

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4607398号
(P4607398)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 D 1/825 (2006.01)

C 1 1 D 1/825

C 1 1 D 1/72 (2006.01)

C 1 1 D 1/72

C 1 1 D 1/722 (2006.01)

C 1 1 D 1/722

C 1 1 D 1/75 (2006.01)

C 1 1 D 1/75

C 1 1 D 1/82 (2006.01)

C 1 1 D 1/82

請求項の数 3 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-506758 (P2001-506758)
 (86) (22) 出願日 平成12年2月23日 (2000.2.23)
 (65) 公表番号 特表2003-503581 (P2003-503581A)
 (43) 公表日 平成15年1月28日 (2003.1.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/004547
 (87) 国際公開番号 W02001/000760
 (87) 国際公開日 平成13年1月4日 (2001.1.4)
 審査請求日 平成18年9月12日 (2006.9.12)
 (31) 優先権主張番号 09/339,601
 (32) 優先日 平成11年6月24日 (1999.6.24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500320453
 イーコラブ インコーポレイティド
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55102-
 1390, セント ポール, ワバシャ ス
 トリート ノース 370, イーコラブ
 センター
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100087871
 弁理士 福本 積
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合有機または油性汚れ除去のための洗剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合汚れを基体から除去する方法であって、

(a) (i) 約 0.003 ~ 約 35 wt% の 1 種以上の非イオン界面活性剤、

(i i) 約 0.0005 ~ 約 35 wt% の 1 種以上のシリコーン界面活性剤、こ
 で非イオン界面活性剤対シリコーン界面活性剤の質量比は、シリコーン界面活性剤の各部
 当り非イオン界面活性剤が約 0.1 ~ 約 10 質量部であるような比である、および(i i i) 組成物を均一な溶液として維持するに十分な、C₁₋₅置換ベンゼンスル
 ホン酸化合物、ナフタレンスルホン酸化合物、キシレンスルホン酸化合物、トルエンスル
 ホン酸化合物、C₆₋₂₄アルキルジメチルアミンオキシド、アルキル化ジフェニルオキシド
 ジスルホン酸、これらの塩又はこれらの混合物より選ばれる、約 0.001 ~ 約 20 wt%
 の 1 種以上のヒドロトロブ、を含み、ここで非イオン界面活性剤、シリコーン界面活性剤、およびヒドロトロブは、
 水性媒体と接触させて洗剤組成物の水性溶液を生成する場合に、この水性溶液が曇り、
 安定となるような割合に選択され、約 0.1 ~ 10 質量部のヒドロトロブを含む洗剤
 組成物と、基体および複合汚れとを接触させること、および(b) 複合汚れと洗剤組成物の組み合わせから除去された複合汚れを形成すること、
 ここでこの複合汚れは有機相に分散した無機汚れ相を含む、(c) 組成物および除去された汚れを除去すること、
 を含む方法。

【請求項 2】

前記組成物が約 0 . 0 0 1 ~ 約 3 0 wt % のキレート剤をさらに含み、非イオン系として x が 2 より大きい $(EO)_x$ 基を持つ界面活性剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ヒドロトロプが C_{6-24} アルキルジメチルアミノオキシドを含み、キレート剤がカルボキシ置換ポリマー組成物を含む、請求項 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、そのままで用いるかまたは容易に希釈することができ、生地、器、汚れた金属、木材または他の硬質表面を含む種々の基体に塗布できる洗浄性組成物および配合物に関する。組成物は十分に配合された洗浄剤との組合せに適しグリース除去特性および類似の汚れ除去特性を提供する。組成物は、硬質表面からあらゆる有機または油性の汚れ堆積物をほぐし除去するために十分な時間にわたる汚れた表面への塗布に適している。共通の目標の汚れには、油、脂肪、および他の実質的な水不溶性有機媒体などの大きな有機成分を有する有機/無機複合汚れが含まれる。こうした汚れには、多くの場合、有機成分内に懸濁しまたは分散した無機成分を殆どの割合で含み得る。こうした無機材料には、通常の普通の泥汚れまたは潤滑剤、クレイ、顔料、充填剤などの他の無機粒状体を挙げるができる。こうした複合汚れには、また、脂肪材料、シリコン半固形および液体材料、配合潤滑剤、グリース混合物、高圧グリースおよび分散無機固形物を持つ実質的に固形または半液体有機塩基を有する他の液体または半固形機能性材料を挙げるができる。

