

(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2017-510679

(P2017-510679A)

(43) 公表日 平成29年4月13日(2017.4.13)

(51) Int.Cl.

C08F 226/10 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)

F 1

C08F 226/10
C11D 3/37
C11D 1/62
C11D 3/20

テーマコード(参考)

4H003
4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2016-558140 (P2016-558140)
(86) (22) 出願日 平成26年12月19日 (2014.12.19)
(85) 翻訳文提出日 平成28年11月1日 (2016.11.1)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2014/078840
(87) 國際公開番号 WO2015/082726
(87) 國際公開日 平成27年6月11日 (2015.6.11)
(31) 優先権主張番号 PCT/CN2014/073669
(32) 優先日 平成26年3月19日 (2014.3.19)
(33) 優先権主張國 中国(CN)

(71) 出願人 508183151
ロデイア・オペラシヨン
フランス国、エフー93306・オーベル
ビリエ、リュ・ドウ・ラ・エ・コツク、4
O
(74) 代理人 110002077
園田・小林特許業務法人
(72) 発明者 カラジャンニ、カチエリーナ
フランス国 エフー75013 パリ、
リュ・バロー 43
(72) 発明者 ビズドハ、ヴォイチエフ
フランス国 エフー92400 クルブボ
ア、リュ・ドウ・ベルフォール 22/
24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】液体洗剤組成物に有用な新規コポリマー

(57) 【要約】

本発明は、食器手洗い用洗剤組成物における泡立ち(suds)増強ポリマーとしてとりわけ有用なコポリマーに関する。本発明のコポリマーは、そのような食器手洗い用洗剤組成物へ添加された場合に、改善された起泡性を提供し、特に泡立ちを増強し得る。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- N - ビニルピロリドンに由来する約 71 ~ 約 89 モル% の親水性単位と、
- 塩化 N , N - ジメチルジアリルアンモニウムに由来するカチオン性単位と
を含む、コポリマー。

【請求項 2】

塩化 N , N - ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約 11 ~ 約 29 モル% の前記カチオン性単位を含む、請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

- N - ビニルピロリドンに由来する約 75 ~ 約 87 モル% の前記親水性単位と、
- 塩化 N , N - ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約 13 ~ 25 モル% の前記カチオン性単位と
を含む、請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 4】

線状ランダムコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 5】

塩化 N , N - ジメチルジアリルアンモニウムに由来する前記単位と、N - ビニルピロリドンに由来する前記単位とが、前記コポリマーの単位の約 90 ~ 約 100 モル% 、たとえば約 95 ~ 約 100 モル% 、たとえば約 97 ~ 約 100 モル% を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 6】

双性イオン単位を実質的に持っていないことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 7】

アニオン性単位または潜在的にアニオン性の単位を実質的に持っていないことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 8】

約 10 , 000 ~ 約 3 , 000 , 000 g / モル、たとえば約 20 , 000 ~ 約 1 , 500 , 000 g / モルの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 9】

約 35 , 000 ~ 500 , 000 g / モルの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 10】

- N - ビニルピロリドンに由来する約 78 ~ 約 82 モル% の単位と、
- 塩化 N , N - ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約 18 ~ 約 22 モル% の単位と
を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のコポリマーであって、

前記コポリマーが、約 65 , 000 ~ 約 95 , 000 g / モル、たとえば約 70 , 000 ~ 約 90 , 000 g / モルの範囲のモル質量を有するコポリマー。

【請求項 11】

- N - ビニルピロリドンに由来する約 83 ~ 約 87 モル% の単位と、
- 塩化 N , N - ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約 13 ~ 約 17 モル% の単位と
を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のコポリマーであって、

前記コポリマーが、約 85 , 000 ~ 約 105 , 000 g / モル、たとえば約 90 , 000 ~ 約 100 , 000 g / モルの範囲のモル質量を有するコポリマー。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、界面活性剤系を含む食器手洗い用洗剤組成物における泡立ち（suds）増強ポリマーとしてとりわけ有用なコポリマーに関する。

【 0 0 0 2 】

本発明のコポリマーは、そのような食器手洗い用洗剤組成物へ添加された場合に、改善された起泡性を提供し、特に泡立ちを増強し得る。

【 0 0 0 3 】

特に、本発明の泡立ち増強コポリマーは、食器手洗い用洗剤組成物の泡立ちプロファイルを向上させながらもマイナスの影響を及ぼすことなく、界面活性剤系のレベルを下げるのに役立つことができる。

10

【 0 0 0 4 】

本発明の泡立ち増強コポリマーはまた、洗浄されたアイテムおよび／または使用者の手に良好な仕上がりを残し、特にそれらは、洗浄されたアイテムおよび／または使用者の手に脂っぽい感触を残さない。

【 背景技術 】**【 0 0 0 5 】**

食器手洗い用洗剤組成物は、良好な汚れおよびグリースクリーニングを提供しながら良好な泡立ちプロファイルを有するべきであり、同時に組成物は、快適な洗浄体験、すなわち、洗浄中および後に使用者の手において良好な感触を提供するべきであり、かつ、組成物は、すすぐことが容易であるべきである。さらに、組成物は、洗浄されたアイテムに良好な仕上がりを提供するべきである。

20

【 0 0 0 6 】

使用者は通常、泡を洗剤組成物の性能の指標と見る。さらに、食器手洗い用洗剤組成物の使用者はまた、泡立ちプロファイルおよび泡の外観（密度、白さ）を、洗浄液が活性洗剤成分を依然として含有することの指標として用いる。使用者は通常、発泡能力に応じて食器洗い用洗剤を投与し、泡立ちが弱まっている場合に、または泡が十分に濃いように見えない場合に洗浄液を新しくする。したがって、泡の発生がほとんどないかまたは低い密度の食器洗い用洗剤組成物は、必要以上に頻繁に使用者によって取り替えられる傾向がある。食器手洗い用洗剤組成物は、洗剤と水との初期混合中および全食器手洗い操作中に良好な泡高および泡密度ならびに良好な泡継続時間を示す必要がある。

30

【 0 0 0 7 】

伝統的に、食器手洗いは、きれいにされるべきアイテムを水で満たされている流しに漬けることによって行われてきた。洗剤は、水に希釈される。新しい傾向は、原液形態の洗剤の使用に向いているように見える。洗剤は、アイテムへ直接適用されるか、またはスポンジなどの、クリーニング用具へ適用されるかのいずれかである。洗剤の特性は、それを希釈形態でまたは原液形態で使用する場合に異なり得る。理想的には洗剤組成物は、それが使用の両方のタイプ：希釈形態および原液形態に関して最良の体験を提供するようなものであるべきである。

【 0 0 0 8 】

国際公開第2009/037188号パンフレットは、界面活性剤と泡特性を高める試剤とを含む高発泡性組成物に関する。この試剤は、カチオン性単位を含むランダムコポリマーである。しかしながら、この特許出願の実験の部に明確に開示されているコポリマーは、泡立ちプロファイルと、食器手洗い操作後の洗浄されたアイテムおよび／または使用者の手における仕上がりとの観点から、消費者ニーズをすべて満たしているわけではない。

40

【 0 0 0 9 】

一般に、ある種の機能および／もしくは特性（満足できる泡立ちプロファイルと、同時に洗浄後の洗浄されたアイテムおよび／もしくは使用者の手における良好な仕上がりとを示すことなどの）についてより有効である、ならびに／またはそれほど高価ではない、ならびに／またはより少量の活性材料を含む食器手洗い用洗剤組成物を特に提供するために

50

、新規合成ポリマーが依然として必要とされている。

【0010】

特に、満足できる（または改善さえされた）泡特性を付与することができる、ならびに同時に良好な汚れおよびグリース除去を提供する新規合成ポリマーが依然としてが必要とされている。さらに、そのようなポリマーを含む食器手洗い用洗剤組成物は、使用者に快適な体験を提供するべきであり、かつ、それは、きれいにしたアイテムおよび使用者の手に脂っぽい感触を残すべきではない。

【発明の概要】

【0011】

本発明は、塩化N,N-ジメルジアリルアンモニウムに由来する単位と、N-ビニルピロリドンに由来する単位とを含む新規コポリマーを提供することによって、上述のニーズを満たすものである。10

【0012】

本発明の第1態様によれば、

- N-ビニルピロリドンに由来する約71～約89モル%、好ましくは約75～約87モル%、より好ましくは約78～約86モル%の親水性単位と；
- 塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来するカチオン性単位とを含むコポリマーが提供される。

【0013】

本発明のコポリマーは、それらを含有する食器手洗い用組成物に良好な泡立ちプロファイルを提供する。20

【0014】

有利には、それらはまた、とりわけしつこい食品のクリーニング（調理された、焼かれたおよび焦げた汚れ）ならびにグリースクリーニングなどのクリーニングの観点から便益を付与し得る。さらに、本発明のコポリマーを含む組成物は、洗浄中に、特に組成物が原液形態で使用される場合に脂っぽいおよびヌルヌルする感触などの、先行技術の代わりの泡立ち増強ポリマーを含む組成物に時々関連し得る欠点を持たない。脂っぽい感触はまた、洗浄されたアイテム上に残り得るし、これは、プラスチックアイテム上でより目立ち得る。

【0015】

本発明のコポリマーを含む組成物は、原液形態下または希釈形態下のいずれかで使用される場合に洗浄中に脂っぽいまたはヌルヌルする感触を与えない。30

【0016】

本発明のコポリマーを含む組成物はまた、アイテムの洗浄後に泡を一掃することが容易であることを意味する、非常に良好なすすぎプロファイルを示す。

【0017】

本発明のコポリマーを含む組成物はまた、洗浄されたアイテムに良好な仕上がりを残し、良好な仕上がりとは、本明細書では、洗浄されたアイテムをすぐ途中またはすすいだ後のいずれかにおいて脂っぽいまたはヌルヌルする感触がなく、洗浄されたアイテムに触れると心地良く感じることを意味する。40

【0018】

上述の特性に加えて、本発明のコポリマーはまた、食器手洗い用組成物に以下の追加の便益：

- 組成物の調合の容易さ、
- 多数の組成物への調整性および／または適応性、
- 組成物の透明性の保存、
- 加速された乾燥、
- 乾燥時に残された跡の不在または減少、
- 消費者によって、特に観察によって気付くことができる乾燥、
- これらのさらなる利点の少なくとも2つの組み合わせ

50

20

30

40

50

を提供することができる。

【0019】

これらの追加の便益は、とりわけガラスまたは水晶でできた、透明なアイテムのクリーニングとの関連で特に有利である。

【0020】

すべてのこれらの上記利点および／またはこれらの利点の認知は特に、消費者サービス部門によるまたはインターネットサイトによる、広告での、製品に関する、たとえば、ラベルに関する任意のコミュニケーション手段によって、本コポリマーに関連してまたは単に組成物に関連して、役立つように伝達することができる。

