。〕。

(1) の炭素数2～5の1価アルコールとしては、一般的にエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールが挙げられる。これらの低級アルコールを配合することにより低温における系の安定性を更に向上させることができる。

(2) の炭素数4～12の多価アルコールとしては、イソプレングリコール、2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジ

エチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

(3) の化合物は、一般式 (vii) において、 R^{11} 、 R^{12} がアルキル基である場合の炭素数は 1 ～ 4 が特に好ましい。また、一般式 (vii) 中、EO 及び PO の平均付加モル数の s 及び t は、それぞれ 0 ～ 10 の数である (s 及び t の双方が 0 である場合を除く) が、これらの付加順序は特に限定されず、ランダム付加したものであってもよい。(3) の化合物の具体例としては、エチ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレン ($p = 2 \sim 3$) ポリオキシプロピレン ($p = 2 \sim 3$) グリコールジメチルエーテル (p は平均付加モル数を示す)、ポリオキシエチレン ($p = 3$) グリコールフェニルエーテル、フェニルカルビトール、フェニルセロソルブ、ベンジルカルビトール等が挙げられる。このうち、洗浄力及び使用感の点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリオキシエチレン ($p = 1 \sim 4$) グリコールフェニルエーテルが好ましい。

また、(4) の化合物としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノンが好適なものとして例示され、(5) の化合物としてはアルキルグリセリルエーテル化合物が好適なものとして例示され、中でも一般式 (ix) 中の R^{15} が炭素数 3 ～ 8 のアルキル基の化合物が好ましい。

これらのなかでも本発明の性質を満たすために (1)、(2)、(3)、(5)

の水溶性有機溶媒が好ましく、特にエタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ペンチルグリセリルエーテル、オクチルグリセリルエーテルから選ばれる水溶性有機溶媒が好ましい。

本発明に係る液体洗浄剤組成物は、このような水溶液有機溶媒を好ましくは1～10重量%、より好ましくは3～8重量%含有することで粘度調整を行う。更にエタノール等の低級アルコールは少量の添加で液体洗浄剤組成物の希釈粘度特性を変えてしまうだけでなく、ゲル化したり、容器の吐出口で詰まったりしやすくなるので、配合には注意を有し、好ましくはエタノール及び／又はイソプロピルアルコールの含有量が組成物中3重量%を越えない量、より好ましくは2.8重量%以下であることが望ましい。

本発明は、エタノールとプロピレングリコールを併用することがより好ましい。エタノール／プロピレングリコールは重量比で1／5～1／1が好ましく、1／4～1／5がより好ましい。

＜ゲル化防止重合体＞

本発明に係る組成物に、ゲル化防止のための重合体、例えば特表平11-513067号公報に記載されているゲル化防止重合体、とりわけポリアルキレングリコールを配合することは、配合することにより適度な粘度を得ることができる場合もあるが、希釈時に粘度を下げる性質を示すため、本発明の粘度特性を得るために、控えることが好ましい。ポリアルキレングリコールの許される濃度は、2.0重量%以下、より好ましくは1.5重量%以下、最も好ましくは0.4重

量％以下であるが、理想的には配合しないで組成物を設計することが好ましい。ゲル化防止としてのポリアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコールを標準としたときのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって求められた重量平均分子量が200～3000のポリプロピレングリコール、及びポリエチレングリコールが挙げられる。

＜水及びその他の配合成分＞

本発明に係る組成物は、上記成分及び水を配合した水溶液の形態であり、水の含有量は粘度の点から好ましくは20～60重量％、更に好ましくは30～60重量％、より好ましくは40～60重量％、特に好ましくは45～55重量％である。また、該組成物の20℃におけるpHを6～8、好ましくは6.5～7.5にすることが貯蔵安定性や皮膚への安全性の点から好ましい。pH調整剤としては塩酸や硫酸など無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸などの酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン塩など、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤を、単独もしくは複合して用いることが好ましく、特に塩酸、硫酸、クエン酸から選ばれる酸と水酸化ナトリウムや水酸化カリウムから選ばれるアルカリ剤を用いることが好ましい。いずれの化合物も、粘度特性に対し大きな影響のない範囲で配合される。