【0002】

発明の背景

生地または硬質表面などの多孔質表面を含む種々の基体からの、厚くなった液体、半固形または固形の有機汚れの除去は、多年にわたり洗浄剤の配合者一般および水性洗浄性材料に提起されてきた問題である。ごく多岐にわたる洗浄性材料は、硬質表面からのこうした複合有機/無機汚れの除去を試すために用いられてきた。洗浄性組成物には、溶媒/溶質基調により汚れを簡単に除去する溶媒そのものに基づく材料を挙げるができる。こうした溶媒には、低沸点の脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素溶媒、有機芳香族溶媒、などが挙げられる。溶媒ベースの洗浄剤は、大きな割合の溶媒中において有機汚れを溶解することにより、こうした複合有機汚れを簡単に除去する。こうした方法は基体を損傷し得るし、溶媒燃焼性に起因する危険性があり得るし、毒性物質への暴露があり得るし、且つ高価であるかまたは時間消耗的であり得る。こうした汚れに対する水性洗浄剤は、種々の成分の水性配合物を含むことができるか、または高圧蒸気などを含むことができる。多数の水性洗浄剤組成物が開発されてきたが、しかし、多くの水性洗浄剤は、硬質表面上の複合有機/無機汚れの重い堆積物に直面する場合、簡単には実質的な洗浄能力を持ち得ない。高温蒸気洗浄剤の使用も、蒸気との接触により身体への傷害をもたらすというリスクを持っている。

【0003】

さらに、基体のタイプも汚れ除去性に影響を及ぼす。自動車、機械、食品加工、壁の下塗りおよび他の作業において用いられる制服に共通な生地下地は、大量の、疎水性かまたは油性、厚いかまたは半固形の有機汚れを身につけるか、または集積することができる。こうした汚れを、制服、仕事場での布切れ、タオルおよびこうした作業において役立つ他の生地に共通な多孔質の織布および不織布から除去することは困難である。こうした織布または不織布からこうした複合有機または油性汚れを洗浄することは、多年にわたる洗浄方法に対する挑戦目標であって来た。

【0004】

洗浄形態における種々の機能性材料の水性配合物を含むある種の組成物が、先行技術において開示されている。ツビーフ (Dubief) の米国特許第 5, 690, 920 号には、高度な発泡性の身なり手入れ用洗浄剤材料を得るために、シリコンゴム、シリコン

10

20

30

40

50

樹脂および有機変性シリコン、アルキルポリグリコシドおよび他の材料から選択される不溶性シリコンを含む髪および皮膚に関するパーソナルユース用の洗浄性組成物が開示されている。ビュークエイ (Beauquey) らの米国特許第 5,308,551 号にはツビーフに示されるものに類似の組成物が教示されているが、しかし $C_2 \sim C_4$ 多価アルコールのミリスチン酸塩、アルカノールアミド/アルキルエーテル、なども包含されている。レンチ (Lentsch) らの米国特許第 5,603,776 号には、非イオン界面活性剤、弗素化炭化水素界面活性剤およびポリアルキレンオキシド変性ポリジメチルシロキサンを用いるプラスチック製品洗浄性組成物が教示されている。最後に、ベステラガー (Vesteraager) の GB 第 2200365 号には、極めて大きなスペクトルを示す開示された組成物のほとんどいずれからでも製造することができる大きくは洗濯用の洗剤組成物が開示されている。

10

【0005】

これらの特許には、すべての洗浄環境において有効に洗浄しない界面活性剤および他の機能性材料を含有する配合物が示されている。最小の機械作業、攪拌または他のエネルギー入力により、複合有機/無機汚れの重質堆積物を硬質表面から適切に除去できる配合開発に対する実質的な必要性が残ったままである。好ましい様式において、洗浄性組成物は直接重質汚れ堆積物に塗布されて、軟化を可能とし、汚れ除去を促進する。一旦組成物において汚れ除去可能性を強化することが可能となれば、洗浄剤および除去された汚れはすすぎ洗い段階により容易に除去することができる。