【0021】

定義

「ポリマー」は、本明細書で用いるところでは、およびText book of Polymer Science, 第2版, 1971年においてF W Billmeyer, JR. によって定義されるように、より小さい化学繰り返し単位の反応生成物で構成された比較的大きい分子である。普通は、ポリマーは、11以上の繰り返し単位を有する。ポリマーは、線状、分岐、星形状、環状、超分岐、架橋、またはそれらの組み合わせである構造を有してもよい。ポリマーは、ただ一つのタイプの繰り返し単位を有してもよいし、またはそれらは、2つ以上のタイプの繰り返し単位を有してもよい(2つ以上のタイプの繰り返し単位を有するポリマーは、「コポリマー」と呼ばれる)。ポリマーは、ランダムに、順序正しく、ブロックで、他の配置で、またはそれらの任意の混合物もしくは組み合わせで配列された様々なタイプの繰り返し単位を有してもよい。互いに反応してポリマーの繰り返し単位を形成する化学物質は、本明細書では「モノマー」として知られ、ポリマーは、反応して繰り返し単位を形成したモノマーの「重合単位」でできていると本明細書では言われる。

【0022】

本特許出願では、(モル%で表される、コポリマー内のこのモノマー単位の量である)ポリマー中のモノマー単位のモルパーセント(モル%)は、重合反応中に反応混合物に導入された前記モノマー単位のモル量を、重合反応中に反応混合物に導入されたモノマー単位の総モル量で割ることによって計算することができる(完全転化)。

【0023】

本特許出願では、特に明記しない限り、「モル質量」に言及される場合、それは、g / モル単位で表される、絶対重量平均モル質量に関するであろう。これは、多角レーザー光散乱(Multi-Angle Laser Light Scattering)(MALLS)検出および水性溶離液を使った、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。

【0024】

特に、本発明のコポリマーのモル質量は、200 ppmのNaN₃と20 ppm(乾燥ポリマーとして計算される)のポリDADMACポリマー[Aldrichから入手可能な(プロダクトリファレンス409022):20重量%での水中のポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム溶液;中央分子量MW=200~350 kg / モル]とを含有する0.1MのNaNO₃の水性溶離液を使って、GPCによって測定してもよく、測定は、上記水性溶離液(移動相)中に約0.5重量%(乾燥ポリマーとして計算される)のコポリマーを含有する試料について実施される。

【0025】

より特に、クロマトグラフ条件および計算は下記の通りであってもよい:

試料は、移動相(すなわち、200 ppmのNaN₃と20 ppm(乾燥ポリマーとして計算される)のポリDADMACポリマーとを含有する上記の水性溶離液)に希釈され、少なくとも一晩均質化され、0.45ミクロンMilliporeフィルターを通して濾過される。

【0026】

10

20

30

40

50

次に、試料は、以下の条件下で G P C によって観察され得る：

- 移動相（溶離液）：200 ppm の NaN₃ と 20 ppm のポリ（DADMAC）ポリマー [Aldrich から入手可能な（プロダクトリファレンス 409022）：20 重量% での水中のポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム溶液；中央分子量 Mw = 200 ~ 350 kg / モル] とを含有する 0.1M の NaNO₃ 水溶液
- 流量：1 ml / 分
- カラム：Shodex OHpak SB 806M HQ (3カラム；30 cm)
- 検出：RI (濃度検出器 Agilent) + MALLS (Dawn Heleos)
- 試料濃度：移動相（溶離液）中の約 0.5 重量%（乾燥ポリマーとして計算される）のコポリマー
- 注入量：100マイクロリットル。

10

【0027】

そのとき、モル質量の計算は、ポリマーの屈折率の増分（「dn/dc」）に依存する。
。

【0028】

具体的なホモポリマーの「dn/dc」値は、当業者に公知であり、たとえば POLYMER HANDBOOK に見出すことができる。コポリマーについて、「dn/dc」は、適切なホモポリマーについて入手可能なデータを用いてコポリマーの重量組成に関連して計算することができる。

20

【0029】

たとえば、本発明によれば、屈折率の増分「dn/dc」についての次の値が、(VP / DADMAC) コポリマーについて用いられた：

- 70 モル% の VP 単位と 30 モル% の DADMAC 単位とを有する (VP / DADMAC) コポリマーについて 0.1500 mL / g
- 80 モル% の VP 単位と 20 モル% の DADMAC 単位とを有する (VP / DADMAC) コポリマーについて 0.1400 mL / g；
- 85 モル% の VP 単位と 15 モル% の DADMAC 単位とを有する (VP / DADMAC) コポリマーについて 0.1375 mL / g；
- 90 モル% の VP 単位と 10 モル% の DADMAC 単位とを有する (VP / DADMAC) コポリマーについて 0.1350 mL / g。

30

【0030】

本発明のそれぞれの具体的なコポリマーについて、モル質量は、 $\log(M) = f$ (溶出体積) 曲線の二次調整に基づいて計算され得る。

【0031】

本特許出願では、特に明記しない限り、量および割合は、（希釈されたまたは分散された材料とは対照的に）活性材料として、および重量で示される。

【0032】

単位の電気的挙動または性質（中性、アニオン性またはカチオン性）は、コポリマーの環境の pH、典型的には組成物のまたは組成物が使用される媒体の pH に依存し得る。カチオン性とは、pH 3 ~ 13、好ましくは pH 1 ~ 14 の範囲中の、どんな pH でも単位がカチオン性であることを意味する。第四級アンモニウム基を含む単位は、カチオン性と考えられる。

40

【0033】

N - ビニルピロリドン（簡単に「ビニルピロリドン」とも称される）に由来する親水性単位は、時々本明細書では、「親水性単位」と言われる。塩化 N , N - ジメチルジアリルアンモニウムに由来する単位は、時々本明細書では、「カチオン性単位」と言われる。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明の第 1 様様によれば、

- N - ビニルピロリドンに由来する約 71 ~ 約 89 モル% の親水性単位と、

50

- 塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来するカチオン性単位とを含むコポリマーが提供される。

【0035】

好ましくは、本コポリマーは、塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約11～約29モル%のカチオン性単位を含む。

【0036】

特に、本発明のコポリマーは、塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約13～約25モル%、とりわけ約14～約22モル%のカチオン性単位を含んでもよい。

【0037】

一実施形態によれば、本発明のコポリマーは、

- N-ビニルピロリドンに由来する約75～約87モル%の親水性単位と、
- 塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約13～25モル%のカチオン性単位と

を含んでもよい。

【0038】

本発明のコポリマーは好ましくは、ランダムコポリマー、より好ましくは線状のランダムコポリマーである。

【0039】

窒素原子が持っている正電荷は典型的には、コポリマーを形成する高分子鎖の側基に位置することが指摘される。高分子鎖は典型的には、カチオン性側基およびピロリドン側基を持った、(モノマーの不飽和が起源である)ポリエチレン鎖である。

【0040】

理論に制約されることなく、ランダムに分布したカチオン性単位は、ポリマー骨格に沿ってアニオン界面活性剤と結合することができ、複雑な構造は、脂っぽい汚れを乳化させ、および部分的な鎖長を有するにすぎないブロックポリマーよりも効果的に泡中の空気を安定化させて脂っぽい汚れと相互作用することができると考えられる。

【0041】

特異的な実施形態によれば、N-ビニルピロリドンに由来する単位対塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する単位のモル比は、約77/23(両端が含まれる)～約87/13(両端が含まれる)、たとえば80/20(両端が含まれる)～85/15(両端が含まれる)の範囲である。

【0042】

親水性単位対カチオン性単位の好ましいモル比は、80:20および85:15である。

【0043】

とりわけ好ましいコポリマーは、約80:20の親水性単位対カチオン性単位のモル比および約70,000～約90,000g/molのモル質量を有するものである。約85:15の親水性単位対カチオン性単位のモル比および約85,000～約105,000g/molのモル質量を有するポリマーがまた好ましい。これらの単位モル比およびモル質量を有するポリマーを含む組成物は、洗浄中のヌルヌルする感触の欠如の観点から非常に良好である。

【0044】

ある実施形態によれば、塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する単位と、N-ビニルピロリドンに由来する単位とは、コポリマーの単位の約90～約100モル%を示してもよい。

【0045】

特に、それらは、コポリマーの単位の約95～約100モル%、たとえば約97～約100モル%を示してもよい。

【0046】

10

20

30

40

50

本発明のコポリマーは、塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来するか、またはN-ビニルピロリドンに由来するかのいずれかの上述の単位とは異なる任意選択の単位C_他を含むことができる。

【0047】

有利な実施形態によれば、本コポリマーは、合計で10モル%超のそのような単位を含まず；好ましくはまったく含まない。有利な形態によれば、本コポリマーは、合計で10モル%超の親水性のまたは疎水性の非イオン性単位C_Nを含まず；好ましくは、まったく含まない。有利な形態によれば、本コポリマーは、合計で10モル%超のアニオン性もしくは潜在的にアニオン性の単位C_Aを含まず；好ましくは、まったく含まない。有利な形態によれば、本コポリマーは、塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する単位とは異なる合計で10モル%超のカチオン性もしくは潜在的にカチオン性の単位C_cを含まず；好ましくは、まったく含まない。有利な形態によれば、本コポリマーは、合計で10モル%超の双性イオン単位C_zを含まず；好ましくは、まったく含まない。

10

【0048】

特異的な実施形態によれば、本コポリマーは、以下の単位：

- 単位C_c、および／または

- 単位C_Nであって：

 - 次式：

 - C H₂ - C H R⁵ [- X² - (C H₂ - C H₂ - O)_n - R⁷] -

(式中：

 - R⁶は、水素原子またはメチル基であり、

 - X²は、式-C O-O-、-C O-NH-または-C₆H₄-C H₂-の基であり、

 - Nは、1以上の整数または平均数であり、

 - R⁷は、水素原子、アルキル基またはトリスチリルフェニル基である)

20

のアルコキシル化単位、および／または

- 次式：

- C H₂ - C H R⁶ [- X² - R⁸] -

(式中：

- R⁶は、水素原子またはメチル基であり、

- X²は、式-C O-O-、-C O-NH-または-C₆H₄-C H₂-の基であり、

30

- R⁸は、好ましくは2つの隣接炭素原子上に、少なくとも2個の-OH基を含む、少なくとも2個の炭素原子を有する炭化水素基である)

のヒドロキシル化単位、および／または

- ヒドロキシアルキラクリレートもしくはメタクリレート単位

から選択される単位C_N、

- 疎水性単位C_N、および／または

- スルホベタイン基を含む単位C_z、好ましくは双性イオン単位C_zすべてを実質的に持っていない(5モル%未満、たとえば2モル%未満、たとえば1モル%未満、好ましくは0.5モル%未満のそれらの単位を含み；好ましくはまったく含まない)。