その他の成分としては、粘度特性に影響のない限り、通常に液体洗浄剤に配合されている成分を配合することができる。例えば、香料成分、防腐剤、濁り剤、着色剤が挙げられる。

＜可撓性吸収体及び洗浄方法＞

本発明は前記液体洗浄剤組成物と水とを含浸させた可撓性吸収体を用いて硬質表面を洗浄する洗浄方法も提供する。

該粘度特性を示す液体洗浄剤組成物は、可撓性吸収体に直接含浸させて少量の水とともに、好ましくは硬質表面を被洗浄物とした場合に、被洗浄面を擦ることによって洗浄する洗浄方法に最適な液体洗浄剤組成物であり、とりわけ食器、調理器具に対する洗浄に関して優れた洗浄力と洗浄持続性を示す。

ここで含浸とは液体洗浄剤組成物が可撓性吸収体に染込むことを意味する。可撓性吸収体としてはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエステル、セルロース、ポリアクリルアミド、ポリウレタンを原材料としたスポンジやたわしが好ましく、特にポリウレタン、セルロースを原材料としたものがよい。また、本発明では1回の洗浄工程に0.1～2gの洗浄液を可撓性吸収体に含浸させることが好ましい。本発明の粘度特性を有する液体洗浄剤組成物を用いる場合、可撓性吸収体に対して水を含浸させる操作と液体洗浄剤組成物を含浸させる操作の順序は何れが先であっても優れた洗浄持続性を得ることができ、継ぎ足し洗いにおいても同様である。本発明の食器洗浄方法は、このように組成物と水とを含浸させた可撓性吸収体で食器等の硬質表面を洗浄する工程を有する。この工程は、組成物を含浸させた可撓性吸収体を食器に直接接触させて擦り洗いする方法が好適である。洗浄後は食器を水ですすぎ洗いする。

実施例

表1に示す成分を用いて液体洗浄剤組成物を調製した。これら組成物の粘度の

変化及び洗浄力を下記の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

<粘度の測定>

・液体洗浄剤組成物の粘度測定方法

TOKIMEC INC. 製 B 型粘度計モデル BM にローター番号 No. 3 のローターを備えた付けたものを準備する。表 1 の液体洗浄剤組成物を粘度測定用ビーカーに充填し 20℃ の恒温槽にて 20℃ に調製する。恒温に調製された試料を粘度計にセットする。ローターの回転数を 30 r/m に設定し、回転をはじめてから 60 秒後の粘度を液体洗浄剤組成物の粘度とする。

・希釈された液体洗浄剤組成物の粘度測定方法

表 1 の組成物をイオン交換水または蒸留水を用いて 20 重量%、40 重量%、60 重量%、80 重量% となるように希釈し、均一に攪拌する。希釈組成物を粘度測定用ビーカーに移し 20℃ の恒温槽にて 20℃ に調製する。恒温に調製された試料を粘度計にセットする。ローターの回転数を 30 r/m に設定し、回転をはじめてから 60 秒後の粘度を測定する。

<洗浄力試験>

サラダ油／牛脂を 1／1 の重量比で混合し、さらに 0.1 重量% の色素（スタンレッド）を均一に混ぜ込んだモデル油污れ 2 g をメラミン皿に均一に塗り広げたものをモデル汚染食器とした。

市販のスポンジ（可撓性吸収体、金鳥クリーナー No. 5005、ポリウレタンフォーム）に表 1 の組成物 1 g 及び水道水 15 g を染み込ませ 2～3 回手でもみ泡立たせた。これを用いてモデル汚染食器を擦り洗いし、洗浄（食器に付着した色が消えることにより確認）できた皿の枚数を求めた。