20

【0006】

本発明の簡単な考察

本発明の組成物および方法は、複合有機または油性汚れを種々の基体から独特に除去することができる。本発明の組成物はそのままで(すなわち、水性希釈剤などの希釈剤なしで)用いることができるか、または水あるいは他の液体媒体により希釈して脱脂性水性溶液を形成することができる。さらに、本発明の脱脂性組成物は、基体洗浄用の他の配合洗浄性組成物と共に添加剤として用いることができる。本発明の第1態様において、本発明は、非イオン界面活性剤、非イオンシリコン界面活性剤およびヒドロトロップ、好ましくは希釈剤なしでそのまま用いて一般的な硬質金属または他の硬質表面から複合性の油または油性の有機汚れを除去するアミンオキシドを含む組成物および方法を包含した。こうした硬質表面には、大きな割合の油または油性潤滑剤などの複合有機汚れと接触することになるあらゆる機械的表面が挙げられる。こうした表面には、自動車、バス、トラック、列車、飛行機、船舶、ヘリコプター、などの車両の表面が挙げられる。他の表面には、線路または他の平行軌道輸送機関、オートリフト、機械的コンベヤーベルト、製造生産ライン、航空母艦表面(金属、木材またはポリマー複合材)またはリフトなどの軍事機械設備、タンク、装甲人員運搬車、フンビー(humvee)車、軍隊輸送機関、装甲車両輸送機関、および産業界の他の重質有機または油性汚れに対する用途用などの表面がある。この態様における使用のための共通的な硬質基体には、一般に、好ましくはいかなる実質的な水性希釈剤なしの100%強度での本発明の組成物の直接塗布により除去できる固形または半固形の、有機または油性の汚れの実質的な量を集積する金属、複合材、プラスチックまたは木材の表面が含まれる。

30

40

【0007】

本発明の第2態様には、有機または油性汚れ除去用の水性溶液中に用いられる十分に配合された製品中の添加剤として本発明の組成物を用いることが含まれる。こうした用途において、本発明の組成物は、水性溶液中において汚れを粒状基体から除去するように設計される種々の成分と組合せられる。こうした基体には、高濃度の有機油または油性汚れを有する洗濯用下地が挙げられる。配合された水性洗浄剤と共に用いられる別の基体には共通の硬質表面が挙げられる。こうした硬質表面は、食品表面応用、家庭、事務所、病院および食品汚れまたは他の油性汚れが硬質表面上に集積し得る他の個所において存在し得る。こうした表面は、本発明の組成物を脱脂性または有機汚れ除去性成分としても含むことができる配合された硬質表面洗浄剤を用いて洗浄することができる。本発明のこれら組成物

50

の驚くべき性質は、材料の汚れ除去能力が実質的に除去されないか、または減少しないということにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の洗浄性組成物は、非イオン界面活性剤対非イオンシリコーン界面活性剤の質量比がシリコーン界面活性剤の各 1 質量部当り約 1 ~ 約 1 0 質量部、好ましくは 3 ~ 7 部の非イオン界面活性剤またはそれらの混合物であるような、非イオン界面活性剤（好ましくはシリコーン部分、ブロック（E O）（P O）コポリマー、アルコキシレートが（E O）または（P O）部分であるアルコールアルコキシレートまたはアルキルフェノールアルコキシレートのない）、および非イオンシリコーン界面活性剤を含む混合界面活性剤組成物の約 0 . 1 ~ 約 1 0 質量部；およびキレート剤ならびに界面活性剤混合物を均一な単一相水性組成物に維持するために約 1 0 ~ 0 . 1 質量部の有効ヒドロトロップ、好ましくはアルキルジ - メチルアミノオキシドを含む。質量は洗浄剤組成物の百万部に対する。本発明の濃厚組成物への別の観点から、組成物は約 1 ~ 約 1 5 wt % の非イオンシリコーン界面活性剤、約 5 ~ 約 7 5 wt % の非イオン界面活性剤および約 2 ~ 7 5 wt % のヒドロトロップ可溶化剤、好ましくはアミノオキシド材料を含むことができる。これらの組成物において、非イオン界面活性剤および非イオンシリコーン界面活性剤間の比率は、非イオンシリコーン界面活性剤の各 1 質量部当り約 3 ~ 7 質量部の非イオン界面活性剤があるようなものである。組成物中材料のこのバランスは強化洗浄性特性を提供する。