40

【0049】

特異的な実施形態によれば、本発明のコポリマーは、双性イオン単位を実質的に持っていない(5モル%未満、たとえば2モル%未満、たとえば1モル%未満、好ましくは0.5モル%未満のその単位を含み；好ましくはまったく含まない)。

【0050】

特異的な実施形態によれば、本発明のコポリマーは、アニオン性もしくは潜在的にアニオン性の単位を実質的に持っていない(5モル%未満、たとえば2モル%未満、たとえば1モル%未満、好ましくは0.5モル%未満のその単位を含み；好ましくはまったく含まない)。

50

【0051】

特異的な実施形態によれば、本発明のコポリマーは、塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する単位およびN-ビニルピロリドンに由来する単位以外の単位を実質的に持っていない(5モル%未満、たとえば2モル%未満、たとえば1モル%未満、好ましくは0.5モル%未満のその単位を含み、好ましくはまったく含まない)。

【0052】

本発明のコポリマーは、任意の実用的な形態で、たとえば乾燥固体形態で、またはベクトル化形態で、たとえば溶液のもしくはエマルジョンのもしくは懸濁液の形態で、特に水溶液の形態で提供することができると言及される。ベクトル化形態、たとえば水溶液は、5~70重量%のコポリマー、たとえば10~60重量%、たとえば20~50重量%のコポリマーを特に含むことができる。水溶液は、特に、水相調製法、特にラジカル重合法によって得られる溶液であり得る。10

【0053】

好ましくは、本発明のコポリマーは、約10,000~約3,000,000g/molの範囲のモル質量を有してもよい。

【0054】

たとえば、本発明のコポリマーは、約15,000~約2,000,000g/mol、たとえば約20,000~約1,500,000g/mol、たとえば約30,000~約1,000,000g/mol、とりわけ約35,000~約500,000g/molの範囲のモル質量を有してもよい。20

【0055】

これらのモル質量のポリマーは、洗剤食器手洗い用調合物での使用に、とりわけ、快適な洗浄体験と一緒に非常に良好な泡立ちプロファイルおよび/または良好な仕上がりを洗浄されたアイテムに提供するために非常に有利であることが分かっている。

【0056】

以下のコポリマーが非常に特に有用であることが判明する:

- N-ビニルピロリドンに由来する約83~約87モル%、たとえば約85%の単位と、

- 塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約13~約17モル%、たとえば約15モル%の単位と

を含むコポリマーであって、30

前記コポリマーが、約75,000~約105,000g/mol、たとえば約85,000~約105,000g/mol、たとえば約90,000~約100,000g/molの範囲のモル質量を有するコポリマー;

- N-ビニルピロリドンに由来する約78~約82モル%、たとえば約80モル%の単位と、

- 塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムに由来する約18~約22モル%、たとえば約20モル%の単位と

を含むコポリマーであって、40

前記コポリマーが、約65,000~約95,000g/mol、たとえば約70,000~約90,000g/mol、たとえば約75,000~約85,000g/molの範囲のモル質量を有するコポリマー。

【0057】

親水性単位とカチオン性単位との間のこの特異的なモル比を有する、およびさらにこの特異的な範囲内のモル質量を示すコポリマーを含む食器手洗い用洗剤組成物は、洗浄中のヌルヌルする感触の欠如の観点からまた非常に良好であることが分かった。

【0058】

本発明のポリマーは非常に有効であり、したがって便益を得るために必要とされるポリマーのレベルは低い。好ましくは、ポリマーのレベルは、組成物の約0.05重量%~約5重量%、より好ましくは約0.08重量%~約2重量%、とりわけ約0.1重量%~約50

2重量%である。

好ましくは、(仕上がり、泡立ちプロファイルおよび/またはクリーニングの観点から)最良のものであると分かった界面活性剤系/ポリマー重量比は、約10:1~約300:1、より好ましくは約50:1~約200:1、さらにより好ましくは約75:1~約150:1、とりわけ約100:1である。

【0059】

コポリマーの調製方法

本発明のコポリマーは、任意の適切な方法によって調製することができる。本方法は一般に、モノマーとフリーラジカル源とが一緒にされる、ラジカル重合(共重合)の段階を含むであろう。

10

【0060】

一実施形態によれば、塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウム(DADMAC)とN-ビニルピロリドン(VP)との混合物が、VPに由来する単位と、DADMACに由来する単位とを含むコポリマーを得るために、フリーラジカル源の存在下で重合させられる(共重合)。

【0061】

好ましい実施形態によれば、本方法は、

- 塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウムと、
- N-ビニルピロリドンと、
- フリーラジカル源と

20

を一緒にすることによる共重合の段階を含む。

【0062】

ラジカル重合法は、当業者に公知である。特に、フリーラジカル源、フリーラジカルの量、様々な化合物(モノマー、フリーラジカル源など)を導入するための工程、重合温度および他の操作パラメータまたは条件(溶媒、共溶媒のタイプ、非溶媒の添加、ポリマー連鎖移動剤またはポリマー連鎖停止剤の添加)は、公知の、適切なやり方で変えることができる。いくつかの詳細または指示は、以下に示される。

【0063】

本方法は、バッチ型の、セミバッチ型のまたは実に連続型のプロセスであり得る。セミバッチ型のプロセスは典型的には、反応生成物の連続的な排出なしの、少なくとも1つのモノマー(コモノマー)の、好ましくはモノマー(コモノマー)すべての反応器への漸進的導入の工程を含み、ポリマーを含む反応生成物は、反応の終わりに一度にそろって回収される。

30

【0064】

重合は有利には水溶液で実施できることが指摘される。

【0065】

任意のフリーラジカル源を使用することができる。スチレンなどの、適切なモノマーを使って、たとえば温度を上げることによって、自然発生的にフリーラジカルを発生させることができが特に可能である。好ましくは適切なUV感受性の開始剤の存在下に、照射によって、特にUV照射によってフリーラジカルを発生させることが可能である。ラジカルまたはレドックス型の開始剤または開始剤系を使用することが可能である。フリーラジカル源は、水溶性であっても水溶性でなくてもよい。水溶性開始剤または少なくとも部分的に水溶性の開始剤を使用することが好ましいかもしれない。

40

【0066】

一般に、フリーラジカルの量が多ければ多いほど、重合はより容易に開始される(それは促進される)が、得られるコポリマーのモル質量はより低くなる。

【0067】

以下の開始剤:

- 過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオ

50

キシオクトエート、t - ブチルペルオキシネオデカノエート、t - ブチルペルオキシイソブチレート、ラウロイルペルオキシド、t - アミルペルオキシピバレーート、t - ブチルペルオキシピバレーート、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過硫酸カリウムまたは過硫酸アンモニウムなどの、過酸化物、

- 2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス(2 - ブタンニトリル)、4 , 4 ' - アゾビス(4 - ペンタン酸)、1 , 1 ' - アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2 -(t - ブチルアゾ) - 2 - シアノプロパン、2 , 2 ' - アゾビス{2 - メチル - N - [1 , 1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2 , 2 ' - アゾビス[2 - メチル - N - (ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2 , 2 ' - アゾビス(N , N ' - ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)二塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビス(N , N ' - ジメチレンイソブチルアミド)、2 , 2 ' - アゾビス{2 - メチル - N - [1 , 1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] プロピオアンアミド}、2 , 2 ' - アゾビス{2 - メチル - N - [1 , 1 - ビス(ヒドロキシメチル)エチル] プロピオアンアミド}、2 , 2 ' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオアンアミド] または 2 , 2 ' - アゾビス(イソブチルアミド)二水和物などの、アゾ化合物、

- レドックス系であって、

- 過酸化水素、アルキルペルオキシド、パーエステル、パーカーボネートなどと、任意の鉄塩、チタン塩、亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレートまたはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、および還元糖との混合物、

- メタ重亜硫酸ナトリウムなどの、アルカリ金属重亜硫酸塩、および還元糖と組み合わせた、アルカリ金属またはアンモニウム過硫酸塩、過ホウ酸塩または過塩素酸塩、ならびに

- ベンゼンホスホン酸などの、アリールホスフィン酸および同様な性質の他のもの、および還元糖と組み合わせたアルカリ金属過硫酸塩などの、組み合わせを含むレドックス系が特に使用されてもよい。

【0068】

重合温度は特に、25 ~ 95 であり得る。温度は、フリーラジカル源に依存し得る。それがUV開始剤型の源ではない場合には、50 ~ 95 、より好ましくは60 ~ 80 で操作することが好ましいであろう。一般に、温度が高ければ高いほど、より容易に重合は開始される(それは促進される)が、得られるコポリマーのモル質量はより低くなる。

【0069】

食器手洗い方法

本発明のコポリマーは、上に記載されたような洗剤組成物をある容積の水に供給する工程と、汚れた食器類を水に漬ける工程とを含む食器手洗いの方法に特に有用であり得る。そのような組成物がこの方法に従って使用される場合、長続きのする効果のある、優れた泡立ちプロファイルが達成される。

【0070】

本発明の目的のためには、「食器類」は本明細書では、調理器具および食卓用食器類を含む。

【0071】

本発明のコポリマーはまた、上に記載されたような洗剤組成物を、汚れた食器類へ直接またはクリーニング用具へ供給する工程と、クリーニング用具を使用して食器類をきれいにする工程とを含む食器手洗いの方法に非常に有用であり得る。好ましくは、クリーニング用具はスポンジであり、より好ましくはスポンジは湿っている。そのような組成物がこの方法に従って使用される場合、脂っぽいまたはヌルヌルする感触は、洗浄プロセス中および後に使用者の手によってまったく感知されない。

【0072】

10

20

30

40

50

ある場合には、先行技術において使用される代わりの泡立ち増強ポリマーは、洗浄中に脂っぽいおよびヌルヌルする感触を引き起こし得るが、本発明のコポリマーが使用される場合には、これは当てはまらない。本発明のコポリマーを含む組成物はすすぎが非常に容易であることがまた指摘される。

【0073】

ある場合には、先行技術において使用される代わりの泡立ち増強ポリマーは、すすぎのスピードが遅くなり得るし、使用者体験にマイナスの影響を及ぼすが；本発明のコポリマーを使用する場合には、そのことは当てはまらないであろうことが見出された。

【0074】

食器手洗い用組成物

本発明は、好ましくは液体形態にある、食器手洗い用洗剤組成物での本発明のコポリマーの便益を想定している。本洗剤組成物は、本発明の泡立ち増強ポリマーと界面活性剤系とを含む。