表 1

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
液体洗淨剤組成物	組成 (重量%)	ES-I	30.0	25.0	30.0	30.0	30.0	22.0	36.0
		ES-II		5.0					
		ES-III							18.0
		AS					4.0		
		AO-I	3.6	3.0	6.0	5.5	5.5	7.0	4.0
		AO-II	1.5	3.0			1.0		
		ノニオン-I			4.0				
		ノニオン-II	4.0	2.0	4.0	4.0	4.0		4.0
		ノニオン-III		1.0			6.0	3.0	
		ペタイン					1.5		
		アミトプロピルペタイン				3.0			
		スルホペタイン	2.0	1.5	1.5	2.0			3.0
		脂肪酸ジエタノールアミド							10.0
		パラトレンスルホン酸	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	6.5
		エタノール	2.5	2.8	2.0	2.5	2.0	7.0	3.0
		プロピレングリコール	4.5	5.0	6.0	4.0	4.0	1.0	2.0
		塩化マグネシウム・6水塩	5.0	5.0	4.5	5.0	5.0	1.0	4.0
		塩化ナトリウム		0.5	0.5			1.0	
		ホトリプロピレングリコール							1.0
		香料	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
		防腐剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
		合計	100	100	100	100	100	100	100
	界面活性剤総量		41.1	40.5	45.5	41.5	43.5	40.5	43
	粘度 (20°C、 mPa・s)	原液	630	550	600	500	600	200	550
		80重量%希釈液	820	750	830	600	700	160	620
		60重量%希釈液	1200	1100	1200	750	800	100	300
		40重量%希釈液	1500	1350	1400	900	1800	40	180
		20重量%希釈液	100	100	90	1100	200	10	40
		10重量%希釈液	20	20	15	300	60	5	5
	pH(20°C)		6.7	6.5	6.6	6.7	6.4	7.8	6.8
	アルカリ金属及び アルカリ土類金属の量 (重量%)		2.9	3.2	3.1	3.1	3	2.3	3.1
	洗淨力試験(枚数)		14	15	16	15	16	9	11

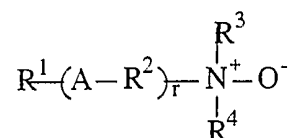
(注) 表中の記号は以下のものを表す。

- ・ E S - I : ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム〔原料アルコールは、1-デセン及び1-ドデセン 50 / 50 (重量比) を原料にヒドロホルミル化して得られたアルコールである。このアルコールに E O を平均 2 モル付加させた後、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した。全ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム中の全ポリオキシエチレン分岐鎖アルキルエーテル硫酸ナトリウムの割合は 42 重量%であった。〕
- ・ E S - II : ポリオキシエチレンココナッツアルキルエーテル硫酸アンモニウム (E O 平均付加モル数 2 モル)
- ・ E S - III : ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム (E O 平均付加モル数 4 モル)
- ・ A S : ラウリル硫酸アンモニウム塩
- ・ A O - I : N-ラウリル-N, N-ジメチルアミンオキシド
- ・ A O - II : ラウリン酸アミドプロピルアミンオキサイド
- ・ ノニオン - I : C₁₂、C₁₃ 混合アルキル 2 級アルコールに、E O を平均 7 モル付加させたもの (ソフタノール 70、日本触媒株式会社製)
- ・ ノニオン - II : アルキル基の組成が C₁₂ / C₁₄ = 60 / 40 混合アルキルで、グルコシド平均縮合度 1.5 のアルキルグルコシド
- ・ ノニオン - III : デカノールに E O を平均 8 モル付加させたもの
- ・ ベタイン : ラウリルジメチル酢酸ベタイン
- ・ アミドプロピルベタイン : ラウリン酸アミドプロピルベタイン
- ・ スルホベタイン : ラウリルジメチルヒドロキシスルホベタイン

- ・ 脂肪酸ジエタノールアミド：パーム核油脂肪酸ジエタノールアミド
- ・ ポリプロピレングリコール：重量平均分子量 1 2 0 0
- ・ 防腐剤：プロキセル B D N（アビシア株式会社製）
- ・ p H：1 N－硫酸水溶液又は 1 N－水酸化ナトリウムを用いて調整した。