10

【 0 0 0 9 】

希釈水性配合組成物において用いられる場合、水性溶液は、非イオン系対シリコーン界面活性剤の比率を上述のように維持しながら、約 0 . 0 0 5 ~ 3 5 wt % または約 0 . 1 ~ 約 1 0 wt % のシリコーン界面活性剤、約 0 . 0 0 0 3 ~ 3 5 wt % または約 0 . 3 ~ 3 0 wt % の非イオン界面活性剤、および約 0 . 0 0 1 ~ 2 0 wt % または 0 . 2 ~ 約 3 0 wt % のヒドロトロップ可溶化剤を含有することができる。

20

【 0 0 1 0 】

我々は、驚くことに、この独特な材料の組合せが先行技術の組成物に比べた場合、複合有機および無機汚れの重質汚れ堆積物を除去することにおいて極めて有効であることを見出してきた。我々は、さらに驚くことに、この希釈水性洗浄性組成物が洗浄性成分のより高い濃度を有する類似の配合物よりも汚れ除去においてさらに活性があることを見出してきた。本発明は、洗浄剤濃厚物が水により希釈されて希釈活性水性洗浄剤組成物を形成することができる段階を含む、硬質表面から複合有機汚れを洗浄する方法においても権利が一部ある。洗浄剤濃厚物は水性基剤中に、（a）約 0 . 0 0 3 ~ 3 5 wt % または約 0 . 1 ~ 2 5 wt % のキレート剤または金属イオン封鎖剤、（b）約 0 . 0 0 3 ~ 3 5 wt % または約 0 . 3 ~ 3 0 wt % の非イオン界面活性剤、（c）約 0 . 0 0 0 5 ~ 3 5 wt % または約 0 . 0 1 ~ 1 0 wt % の非イオンシリコーン界面活性剤、および（d）約 0 . 0 0 1 ~ 2 0 wt % または約 0 . 2 ~ 3 0 wt % の好ましくはアミノオキシドを含有するヒドロトロップまたは界面活性剤可溶化剤組成物を含むことができる。パーセントは洗浄剤組成物に対してである。この洗浄剤濃厚物はそのまま用いることができるか、または上述のように希釈活性水性洗浄剤を得るために十分な割合で使用水により希釈することができる。本発明の関連において、用語「そのまま」は、水性媒体などの希釈剤が実質的にないことを示す。得られる希釈洗浄剤は汚れ除去のために汚れた基体に塗布される。この塗布の目的のために、用語「複合有機 / 無機汚れ」は、大きな割合の有機液体、半固形または固形材料を含む汚れを指す。こうした材料には天然の脂肪および油、石油系脂肪および油、ワックス、などを挙げることができる。汚れには通常の塵などの無機成分または埃などの環境粒状体を挙げることができるか、または潤滑剤、グリースまたは油などの複合材料の配合から誘導される固形物を挙げることができる。こうした固形物には、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、モリブデン化合物、アンチモン化合物、および極圧または高圧グリース配合物に共通な他の無機物を挙げることができる。共通の汚れには、配合された自動車のおよび高圧または極圧のグリース、脂肪汚れ、潤滑油、インキ、被膜、などが挙げられる。使用水は地方の水公益企業から利用できる水である。