【0075】

満足できる（または改善さえされた）泡特性を食器手洗い用洗剤組成物に付与すること、および同時に使用者に快適な体験を提供する（洗浄されたアイテムの非常に良好な仕上がりが提供され、洗浄プロセスが非常に心地良く、使用者の手を脂っぽい感触に曝さず、洗浄されたアイテムに触っても心地よいままであり、ストライクを含まず、良好な輝きを持っている）ことに加えて、本発明のコポリマーはまた、非常に良好なクリーニング、とりわけ、グリース除去にとって最もしつこい基材であるプラスチック基材上でさえもグリースクリーニングを提供し得る。それはまた、調理された、焼かれたおよび焦げたもののクリーニングなどの、しつこい食品のクリーニングのためにも良好であり得る。

【0076】

本洗剤組成物は、好ましくは液体形態での、食器手洗い用洗剤である。それは典型的には、30重量%～95重量%、好ましくは40重量%～90重量%、より好ましくは50重量%～85重量%の液体キャリアを含有し、キャリア中に他の本質的なおよび任意選択の成分が溶解し、分散または懸濁している。液体キャリアの好ましい一成分は水である。

【0077】

好ましくは、洗剤のpHは、3～14、より好ましくは4～13、より好ましくは6～12、最も好ましくは8～10に調整される。洗剤のpHは、当技術分野において公知のpH調節成分を使用して調整することができる。

【0078】

界面活性剤系

本発明の洗剤の界面活性剤系は、任意のクリーニング界面活性剤を含むことができる。非常に良好なグリースクリーニングおよび同時に非常に良好な泡立ちプロファイルは、界面活性剤系が、i) アニオン界面活性剤と；ii) 両性および/または双性イオン界面活性剤とを含む場合に見出されている。好ましくは、アニオン界面活性剤対両性および/または双性イオン界面活性剤の重量比は、9：1未満、より好ましくは5：1未満、より好ましくは4：1未満、とりわけ約3：1～約3.5：1である。

【0079】

好ましくは、界面活性剤系はアニオン界面活性剤を含み、アニオン界面活性剤は、任意のアニオン性クリーニング界面活性剤であり得るし、アルコキシリ化アニオン界面活性剤、より好ましくはアルキルアルコキシカルボネートがとりわけ好ましい。好ましくは、アルコキシリ化アニオン界面活性剤は、約0.2～約3、好ましくは約0.2～1の平均アルコキシリ化度を有する。約5%～約40%の重量平均レベルの分岐を有する分岐アニオン界面活性剤がまた好ましい。

【0080】

本明細書で使用するための極めて有用な界面活性剤系としては、アミンオキシドおよび/またはベタイン界面活性剤と組み合わせて、アニオン界面活性剤を含むものが挙げられ

る。

【0081】

本明細書で使用するための別の好ましい界面活性剤系は、アニオン系および両性／双性イオン系であり、それにおいて両性対双性イオン重量比は、好ましくは約2：1～約1：2である。特に、両性界面活性剤がアミンオキシド界面活性剤であり、双性イオン界面活性剤がベタインであり、そしてアミンオキシド対ベタインの重量比が約1：1であるシステム。

【0082】

非イオン界面活性剤を含む界面活性剤系がまた、本明細書で使用するために好ましい。本発明の組成物にとってとりわけ好ましい界面活性剤系は、アルキルスルフェート、アルキルアルコキシスルフェートおよびそれらの混合物、より好ましくはアルコキシル化スルフェートからなる群から好ましくは選択されるアニオン界面活性剤と、両性界面活性剤、好ましくはアミノオキシド界面活性剤と非イオン界面活性剤とを含む。要約すれば、本明細書で使用するための最も好ましい界面活性剤系は、アルコキシル化スルフェート界面活性剤と、アミンオキシド界面活性剤と非イオン界面活性剤とを含む。

【0083】

液体洗剤は、その約1重量%～約50重量%、好ましくは約5重量%～約40重量%、より好ましくは約8重量%～約35重量%の界面活性剤系を含むことができる。界面活性剤系は、好ましくはアニオン界面活性剤、より好ましくはアルコキシル化スルフェートアニオン界面活性剤を含む。この系は任意選択的に、両性、双性イオン、非イオン界面活性剤およびそれらの混合物を含むことができる。

【0084】

好ましくは、界面活性剤系は、アルキルスルフェートおよび／またはアルキルエトキシスルフェート；より好ましくは5未満、好ましくは3未満、より好ましくは2未満および0.5超の複合平均エトキシル化度および約5%～約40%の平均レベルの分岐のアルキルスルフェートおよび／またはアルキルエトキシスルフェートの組み合わせを含む。

【0085】

好ましくは、本発明の組成物は、両性および／または双性イオン界面活性剤、より好ましくはアミンオキシドおよび／またはベタイン界面活性剤をさらに含むであろう。

【0086】

本発明の洗剤組成物のための最も好ましい界面活性剤系はそれ故、(1)全組成物の1重量%～40重量%、好ましくは6重量%～32重量%、より好ましくは8重量%～25重量%のアニオン界面活性剤、好ましくはアルコキシル化スルフェート界面活性剤を、(2)組成物の0.01重量%～20重量%、好ましくは0.2重量%～15重量%、より好ましくは0.5重量%～10重量%の両性および／または双性イオンおよび／または非イオン界面活性剤、より好ましくは両性、さらにより好ましくはアミンオキシド界面活性剤および非イオン界面活性剤と組み合わせて含むであろう。泡立ち増強ポリマーと組み合わせたそのような界面活性剤系は、非常に良好な泡立ちプロファイルを持ちながら、食器手洗い用洗剤から要求される、優れたクリーニングを提供するだろうし、洗浄されたアイテムの良好な仕上がりを提供することが見出された。

【0087】

アニオン界面活性剤

アニオン界面活性剤としては、それらの分子構造中に一般に8～22個の炭素原子または一般に8～18個の炭素原子を含有する有機疎水性基と、水溶性化合物を形成するためにスルホネート、スルフェート、およびカルボキシレートから好ましくは選択される少なくとも1つの水可溶化基とを含有するそれらの界面活性化合物が挙げられるが、それらに限定されない。通常、疎水性基は、C8～C22アルキル、またはアシル基を含むであろう。そのような界面活性剤は、水溶性塩の形態で用いられ、塩形成力チオノンは通常、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウムおよびモノ-、ジ-またはトリ-C2～C3アルカノールアンモニウムから選択され、ナトリウム、カチオンが選択される通常の

10

20

30

40

50

ものである。

【0088】

アニオン界面活性剤は、ただ一つの界面活性剤であり得るが、通常は、アニオン界面活性剤の混合物である。好ましくは、アニオン界面活性剤は、スルフェート界面活性剤、より好ましくは、アルキルスルフェート、アルキルアルコキシカルフェートおよびそれらの混合物からなる群から選択されるスルフェート界面活性剤を含む。本明細書で使用するための好ましいアルキルアルコキシカルフェートは、アルキルエトキシカルフェートである。

【0089】

好ましくは、アニオン界面活性剤は、アルコキシカル化されており、より好ましくは、アルコキシカル化分岐アニオン界面活性剤は、約0.2～約4、さらにより好ましくは約0.3～約3、さらにより好ましくは約0.4～約1.5、とりわけ約0.4～約1のアルコキシカル化度を有する。好ましくは、アルコキシ基はエトキシである。分岐アニオン界面活性剤が、界面活性剤の混合物である場合、アルコキシカル化度は、混合物の成分すべての重量平均アルコキシカル化度（重量平均アルコキシカル化度）である。重量平均アルコキシカル化度計算において、アルコキシカル化基を持たないアニオン界面活性剤成分の重量もまた含められるべきである。

重量平均アルコキシカル化度 = $(x_1 * \text{界面活性剤 } 1 \text{ のアルコキシカル化度} + x_2 * \text{界面活性剤 } 2 \text{ のアルコキシカル化度} + \dots) / (x_1 + x_2 + \dots)$

（式中、 x_1 、 x_2 、 \dots は、混合物の各アニオン界面活性剤のグラム単位の重量であり、アルコキシカル化度は、各アニオン界面活性剤中のアルコキシ基の数である）。

【0090】

好ましくは、本発明の洗剤に使用されるべきアニオン界面活性剤は、約5%～約40%、好ましくは約10～約35%、より好ましくは約20%～約30%のレベルの分岐を有する分岐アニオン界面活性剤である。好ましくは、分岐基はアルキルである。典型的には、アルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、環状アルキル基およびそれらの混合物から選択される。ただ一つのまたは複数のアルキル分岐が、本発明の洗剤に使用されるアニオン界面活性剤を製造するために使用される出発アルコールのヒドロカルビル鎖上に存在し得る。最も好ましくは、分岐アニオン界面活性剤は、アルキルスルフェート、アルキルエトキシカルフェート、およびそれらの混合物から選択される。

【0091】

分岐アニオン界面活性剤は、ただ一つのアニオン界面活性剤またはアニオン界面活性剤の混合物であり得る。ただ一つの界面活性剤の場合には、分岐の百分率は、それから界面活性剤が誘導される元のアルコールで分岐しているヒドロカルビル鎖の重量百分率を意味する。

【0092】

界面活性剤混合物の場合には、分岐の百分率は重量平均であり、それは次式：

分岐の重量平均 (%) = $[(x_1 * \text{アルコール } 1 \text{ 中の重量 \% 分岐アルコール } 1 + x_2 * \text{アルコール } 2 \text{ 中の重量 \% 分岐アルコール } 2 + \dots) / (x_1 + x_2 + \dots)] * 100$

（式中、 x_1 、 x_2 、 \dots は、本発明の洗剤用のアニオン界面活性剤のための出発原料として使用されたアルコールの全アルコール混合物中の各アルコールのグラム単位の重量である）

に従って定義される。重量平均分岐度計算において、分岐基を持たないアニオン界面活性剤成分の重量もまた含められるべきである。

【0093】

好ましくは、界面活性剤系は、界面活性剤系の少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%の分岐アニオン界面活性剤を含み、より好ましくは分岐アニオン界面活性剤は、約0.2～約3のエトキシカル化度および好ましくは約5%～約40%のレベルの分岐を有する、その50重量%超のアルキルエトキシカル化スルフェートを含む。

10

20

30

40

50

【0094】

スルフェート界面活性剤

本明細書で使用するための好適なスルフェート界面活性剤としては、C8～C18アルキルまたはヒドロキシアルキル、スルフェートおよび／またはエーテルスルフェートの水溶性塩が挙げられる。好適な対イオンとしては、アルカリ金属カチオンまたはアンモニウムもしくは置換アンモニウム、しかし好ましくはナトリウムが挙げられる。

【0095】

スルフェート界面活性剤は、C8～C18第一級の、分岐鎖およびランダムアルキルスルフェート（A S）；C8～C18第二級（2，3）アルキルスルフェート；アルコキシ基がエトキシ、プロポキシ、ブトキシまたはさらに高級のアルコキシ基およびそれらの混合物から選択され得るC8～C18アルキルアルコキシスルフェート（A E × S）（式中、好ましくは×は1～30である）から選択されてもよい。