請求の範囲

1. 界面活性剤 30～60 重量%、ハイドロトロップ剤 0.01～5 重量%、水溶性有機溶媒 0.01～10 重量%及び水を含有し、20℃における粘度が 300～1000 mPa・s の液体洗浄剤組成物であって、該組成物を水で希釈した場合の 20℃における粘度の最大値が、希釈濃度 10～60 重量%の範囲内に存在する、可撓性吸収体に直接含浸させて使用するための液体洗浄剤組成物。
2. 水で希釈した場合の 20℃における粘度の最大値が 1000 mPa・s を越え、2500 mPa・s 以下である請求項 1 記載の液体洗浄剤組成物。
3. 炭素数 10～16 のアルキル基を有するポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を 15～50 重量%含有する請求項 1 又は 2 記載の液体洗浄剤組成物。
4. ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が、分岐鎖 1 級アルキル基を有するものである請求項 3 記載の液体洗浄剤組成物。
5. アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を 0.5～10 重量%、並びにアミノキシド型界面活性剤を 1～10 重量%含有する請求項 3 又は 4 記載の液体洗浄剤組成物。
6. ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩／アミノキシドが重量比で 2／1～10／1 である請求項 5 記載の液体洗浄剤組成物。
7. アミノキシド型界面活性剤が、下記一般式 (i) で示されるものである請求項 5 又は 6 記載の液体洗浄剤組成物。



(i)

[式中、 R^1 は炭素数 8 ～ 16 の直鎖アルキル基又はアルケニル基であり、 R^3 、 R^4 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。 R^2 は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基である。A は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ から選ばれる基であり、 r は 0 又は 1 の数である。]

8. ベタイン型両性界面活性剤を含有する請求項 1 ～ 7 何れか 1 項記載の液体洗浄剤組成物。

9. 請求項 1 に記載した液体洗浄剤組成物と水とを含浸させた可撓性吸収体を用いて硬質表面を洗浄する洗浄方法。

10. 水で希釈した場合の 20℃における粘度の最大値が 1000 mPa・s を越え、2500 mPa・s 以下である請求項 9 記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C11D17/08, 1/29, 1/75, 1/90, 3/04 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) Int.Cl ⁷ C11D17/08, 1/29, 1/75, 1/90, 3/04 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 practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-118695 A (K.K. Teshima Kaken), 09 May, 1995 (09.05.95), Par. No. [0021]; comparative example 8; example 32 (Family: none)	1, 2, 9, 10 3-8
A	WO 98/00488 A1 (The Procter & Gamble Co.), 08 January, 1998 (08.01.98), Claims; example & EP 816479 A1 & JP 11-513067 A Claims; example	1-10
A	WO 95/06103 A1 (The Procter & Gamble Co.), 02 March, 1995 (02.03.95), Claims; examples & EP 715649 A1 & US 5474710 A & JP 9-501971 A Claims; examples	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered 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 "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 15 April, 2002 (15.04.02)		Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92/06161 A1 (The Procter & Gamble Co.), 16 April, 1992 (16.04.92), Claims; examples & EP 550653 A1 & JP 6-502198 A Claims; examples	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl 7 C11D17/08, 1/29, 1/75, 1/90, 3/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl 7 C11D17/08, 1/29, 1/75, 1/90, 3/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 7-118695 A(株式会社テシマ化研) 1995.05.09, 【0021】段落, 比較例 8, 実施例 3 2 (ファミリーなし)	1, 2, 9, 10 3-8
A	WO 98/00488 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1998.01.08, 特許請求の範囲, 実施例&EP 816479 A1&JP 11-513067 A, 特許請求の範囲, 実施例	1-10
A	WO 95/06103 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1995.03.02, 特許請求の範囲, 実施例&EP 715649 A1&US 5474710 A&JP 9-501971 A, 特許請求の範囲, 実施例	1-10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.04.02	国際調査報告の発送日 23.04.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 政克 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9734

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 92/06161 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1992.04.16, 特許 請求の範囲, 実施例&EP 550653 A1&JP 6-502198 A, 特許請求の範囲, 実施例	1-10