30

40

50

【 0 0 1 1 】

本特許出願の目的のために、洗浄性組成物は、汚れ除去に必要とされる場合および耐腐蝕性表面上に用いられる場合に、キレート剤、非イオン系／非イオンシリコーン界面活性剤混合物およびヒドロトロップ（好ましくはアミノオキシドを含有する）を含むことができる。キレート剤はキレート剤のナトリウムまたはカリウム塩の形態において用いることができる。同様に、ヒドロトロップはヒドロトロップのナトリウムまたはカリウム塩またはそれらの混合物として配合することができる。本クレームは、成分の金属イオンおよび汚れの金属イオンが中で本発明の組成物の他成分と相互作用でき、配合後組成物内で転移しキレート剤、界面活性剤組成物またはヒドロトロップの一部となることができる組成物を対象に含めるように意図され実際にそうである。一つの組成物から他へのいかなるカチオンの再結合も組成物の根底にある化学的性質を変えることはない。こうした転移または再結合の一つの例は、系のpHが酸により変更される際の、キレート剤に結合されるナトリウムの変化である。

10

【 0 0 1 2 】

本発明の詳細な説明

本発明の濃厚物および希釈水性洗浄性組成物は、単一相非分離性水性溶液または懸濁液を維持するために、非イオン界面活性剤およびシリコーン界面活性剤およびヒドロトロップまたは可溶化剤を含む混合界面活性剤の有効濃度を含む。本質的な成分は以下の通りである。

【 0 0 1 3 】

20

【表 1】

濃厚物組成

ケミカル	有用な パーセント範囲 重量%	好ましい パーセント範囲 重量%	最も好ましい パーセント範囲 重量%
キレート剤	0～30	0.5～15	0.5～15
シリコーン 界面活性剤	0.1～35	0.1～10	1～7
非イオン 界面活性剤	0.5～35	1～20	1～15
ヒドロトロ ープ	0.1～20	0.5～15	0.5～10

【 0 0 1 4 】

【 表 2 】

10

20

30

希釈水性組成物（そのものとして、または配合物添加剤として）

ケミカル	有用な範囲 (ppm)	好ましい範囲 (ppm)	最も好ましい 範囲 (ppm)
キレート剤	0~150,000	600~20,000	1200~10,000
界面活性剤混合物	30~175,000	3000~100,000	6000~50,000
ヒドロトロープ	10~100,000	1000~60,000	2000~20,000
水性希釈剤	バランス	バランス	バランス

10

20

30

【0015】

上記表は、本発明の有機汚れまたはグリース除去剤として用いることができる有用な且つ好ましい組成物を示す。上述の界面活性剤配合物は、上に開示した比率での非イオン系およびシリコン非イオン界面活性剤の組合せを意味する。さらに、キレート剤は有用であるが、必要ではない。キレート剤はキレート化および汚れ除去性能を提供するが、しかし、多くの場合いくつかの表面に対する腐食または他の化学的害を引き起こし得る。

40

【0016】

【表3】

好ましい濃厚物組成

ケミカル	有用なパーセント 範囲 重量%	好ましいパーセント 範囲 重量%
キレート剤	0.1～30	0.5～15
界面活性剤混合物	0.5～70	1～30
アミノオキシド ヒドロトロープ	0.1～20	0.5～15
任意の酸	pH9 まで	pH10 まで

10

【 0 0 1 7 】

【 表 4 】

好ましい希釈水性組成物

ケミカル	有用な範囲 (ppm)	好ましい範囲 (ppm)
キレート剤	6～70,000	600～20,000
界面活性剤混合物	30～350,000	3000～100,000
アミノオキシド ヒドロトロープ	7～80,000	700～25,000
任意の酸	pH9 まで	pH10 まで
水	バランス	バランス