10

【0096】

アルキルスルフェートおよびアルキルアルコキシスルフェートは、様々な鎖長、エトキシリ化度および分岐度で商業的に入手可能である。商業的に入手可能なスルフェートとしては、Sheil社製のNeodolアルコール、Sasol社製のLial-Isalchem and Safol、The Procter & Gamble Chemicals社製の天然アルコールをベースとするものが挙げられる。

【0097】

好ましくは、分岐アニオン界面活性剤は、分岐アニオン界面活性剤の少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、とりわけ少なくとも70重量%のスルフェート界面活性剤を含む。クリーニング観点からとりわけ好ましい洗剤は、分岐アニオン界面活性剤が、その50重量%超、より好ましくは少なくとも60重量%、とりわけ少なくとも70重量%のスルフェート界面活性剤を含むものであり、スルフェート界面活性剤は、アルキルスルフェート、アルキルエトキシスルフェートおよびそれらの混合物からなる群から選択される。分岐アニオン界面活性剤が、約0.2～約3、より好ましくは約0.3～約2、さらにより好ましくは約0.4～約1.5、とりわけ約0.4～約1のエトキシリ化度を有するものが、およびさらにより好ましくはアニオン界面活性剤が約10%～約35%、%、より好ましくは約20%～30%の分岐レベルを有する場合にさらにより好ましい。

20

【0098】

スルホネート界面活性剤

本明細書で使用するための好適なスルホネート界面活性剤としては、C8～C18アルキルまたはヒドロキシアルキルスルホネートの水溶性塩；C11～C18アルキルベンゼンスルホネート（LAS）、国際公開第99/05243号パンフレット、国際公開第99/05242号パンフレット、国際公開第99/05244号パンフレット、国際公開第99/05082号パンフレット、国際公開第99/05084号パンフレット、国際公開第99/05241号パンフレット、国際公開第99/07656号パンフレット、国際公開第00/23549号パンフレット、および国際公開第00/23548号パンフレットに考察されているような変性アルキルベンゼンスルホネート（MLAS）；メチルエステルスルホネート（MES）；ならびにアルファ-オレフィンスルホネート（AOS）が挙げられる。それらにはまた、10～20個の炭素原子のパラフィンをスルホン化することによって得られる、モノスルホネートおよび／またはジスルホネートであってもよいパラフィンスルホネートが含まれる。スルホネート界面活性剤にはまた、アルキルグリセリルスルホネート界面活性剤が含まれる。

30

【0099】

非イオン界面活性剤は、存在する場合、組成物の0.1重量%～30重量%、好ましくは0.2重量%～20重量%、最も好ましくは0.5重量%～10重量%の典型的な量で含まれる。好適な非イオン界面活性剤としては、脂肪族アルコールと1～25モルのエチレンオキシドとの縮合生成物が挙げられる。脂肪族アルコールのアルキル鎖は、直鎖また

40

50

は分岐の、第一級または第二級のいずれでもあり得るし、一般に8～22個の炭素原子を含有する。10～18個の炭素原子、好ましくは10～15個の炭素原子を含有するアルキル基を有するアルコールと、アルコールの1モル当たり2～18モル、好ましくは2～15、より好ましくは5～12のエチレンオキシドとの縮合生成物が特に好ましい。非常に好ましい非イオン界面活性剤は、ゲルベ(guerbet)アルコールと、アルコールの1モル当たり2～18モル、好ましくは2～15、より好ましくは5～12のエチレンオキシドとの縮合生成物である。

【0100】

両性界面活性剤

好ましいアミンオキシドは、アルキルジメチルアミンオキシドまたはアルキルアミドプロピルジメチルアミンオキシド、より好ましくはアルキルジメチルアミンオキシド、とりわけココジメチルアミノオキシドである。アミンオキシドは、線状もしくは中間分岐アルキル部分を有してもよい。典型的な線状アミンオキシドとしては、1つのR₁C₈～18アルキル部分と、C₁～3アルキル基およびC₁～3ヒドロキシアルキル基からなる群から選択される2つのR₂およびR₃部分とを含有する水溶性アミンオキシドが挙げられる。好ましくはアミンオキシドは、式R₁-N(R₂)(R₃)O(式中、R₁はC₈～18アルキルであり、R₂およびR₃は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピルおよび3-ヒドロキシプロピルからなる群から選択される)で特徴づけられる。線状アミンオキシド界面活性剤としては特に、線状C₁₀～C₁₈アルキルジメチルアミンオキシドおよび線状C₈～C₁₂アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミンオキシドが挙げられてもよい。好ましいアミンオキシドとしては、線状C₁₀、線状C₁₀～C₁₂、および線状C₁₂～C₁₄アルキルジメチルアミンオキシドが挙げられる。本明細書で用いるところでは、「中間分岐」は、アルキル部分上の1つのアルキル分岐がn₂個の炭素原子を有する状態で、アミンオキシドがn₁個の炭素原子を有する1つのアルキル部分を有することを意味する。アルキル分岐は、アルキル部分上で窒素から炭素に位置している。アミンオキシドについてのこのタイプの分岐はまた、内部アミンオキシドとして当技術分野で知られている。n₁およびn₂の合計は、10～24炭素原子、好ましくは12～20、より好ましくは10～16である。1つのアルキル部分についての炭素原子の数(n₁)は、1つのアルキル部分と1つのアルキル分岐とが対称であるように、1つのアルキル分岐(n₂)とおおよそ同じ炭素原子の数であるべきである。本明細書で用いるところでは、「対称」は、|n₁-n₂|が、本明細書で使用するための中間分岐アミンオキシドの少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも75重量%～100重量%において5以下、好ましくは4、最も好ましくは0～4炭素原子であることを意味する。

【0101】

好ましい洗剤組成物は、本発明の泡立ち増強ポリマーと、線状C₁₀ジメチルアミンオキシドとを含む。意外にも、線状C₁₀ジメチルアミンオキシド(n-デシルジメチルアミンオキシド)は、本発明のポリマーなしでさえも非常に良好な泡立ち増強効果を提供することが分かる。

【0102】

アミンオキシドは、C₁～3アルキル、C₁～3ヒドロキシアルキル基、または平均約1～約3個のエチレンオキシド基を含有するポリエチレンオキシド基から独立して選択される、2つの部分をさらに含む。好ましくは、2つの部分は、C₁～3アルキルから選択され、より好ましくは両方ともC₁アルキルとして選択される。

【0103】

双性イオン界面活性剤

他の好適な界面活性剤は、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミドアゾリニウムベタイン、スルホベタイン(INCIスルテイン)ならびにホスホベタインなどの、ベタインを含み、好ましくは式I：



10

20

30

40

50

$H) - CH_2]_y - Y -$ (I) (式中、

R^1 は、飽和もしくは不飽和 C 6 ~ 22 アルキル残基、好ましくは C 8 ~ 18 アルキル残基、特に飽和 C 10 ~ 16 アルキル残基、たとえば飽和 C 12 ~ 14 アルキル残基であり；

X は、NH、C 1 ~ 4 アルキル残基 R^4 の NR^4 、O または S であり、

n 1 ~ 10 の数、好ましくは 2 ~ 5、特に 3、

x 0 または 1、好ましくは 1、

R^2 、 R^3 は独立して、ヒドロキシエチルなどの潜在的にはヒドロキシ置換の、C 1 ~ 4 アルキル残基、好ましくはメチルであり、

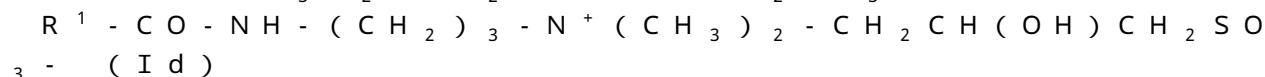
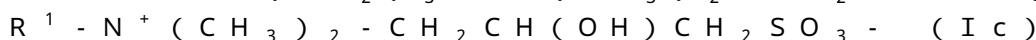
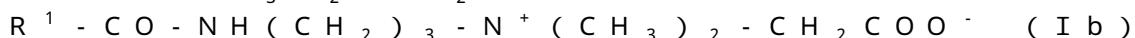
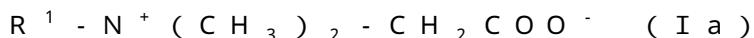
m 1 ~ 4 の数、特に 1、2 または 3、

Y 0 または 1、および

Y は、COO、SO3、OP(O(OR⁵)O または P(O)(OR⁵)O であり、ここで、 R^5 は、水素原子 H または C 1 ~ 4 アルキル残基である) を満たす。

【0104】

好ましいベタインは、式(Ia)のアルキルベタイン、式(Ib)のアルキルアミドプロピルベタイン、式(Ic)のスルホベタインおよび式(Id)のアミドスルホベタイン：



であり、式中、 R^1 は、式 I におけるものと同じ意味を有する。特に好ましいベタインは、カルボベタイン [ここで、Y⁻ = COO⁻]、特に式(Ia)および(Id)のカルボベタインであり、式(Ib)のアルキルアミドベタインがより好ましい。

【0105】

好適なベタインおよびスルホベタインの例は、下記 [INC1 に従って呼称される]：ベタインのアーモンドアミドプロピル、アプリコットアミドプロピルベタイン、ベタインのアボカドアミドプロピル、ベタインのババヌアミドプロピル、ベヘナミドプロピルベタイン、ベタインのベヘニル、ベタイン、キャノールアミドプロピルベタイン、カプリル/カプラミドプロピルベタイン、カルニチン、ベタインのセチル、ベタインのコカミドエチル、コカミドプロピルベタイン、コカミドプロピルヒドロキシスルテイン、ココベタイン、ココヒドロキシスルテイン、ココノオレアミドプロピルベタイン、ココスルテイン、ベタインのデシル、ジヒドロキシエチルオレイルグリシネット、ジヒドロキシエチルソイグリシネット、ジヒドロキシエチルステアリルグリシネット、ジヒドロキシエチルタロウグリシネット、PG-ベタインのジメチコンプロピル、エルカミドプロピルヒドロキシスルテイン、ベタインの水素化タロウ、イソステアラミドプロピルベタイン、ラウラミドプロピルベタイン、ベタインのラウリル、ラウリルヒドロキシスルテイン、ラウリルスルテイン、ミルカミドプロピルベタイン、ベタインのミンカミドプロピルプロピル、ミリストミドプロピルベタイン、ベタインのミリストチル、オレアミドプロピルベタイン、オレアミドプロピルヒドロキシスルテイン、ベタインのオレイル、ベタインのオリーブアミドプロピル、パルマミドプロピルベタイン、パルミタミドプロピルベタイン、パルミトイアルカルニチン、パーム核アミドプロピルベタイン、ベタインのポリテトラフルオロエチレンアセトキシプロピル、リシノールアミドプロピルベタイン、セサミドプロピルベタイン、ソイアミドプロピルベタイン、ステアラミドプロピルベタイン、ベタインのステアリル、タロウアミドプロピルベタイン、タロウアミドプロピルヒドロキシスルテイン、ベタインのタロウ、ベタインのタロウジヒドロキシエチル、ウンデシレンアミドプロピルベタインおよび小麦胚芽アミドプロピルベタインである。