20

30

【 0 0 1 8 】

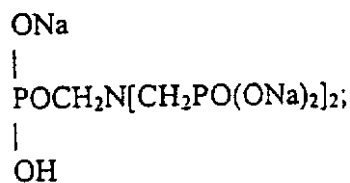
本発明の活性洗浄性組成物は、金属化合物汚れを除去し使用水中の硬度成分の有害な影響を減少させる助けになる多価金属錯化剤、金属イオン封鎖剤またはキレート剤を含むことができる。一般に、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガン、モリブデンなど多価金属カチオンまたは化合物、カチオンまたは化合物、またはそれらの混合物は、使用水および複合汚れ中に存在し得る。こうした化合物またはカチオンは頑固な汚れを含み得るか、または洗浄工程の間の、洗浄組成物またはすすぎ洗い組成物のいずれかの作用を妨害し得る。キレート剤は錯体を有効に形成し、こうした化合物またはカチオンを汚れた表面から除去することができると共に、本発明の非イオン界面活性剤を含む活性成分との不適切な相互作用を減少または排除することができる。有機および無機両方のキレート剤は普通であり、用いることができる。無機キレート剤には、トリポリリン酸ナトリウムおよび他的高級直鎖および環式ポリリン酸塩化学種などの化合物が挙げられる。有機キレート剤には高分子および小分子キレート剤の両方が含まれる。有機小分子キレート剤は、一般に有機カルボン酸塩化合物または有機リン酸塩キレート剤である。高分子キレート剤は、通常ポリアクリル酸化合物などのポリアニオン組成物を含む。小分子有機キレート剤には、N - ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)、エチレンジアミン四プロピオン酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸 (TTHA)、およびそれらそれぞれのアルカリ金属、アンモニウムおよび置換アンモニウム塩が挙げられる。アミノホスホン酸

40

50

塩は本発明の組成物におけるキレート剤としての使用にも適し、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸塩、ニトリロトリメチレンホスホン酸塩、ジエチレントリアミン - (ペンタメチレンホスホン酸塩) を含む。これらのアミノホスホン酸塩は通常 8 個の炭素原子数未満のアルキルまたはアルケニル基を含有する。他の適する金属イオン封鎖剤には、末端使用条件下で洗浄溶液を調整するために用いられる水溶性ポリカルボン酸塩ポリマーが挙げられる。こうしたホモポリマーおよびコポリマーのキレート剤にはカルボン酸側基 (- C O₂ H) を持つ高分子組成物が含まれ、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸 - メタクリル酸コポリマー、アクリル - マレイン酸コポリマー、加水分解化ポリアクリルアミド、加水分解化メタクリルアミド、加水分解化アクリルアミド - メタクリルアミドコポリマー、加水分解化ポリアクリロニトリル、加水分解化ポリメタクリロニトリル、加水分解化アクリロニトリルメタクリロニトリルコポリマー、またはそれらの混合物が挙げられる。これらポリマーまたはコポリマーの水溶性塩または部分塩、例えばそれらそれぞれのアルカリ金属 (例えば、ナトリウムまたはカリウム) またはアンモニウム塩なども用いることができる。ポリマーの質量平均分子量は約 4 0 0 0 ~ 約 1 2 , 0 0 0 である。好ましいポリマーには、4 0 0 0 ~ 8 0 0 0 の範囲内の平均分子量を有するポリアクリル酸、ポリアクリル酸の部分ナトリウム塩またはポリアクリル酸ナトリウムが含まれる。また、金属イオン封鎖剤として有用なものには、アルカリ金属燐酸塩、縮合および環式燐酸塩、ホスホン酸およびホスホン酸塩がある。有用な燐酸塩には、アルカリ金属ピロ燐酸塩、種々の粒子サイズで利用可能なトリポリ燐酸ナトリウム (S T P P) のようなアルカリ金属ポリ燐酸塩が挙げられる。こうした有用なホスホン酸には、カルボキシ、ヒドロキシ、およびチオなどの他の官能基をも含有し得るモノ、ジ、トリおよびテトラ - ホスホン酸が挙げられる。これらの中には、一般式主題 $R_1 N [C H_2 P O_3 H_2]_2$ または $R_2 C (P O_3 H_2)_2 O H$ を有するホスホン酸がある。式中、 R_1 は - [(低級 $C_1 \sim 6$) アルキレン] - N - [$C H_2 P O_3 H_2$]₂ または第 3 - ($C H_2 P O_3 H_2$) 部分であり得て、 R_2 は低級 ($C_1 \sim C_6$) アルキルからなる群から選択される。ホスホン酸は、約 2 ~ 4 のカルボン酸部分および約 1 ~ 3 のホスホン酸基を有するものなどの低分子量ホスホノポリカルボン酸をも含むことが可能である。こうした酸には、1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸 $C H_3 C (O H) [P O (O H)_2]_2$ 、アミノトリ (メチレンホスホン酸) $N [C H_2 P O (O H)_2]_3$ 、アミノトリ (メチレンホスホン塩塩)、ナトリウム塩、