【0106】

10

20

30

40

50

好みのベタインは、たとえば、コカミドプロピルベタインである。

【0107】

洗剤組成物は本明細書では、ビルダー、キレート剤、コンディショニングポリマー、クリーニングポリマー、表面改質ポリマー、汚れ凝集ポリマー、構造剤 (s t r u c t u r a n t)、皮膚軟化剤、保湿剤、皮膚若返り活性剤、酵素、カルボン酸、スクラップ粒子、漂白剤および漂白活性化剤、香料、悪臭制御剤、顔料、染料、乳白剤、ビーズ、真珠光沢粒子、マイクロカプセル、C a / M g イオンなどのアルカリ土類金属などの有機および無機カチオンおよびジアミン、抗菌剤、防腐剤およびp H 調整剤ならびに緩衝手段などの多数の任意選択の成分を含んでもよい。

【0108】

洗浄の方法

本発明の他の態様は、本発明のコポリマーを含む組成物での食器類の洗浄方法に関する。前記方法は、希釈形態または原液形態のいずれかで、好みには液体形態での、組成物を、食器類表面へ適用する工程と、すすぐ工程または表面をすすぐことなく組成物を表面上で乾燥させる工程とを含む。

【0109】

「その原液形態で」とは、本明細書では、前記組成物が、適用前にいかなる希釈も受けずに（直ちに）処理されるべき表面へ直接におよび／または食器クロス、スポンジもしくは食器ブラシなどのクリーニングデバイスもしくは用具へ適用されることを意味する。クリーニングデバイスもしくは用具は、組成物がそれに供給される前にまたは後に好みには湿っている。「希釈形態」とは、本明細書では、前記組成物が適切な溶剤、典型的には水で使用者によって希釈されていることを意味する。「すすぐ」とは、本明細書では、本明細書での液体組成物を前記食器類へ適用する工程後に、本発明による方法を用いてきれいにした食器類をかなりの量の適切な溶剤、典型的には水と接触させることを意味する。「かなりの量」とは、通常約1～約10リットルを意味する。

【0110】

組成物は本明細書では、その希釈形態で適用することができる。汚れた食器は、水に希釈された本発明の、好みには液体形態での、有効量の、典型的には約0.5m l～約20m l（処理される約25の食器当たり）、好みには約3m l～約10m lの洗剤組成物と接触させられる。使用される洗剤組成物の実際量は、使用者の判断に基づくであろうし、組成物中の活性成分の濃度などの、組成物の特定の生成物処方、きれいにされるべき汚れた食器の数、食器上の汚れの程度などの因子に典型的には依存するであろう。一般に、約0.01m l～約150m l、好みには約3m l～約40m lの本発明の液体洗剤組成物が、約1000m l～約2000m l、より典型的には約5000m l～約15000m lの範囲の容積を有する流しにおいて約2000m l～約20000m l、より典型的には約5000m l～約15000m lの水と組み合わせられる。汚れた食器は、そのとき得られた希釈組成物を含有する流しに漬けられ、ここで、食器の汚れた表面とクロス、スポンジ、または類似の物品との接触は、それらをきれいにする。クロス、スポンジ、または類似の物品は、食器表面と接触する前に洗剤組成物と水との混合物中に漬けられることがあり、実際の時間は各適用および使用者とともに変わるであろうが、約1～約10秒の範囲の時間、食器表面と典型的には接触させられる。食器表面へのクロス、スポンジ、または類似の物品の接触には好みには、食器表面の同時スクラビングが伴う。

【0111】

本発明の別の方法は、汚れた食器を水浴中に漬ける工程、またはいかなる液体食器洗い用洗剤もなしに流水下に保持される工程を含むであろう。スポンジなどの、液体食器洗い用洗剤を吸収するためのデバイスは、典型的には約1～約5秒の範囲の時間、別個の量の非希釈液体食器洗い用組成物中へ直接入れられる。吸収デバイス、およびその結果として非希釈液体食器洗い用組成物は次に、前記汚れを除去するために汚れた食器のそれぞれの表面に個々に接触させられる。吸収デバイスは典型的には、適用の実際の時間は食器の汚れの程度などの因子に依存するであろうが、約1～約10秒の範囲の時間、各食器表面と

接触させられる。食器表面への吸収デバイスの接触には好ましくは、同時スクラビングが伴う。

【0112】

あるいは、デバイスは、食器表面と接触させられる前に食器手洗い用組成物と水との混合物中に漬けられてもよく、濃縮液は、使用者の習慣およびクリーニング作業にそれぞれ依存して、それぞれ、約95:5～約5:95、好ましくは約80:20～約20:80、より好ましくは約70:30～約30:70の範囲の食器手洗い用液体：水の重量比で、クリーニングデバイスを収容することができる小さい容器において食器手洗い用組成物を水で希釈することによって作られる。

【0113】

本発明の他の詳細または利点は、種類を限定することなしに、次に続く実施例を踏まえて明らかになり得る。

【実施例】

【0114】

実施例1：V P / D A D M A C コポリマーの調製

ビニルピロリドン（V P）と塩化ジアリルジメチルアンモニウム（D A D M A C）との次のコポリマーを、2，2'-アゾビス-(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(V-50、熱ラジカル開始剤として使用される)の存在下で水溶液中で合成した。

【0115】

合成は、機械攪拌、効率的な加熱／冷却および温度制御システム、ならびに蒸気還流システムを備えたガラス反応器において実験室規模で実施した。モノマー混合物およびV-50開始剤水溶液2を、所定時間中におよび所定温度で(下の表1を参照されたい)セミバッチ様式で別々に反応器にロードした。さらに、所与の時間にV-50開始剤水溶液1、3、4および5を、ショット添加として反応器にロードした。反応混合物への窒素スパージを全合成中に用いた。

【0116】

一般的な合成手順は、下記の通りである：

1. 開始剤およびモノマー供給容器を天秤上にセットアップし、装入ラインを準備する。

2. 脱塩水を反応器にロードする。

3. 攪拌を150 RPMで開始する。

4. 窒素スパージを開始する。このスパージを反応の全体にわたって維持する。

5. 反応器を75(または80-下の表1を参照されたい)に加熱する。

6. 開始剤溶液1装入物を、ショット添加として反応器にロードする。

7. セミバッチ開始剤溶液2とセミバッチモノマー溶液との同時供給を開始する。

a. 適切な量の開始剤溶液2を適切な時間にわたって供給する(下の表1を参照されたい)。

b. 同時に開始して、適切な量のモノマー溶液混合物を適切な時間にわたって供給する(下の表1を参照されたい)。

8. 開始剤溶液2供給の終了後に、75(または80-下の表1を参照されたい)での加熱を1時間の間中保つ。

9. 反応器を15分の間中85に加熱する。

10. 開始剤溶液3装入物をショット添加として反応器にロードする。

11. 2時間の間中85での加熱を保つ。

12. 開始剤溶液4装入物を、ショット添加として反応器にロードする。

13. 2時間の間中85での加熱を保つ。

14. 開始剤溶液5装入物を、ショット添加として反応器にロードする。

15. 2時間の間中85での加熱を保つ。

16. 生成物を40未満に冷却し、(水中の液体溶液の形態での)生成物を排出させる。

10

20

30

40

50

【0117】

この手順に従って、いくつかのコポリマーを、(70/30から90/10に変わる)異なるモノマー(VP/DADMAC)モル比および同様なコポリマー平均モル質量(Mw約90kg/mol)で合成した。

【0118】

試薬の特定の装入物および反応条件(モノマー混合物および開始剤溶液2セミバッチ供給継続時間、セミバッチ試薬供給中の反応温度)を、下の表1に示す。

【0119】

実施例 対照	モル比 (VP / DADMAC)	水ロード, グラム	開始剤 溶液 1 ロード			モノマー混合物ロード			開始剤溶液 2 ロード			モノマー および 開始剤溶液 2供給中の 反応 T°C	開始剤 溶液 3,4および5 ロード
			V-50, グラム	水, グラム	水, グラム	VP, グラム	65%水溶液での DADMAC, グラム	供給 継続時間, 分	V-50, グラム	水, グラム	供給 継続時間, 分		
コポリマー 1	90/10	310.0	1.25	5.9	91.3	430.2	107.3	180	11.2	53.0	240	75	1.25 5.9
コポリマー 2	85/15	580.0	0.39	1.84	40.7	258.4	102.4	180	2.6	25.2	240	75	0.81 3.8
コポリマー 3	80/20	310.0	1.25	5.9	57.7	366.3	205.6	180	9.85	46.5	240	75	1.25 5.9
コポリマー 4	70/30	320.0	0.08	2.0	105.4	105.4	101.1	180	0.62	30.2	240	80	0.77 5.0

表1:特定のコポリマー合成についての試薬装入物および反応条件

【0120】

これらのコポリマーのモル質量は、本明細書に詳述されるプロトコルに従って、すなわち、200ppmのNaN₃と20ppm(乾燥ポリマーとして計算される)のポリDADMACポリマー[Aldrichから入手可能な(プロダクトリファレンス409022):20重量%での水中のポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム溶液;中央分子量Mw=200~350kg/mol]とを含有する0.1MのNaNO₃水性溶離液を使って、GPCによって測定し、この測定は、上記の水性溶離液中に約0.5重量%(乾燥ポリマーとして計算される)のコポリマーを含有する試料に関して実施した。

【0121】

より特に、クロマトグラフ条件および計算は下記の通りであった:

試料を、移動相(=200ppmのNaN₃と20ppm(乾燥ポリマーとして計算される)のポリDADMACポリマーとを含有する上記の水性溶離液)に希釈し、少なくとも一晩均質化し、0.45ミクロンMilliporeフィルターを通して濾過する。次に、試料を、以下の条件下でGPCによって観察する:

- 移動相(溶離液): 200ppmのNaN₃と20ppmのポリDADMACポリマー[Aldrichから入手可能な(プロダクトリファレンス409022):20重量%での水中のポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム溶液;中央分子量Mw=200~350kg/mol]とを含有する0.1MのNaNO₃水溶液、
- 流量: 1ml/分
- カラム: Shodex OHpak SB 806M HQ (3カラム; 30cm)
- 検出: RI(濃度検出器Agilent)+MALLS(Dawn Heleos)
- 試料濃度: 移動相(溶離液)中の約0.5重量%(乾燥ポリマーとして計算される)のコポリマー
- 注入量: 100マイクロリットル。

【0122】

屈折率の増分「dn/dc」についての次の値を(VP/DADMAC)コポリマーについて用いた:

- 70モル%のVP単位と30モル%のDADMAC単位とを有する(VP/DADMAC)コポリマーについて0.1500mL/g
- 80モル%のVP単位と20モル%のDADMAC単位とを有する(VP/DADMAC)コポリマーについて0.1400mL/g;
- 85モル%のVP単位と15モル%のDADMAC単位とを有する(VP/DADMAC)コポリマーについて0.1375mL/g;

10

20

30

40

50

- 90モル%のVP単位と10モル%のDADMAC単位とを有する(VP/DADMAC)コポリマーについて0.1350mL/g。

【0123】

それぞれの具体的なコポリマーについて、モル質量は、 $\log(M) = f$ (溶出体積)曲線の二次調整に基づいて計算した。

【0124】

結果は、下記の通りであった。

【0125】

実施例 対照	VPモル%/DADMACモル%	Mw (kg/モル)
コポリマー 1	90/10	95
コポリマー 2	85/15	95
コポリマー 3	80/20	80
コポリマー 4	70/30	101

10

【0126】

実施例2：食器手洗い用洗剤組成物における泡立ち性能の評価

食器手洗い用洗剤組成物(実施例A～E)の泡立ち性能を、本明細書で以下に記載される方法に従って評価した。ポリマーをまったく含有しない、実施例Aを、対照として使用した。実施例BおよびE(本発明の範囲外)を、比較例として使用した。

20

【0127】

生成物(重量%)	A (対照)	B	C	D	E
アルキルC _{10~14} エトキシスルフェート (AE0.6S)	20.15	20.15	20.15	20.15	20.15
C12~14ジメチルアミンオキシド	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
分岐非イオン性:3-プロピルヘプタノールEO8	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
PEI600-EO10-PO7ブロックポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
エタノール	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ポリプロピレングリコール MW2000	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
塩化ナトリウム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリ-(VP-co-DADMAC)ポリマー					
コポリマー4(VP/DADMAC 70:30, Mw 101kg/モル)	-	0.3	-	-	-
コポリマー3(VP/DADMAC 80:20, Mw 80kg/モル)	-	-	0.3	-	-
コポリマー2(VP/DADMAC 85:15, Mw 95kg/モル)	-	-	-	0.3	-
コポリマー1(VP/DADMAC 90:10, Mw 95kg/モル)	-	-	-	-	0.3
少量物*および水	100%に合わせるために				
性能:	対照	比較			比較
泡立ちマイレージ指数	100	106	118	117	111

30

40

* 少量物には、香料、染料、防腐剤が含まれる。

VP:ビニルピロリドン

DADMAC:塩化N,N-ジメチルジアリルアンモニウム

【0128】

50

本発明による泡立ち増強ポリマーを含む組成物(C および D)は、対照(A)よりも有意に良好な泡立ちマイレージを示し、ならびに本発明の範囲外の類似ポリマーを含む組成物(B および E)よりも良好な泡立ちマイレージを示した。

【 0 1 2 9 】

この方法は、対照に対して生成物の泡立ちプロファイルを測定するものである。洗剤組成物の泡立ちプロファイルは本明細書では、泡立ちシリンダー試験装置(S C T)を用いることによって測定することができる。S C T は、一連の 8 つのシリンダーを有する。各シリンダーは典型的には、長さが 30 cm 、直径が 9 cm であり、 20 ~ 22 回転毎分(r p m)の速度で独立して回転させられてもよい。試験を行うために、対照に対して 7 つ以下の試験生成物を比較する場合、 8 つのシリンダーを使用する。すべてのシリンダーが試験生成物を含有するわけでない場合、空のシリンダーは、他のシリンダーが正しいバランスを維持するように同じ量の水で常に満たされるべきである。

10

【 0 1 3 0 】

人工汚れ(J & R co ord i n a t i n g (Cincinnati , OH , U S A) から入手可能な) の組成

【 0 1 3 1 】

20

成分	重量 (%)
オレイン酸	0.14
Criscoオイル	12.73
Criscoショートニング	27.75
豚脂	7.64
精製牛脂	51.68
パルミチン酸	0.04
ステアリン酸	0.02
合計	100

【 0 1 3 2 】

30

試験手順

1 . 0 . 6 g ± 0 . 0 1 g の洗剤組成物を、 15 d H の水硬度および 41 °C の温度を有する 500 ml の水に溶解させることによって試験されるべき洗剤組成物の水溶液を調製する。

2 . シリンダー中の水溶液は、全体試験中に一定であると見なされる高さを有する。

3 . 0 g がシリンダー底部の上面からスタートする状態で各シリンダーの外壁上に物差しをつける。

4 . S C T は、下に明記されるような時間、 22 r p m で回転し、次に回転を止め、泡立ちの最上層マイナス水溶液高さの数である泡立ち高さを読み取る。

40

5 . 泡立ちの最上層の高さは、空気と濃い泡立ちとの界面を横断し、およびシリンダー壁に対して垂直である線であるべきである。

6 . シリンダー壁の内面に粘着する散乱泡は、泡立ち高さを読み取る際にカウントされないものとする。

7 . S C T は先ず、 22 r p m で 2 分間回転する。

8 . 回転を止め、 1 ml の人工汚れを各シリンダーに添加する。

9 . S C T をスタートさせて 1 分間 22 r p m で回転させる。

10 . 1 分後に、回転を止め、泡立ち高さを読み取る。

11 . 各シリンダーにおける泡立ち高さが 0 . 5 cm に達するまで工程 9 および 10 を繰り返す。

50

12 . 反復試験間の偏りを取り除くために生成物順序がシリンダーにおいて逆にされた状態で工程 1 ~ 11 を繰り返す。

【0133】

試料結果（例示目的のため）

【0134】

添加	実験 1				実験 2				10
	1	2	3	4	4	3	2	1	
0	7.5	7.8	7.9	7.4	8.0	7.7	8.0	7.2	
1	6.7	7.7	7.4	7.2	7.3	7.4	8.0	6.5	
2	5.7	7.3	6.9	5.4	5.0	6.7	7.2	5.5	
3	3.5	6.2	5.3	3.6	3.6	5.0	6.0	3.5	
4	1.5	4.5	3.8	1.7	1.6	3.5	4.4	1.5	
5	0.9	0.8	0.7	0.5	1.0	1.4	2.2	0.7	
6	0.4	0.8	0.7		0.5	0.6	0.7	0.3	
7		0.6	0.5			0.4	0.5		
8		0.3							
合計泡立ち	26.2	36.0	33.2	25.8	27.0	32.7	37.0	25.2	
マイレージ	5.8	7.3	7	5	6.0	6.5	7.0	5.5	
% 泡立ち	100	137	127	98	107	130	147	100	
% マイレージ	100	126	121	86	109	118	127	100	

20

【0135】

実施例3：食器手洗い中および後のアイテムおよび手における脂っぽい感触の評価

対照および実施例1～4の食器手洗い中および後のアイテム上でのおよび使用者の手における脂っぽい感触は、本明細書で以下に記載される方法に従って評価した。

【0136】

生成物 (重量%)	対照	1	2	3	4
アルキルC _{10~14} エトキシスルフェート (AE0.6S)	20.15	20.15	20.15	20.15	20.15
C12~14ジメチルアミノキシド	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
分岐非イオン性: 3-プロピルヘプタノールEO8	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
PEI600-EO10-PO7ブロックポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
エタノール	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ポリプロピレングリコール MW2000	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
塩化ナトリウム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリ-(VP-co-DADMAC)ポリマー					
コポリマー 4 (VP/DADMAC 70:30, MW 101kg/モル)	-	0.3	-	-	-
コポリマー 3 (VP/DADMAC 80:20, Mw 80kg/モル)	-	-	0.3	-	-
コポリマー 2 (VP/DADMAC 85:15, Mw 95kg/モル)	-	-	-	0.3	-
コポリマー 1 (VP/DADMAC 90:10, Mw 95kg/モル)	-	-	-	-	0.3
少量物 [*] および水	100%に合わせるために				
性能:	対照	比較			比較
アイテム上での脂っぽい感触	中間	あり	なし	なし	中間
手上における脂っぽい感触	あり	あり	なし	なし	あり

30

40

【0137】

50

実施例 2 および 3 の組成物（本発明による）は、洗浄後のアイテム上での脂っぽい感触の観点および手における脂っぽい感触の観点の両方から、対照よりも良好な性能を与える。対照とは反対に、実施例 2 および 3 の組成物は、洗浄されたアイテム上でか手においてかのどちらかで洗浄中または後に脂っぽい感触を示さない。組成物 1 および 4（本発明の範囲外）は反対に、洗浄されたアイテム上および手において、洗浄中および後に許容できない脂っぽい感触を示す。

【 0 1 3 8 】

さらに、実施例 2 の組成物は、ヌルヌルする感触を示さず、それは、ガラスアイテムが洗浄される場合に特に、非常に良好なすすぎプロファイルを有する。

【 0 1 3 9 】

脂っぽい感触評価試験方法

洗浄中および後のアイテムおよび手における脂っぽい感触は、0.5 ml の試験生成物をスポンジ上に置いてテーブルスプーン一杯のヒマワリ油で汚されたプラスチック容器（リファレンス PR UTA 1.5 L で IKEA から入手可能な）を洗浄することによって 3 人の異なるパネリストにより評価する。洗浄は、軟水（2 dH）を使用して行う。

【 0 1 4 0 】

実施例 4：調合物の例

泡立ち増強ポリマー入りの調合物の他の例：5 ~ 11

【 0 1 4 1 】

10

	5	6	7	8	9	10	11
アルキルC _{10~14} エトキシスルフェート (AE0.6S)	26.9	-	-	25.7	-	11.1	21.0
アルキルC _{10~14} エトキシスルフェート (AE2S)	-	18.7	26.9	-	18.7	-	-
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	-	8.0	-	-	-	-	-
パラフィンスルホン酸ナトリウム	-	-	-	-	8.0	-	-
C12~14ジメチルアミンオキシド	6.1	-	-	4.1	-	3.7	10.0
コカミドプロピルベタイン	-	4.5	6.8	3.2	6.0	-	-
C12~13 EO7 非イオン性	-	-	-	-	-	1.0	2.0
分岐非イオン性: 3-プロピル ヘプタノール EO8	1.0	0.8	-	-	-	-	1.0
PEI600-EO10-PO7ブロック ポリマー	-	-	0.8	-	-	0.4	0.8
エタノール	4.0	5.0	3.0	3.0	2.0	-	3.0
ポリプロピレングリコール MW2000	1.1	0.8	1.1	1.1	1.1	0.5	1.1
塩化ナトリウム	1.3	0.8	1.3	0.5	0.8	1.3	1.3
コポリマー 3(VP/DADMAC 80:20, Mw 80kg/モル)	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.5
少量物*および水	100%に合わせるために						

20

30

【 0 1 4 2 】

実施例 5：他の VP / DADMAC 80 モル % / 20 モル % コポリマーの調製

ビニルピロリドン（VP）と塩化ジアリルジメチルアンモニウム（DADMAC）との次のコポリマーを、2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩（V-50、熱ラジカル開始剤として使用される）の存在下で水溶液中で合成した。

一般的な合成手順は、実施例 1 に記載された通りであった。

【 0 1 4 3 】

試薬の特定の装入物および反応条件（モノマー混合物および開始剤溶液 2 セミバッチ供給継続時間、セミバッチ試薬供給中の反応温度）を、下の表 2 に示す。

【 0 1 4 4 】

40

50

実施例 対照	モル比 (VP / DADMAC)	水 ロード, グラム	開始剤 溶液 1 ロード		モノマー混合物ロード				開始剤溶液 2 ロード			モノマー および 開始剤溶液 2供給中の 反応 T°C	開始剤 溶液 3,4および5 ロード	
			V-50, グラム	水, グラム	水, グラム	VP, グラム	65% 水溶液 での DADMAC, グラム	供給 継続時間, 分	V-50, グラム	水, グラム	供給 継続時間, 分		V-50, グラム	水, グラム
コポリマー 5	80/20	382.5	0	0	69.9	329.7	120.3	180	2.7	24.3	240	75	1.12	5.5
コポリマー 6	80/20	511.1	0.36	1.32	340.4	340.4	191.3	180	3.72	91.1	240	75	1.16	12.0
コポリマー 7	80/20	440.0	1.00	5.9	46.1	293.1	164.5	120	7.0	32.9	180	75	1.0	4.7
コポリマー 8	80/20	567.0	0.79	3.8	49	230.8	129.6	120	5.5	26.9	180	75	0.79	3.8

表2:特定のコポリマー合成についての試薬装入物および反応条件

10

【0145】

これらのコポリマーのモル質量は、実施例1に詳述されたプロトコルに従って測定した。

【0146】

結果は、下記の通りであった。

【0147】

実施例 対照	VP モル%/DADMAC モル%	Mw (kg/モル)
コポリマー 5	80/20	235
コポリマー 6	80/20	146
コポリマー 7	80/20	70
コポリマー 8	80/20	53

20

【0148】

本発明のこれらのコポリマーを含む食器手洗い用洗剤組成物の泡立ち性能を、実施例2に記載された方法に従って評価した。洗剤調合物は、コポリマー5～8の一つで置き替えられたVP/DADMACコポリマーを除けば、実施例2に記載されたものと同一であった。

30

【0149】

本発明による泡立ち増強ポリマーを含む組成物はすべて、対照よりも有意に良好な泡立ちマイレージを示した。

【0150】

食器手洗い後のアイテムおよび手における脂っぽい感触をまた、実施例3に記載された方法に従って評価した。洗剤調合物は、コポリマー5～8の一つで置き替えられたVP/DADMACコポリマーを除けば、実施例3に記載されたものと同一であった。

40

【0151】

本発明による泡立ち増強ポリマーを含む組成物はすべて、対照と比較して改善された脂っぽい感触（洗浄されたアイテム上でおよび／または手において）を示した。

【0152】

実施例6：VP/DADMAC 85モル%/15モル%コポリマーの調製

ビニルピロリドン（VP）と塩化ジアリルジメチルアンモニウム（DADMAC）との次のコポリマーを、2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(V-50、熱ラジカル開始剤として使用される)の存在下で水溶液中で合成した。一般的な合成手順は、実施例1に記載された通りであった。

【0153】

試薬の特定の装入物および反応条件（モノマー混合物および開始剤溶液2セミバッチ供給継続時間、セミバッチ試薬供給中の反応温度）を、下の表3に示す。

50

【0154】

実施例 対照	モル比 (VP / DADMAC)	水 ロード, グラム	開始剤 溶液 1 ロード		モノマー混合物ロード				開始剤溶液 2 ロード			モノマー および 開始剤溶液 2供給中の 反応 T°C	開始剤 溶液 3,4および5 ロード
			V-50, グラム	水, グラム	水, グラム	VP, グラム	65% 水溶液での DADMAC, グラム	供給 継続時間, 分	V-50, グラム	水, グラム	供給 継続時間, 分		
コポリマー 9	85/15	580.0	0.16	0.77	40.7	258.4	102.4	180	1.63	15.8	240	75	0.81 3.8
コポリマー 10	85/15	580.0	0.81	3.8	40.7	258.4	102.4	180	6.4	62.2	240	75	0.81 3.8

表3:特定のコポリマー合成についての試薬装入物および反応条件

10

【 0 1 5 5 】

これらのコポリマーのモル質量は、実施例 1 に詳述されたプロトコルに従って測定した。

【 0 1 5 6 】

結果は、下記の通りであった。

【 0 1 5 7 】

実施例 対照	VP モル%/DADMAC モル%	Mw (kg/モル)
コポリマー 9	85/15	152
コポリマー 10	85/15	42

20

【 0 1 5 8 】

本発明のこれらのコポリマーを含む食器手洗い用洗剤組成物の泡立ち性能を、実施例 2 に記載された方法に従って評価した。洗剤調合物は、コポリマー 9 または 10 の一つで置き替えられた V P / D A D M A C コポリマーを除けば、実施例 2 に記載されたものと同一であった。

【 0 1 5 9 】

本発明による泡立ち増強ポリマーを含む組成物はすべて、対照よりも有意に良好な泡立ちマイレージを示した。

【 0 1 6 0 】

食器手洗い後のアイテムおよび手における脂っぽい感触をまた、実施例 3 に記載された方法に従って評価した。洗剤調合物は、コポリマー 9 または 10 の一つで置き替えられた V P / D A D M A C コポリマーを除けば、実施例 3 に記載されたものと同一であった。

30

【 0 1 6 1 】

本発明による泡立ち増強ポリマーを含む組成物はすべて、対照と比較して改善された脂っぽい感触（洗浄されたアイテム上でおよび／または手において）を示した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/078840												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F226/10 C11D3/00 C11D3/7 ADD.														
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) C08F C11D														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 396 508 A1 (BASF AG [DE]) 10 March 2004 (2004-03-10) example 6 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 232 519 A2 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG [DE]) 19 August 1987 (1987-08-19) example 2 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">WO 2009/037188 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; ANTHONY OLIVIER [FR]; BZDUCHA WOJCIECH [FR]) 26 March 2009 (2009-03-26) cited in the application page 2, lines 19-26 page 5, lines 30-31 page 6, line 7 page 7, line 11 ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 1 396 508 A1 (BASF AG [DE]) 10 March 2004 (2004-03-10) example 6 -----	1-7	X	EP 0 232 519 A2 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG [DE]) 19 August 1987 (1987-08-19) example 2 -----	1-7	Y	WO 2009/037188 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; ANTHONY OLIVIER [FR]; BZDUCHA WOJCIECH [FR]) 26 March 2009 (2009-03-26) cited in the application page 2, lines 19-26 page 5, lines 30-31 page 6, line 7 page 7, line 11 ----- -/-	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	EP 1 396 508 A1 (BASF AG [DE]) 10 March 2004 (2004-03-10) example 6 -----	1-7												
X	EP 0 232 519 A2 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG [DE]) 19 August 1987 (1987-08-19) example 2 -----	1-7												
Y	WO 2009/037188 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; ANTHONY OLIVIER [FR]; BZDUCHA WOJCIECH [FR]) 26 March 2009 (2009-03-26) cited in the application page 2, lines 19-26 page 5, lines 30-31 page 6, line 7 page 7, line 11 ----- -/-	1-11												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but added 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 26 February 2015	Date of mailing of the international search report 04/03/2015													
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Plehiers, Mark													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/078840

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/023163 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; KARAGIANNI KATERINA [FR]; BZDUCHA WOJCIECH [FR] 4 March 2010 (2010-03-04) page 8, lines 6-15 example 1.1c -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/078840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1396508	A1 10-03-2004	AT 326490 T		15-06-2006
		AU 2003260474 A1		29-03-2004
		CN 1678649 A		05-10-2005
		DE 60305335 T2		28-09-2006
		EP 1396508 A1		10-03-2004
		EP 1546224 A1		29-06-2005
		ES 2263060 T3		01-12-2006
		JP 2005537374 A		08-12-2005
		US 2006116470 A1		01-06-2006
		WO 2004022615 A1		18-03-2004
<hr/>				
EP 0232519	A2 19-08-1987	EP 0232519 A2		19-08-1987
		JP H01118509 A		11-05-1989
		US 4753999 A		28-06-1988
		ZA 8700139 A		26-08-1987
<hr/>				
WO 2009037188	A1 26-03-2009	CN 101801333 A		11-08-2010
		EP 2039338 A1		25-03-2009
		EP 2187861 A1		26-05-2010
		US 2011097294 A1		28-04-2011
		WO 2009037188 A1		26-03-2009
<hr/>				
WO 2010023163	A1 04-03-2010	EP 2340299 A1		06-07-2011
		FR 2935390 A1		05-03-2010
		US 2011195889 A1		11-08-2011
		WO 2010023163 A1		04-03-2010
<hr/>				

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 リーフェ ベアール , シュザン ハンネ
ベルギー国 ベー - 1 8 5 3 ストロンビーク - ブヴェール , テムセラーン 1 0 0 , ピー
アンド ジー サービス カンパニー エヌヴィー

(72)発明者 チエン , モン
中華人民共和国 ベイジン 1 0 1 3 1 2 , シュンイー ディストリクト , ティエンジュウ
コンガン ディベロップメント ゾーン , ピー ゾーン , ユイ アン ロード 35番 , ブ
ロクター アンド ギャンブル テクノロジー(ベイジン) カンパニー リミテッド

(72)発明者 スー , カン
中華人民共和国 ベイジン 1 0 1 3 1 2 , シュンイー ディストリクト , ティエンジュウ
コンган ディベロップメント ゾーン , ピー ゾーン , ユイ アン ロード 35番 , ブ
ロクター アンド ギャンブル テクノロジー(ベイジン) カンパニー リミテッド

(72)発明者 ブレックマン , カール ジスラン
ベルギー国 ベー - 1 8 5 3 ストロンビーク - ブヴェール , テムセラーン 1 0 0 , プロク
ター アンド ギャンブル ブラッセル イノベーション センター

F ターム(参考) 4H003 AB31 AC08 AC14 BA12 DA05 DA17 DB02 EA19 EB04 EB28
ED02 ED28 ED29 FA17
4J100 AN14Q AQ08P BA32Q BB01Q CA04 CA23 DA01 FA03 FA19 JA57