【化 1】



2 - ヒドロキシエチルイミノビス (メチレンホスホン酸) $H O C H_2 C H_2 N [C H_2 P O (O H)_2]_2$ 、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) $(H O)_2 P O C H_2 N [C H_2 C H_2 N [C H_2 P O (O H)_2]_2]_2$ 、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸塩)、ナトリウム塩 $C_9 H_{(28-x)} N_3 N a_x O_{15} P_5$ ($x = 7$)、ヘキサメチレンジアミン (テトラメチレンホスホン酸塩)、カリウム塩 $C_{10} H_{(28-x)} N_2 K_x O_{12} P_4$ ($x = 6$)、ビス (ヘキサメチレン) トリアミン (ペンタメチレンホスホン酸) $(H O)_2 P O C H_2 N [(C H_2)_6 N [C H_2 P O (O H)_2]_2]_2$ 、および燐酸 $H_3 P O_3$ が挙げられる。好ましいホスホン酸は、任意にジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) と組合せたアミノトリメチレンホスホン酸またはその塩である。

【0019】

これらの好ましいキレート剤は強力なキレート化特性を特徴とする。強力なキレート化特性は安定度定数 (K_f) を用いて定量化される。錯化反応 $M^{+} + L^{-} \rightleftharpoons M-L$ において、定数 K_f は相対的なキレート化強度の尺度を提供し、そこにおいて $K_f = [M-L] / [M^{+}][L^{-}]$ であり K_f は平均よりも強くあるように選択される。

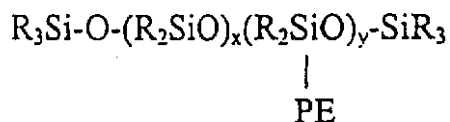
【0020】

本発明の非イオン混合界面活性剤は非イオン界面活性剤およびシリコーン界面活性剤を含むことができる。シリコーン界面活性剤は変性ジアルキル、好ましくはジメチルポリシロキサンを含む。ポリシロキサン疎水基は、1以上の親水性ポリアルキレンオキシド側基(単数)または複数基により変性される。こうした界面活性剤は低表面張力、高湿潤性、高展着性、坑発泡性および優れた汚れ除去性能を提供する。本発明のシリコーン界面活性剤は、ポリエーテル、一般にポリアルキレンオキシド基がヒドロシリル化反応を通してグラフトされるポリジアルキルシロキサン、好ましくはポリジメチルシロキサンを含む。本方法は、ポリアルキレンオキシド基が一連の加水分解的に安定な Si-C 結合を通してシロキサン主鎖に沿って結合されるアルキルペンダント (AP 型) コポリマーをもたらす。

【0021】

これらの非イオン置換ポリジアルキルシロキサン生成物は以下の一般式を有する。

【化2】

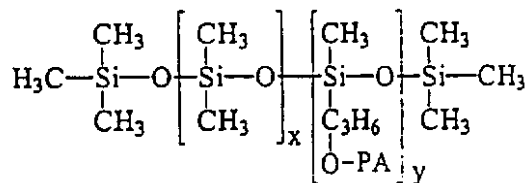


式中、PE は非イオン性基、好ましくは、EO は酸化エチレンを PO は酸化プロピレンを示す $-CH_2-(CH_2)_p-O-(EO)_m(PO)_n-Z$ を表し、 x は約 0 ~ 約 100 の範囲にある数字を表し、 y は約 1 ~ 約 100 の範囲にある数字を表し、 m 、 n および p は約 0 ~ 約 50、 $m+n \geq 1$ の範囲にある数字を表し、 Z は水素または各 R が独立に低級 (C_{1-6}) 直鎖または分岐鎖アルキルを示す R を表す。こうした界面活性剤は約 500 ~ 2500 の分子量 (M_n) を有する。

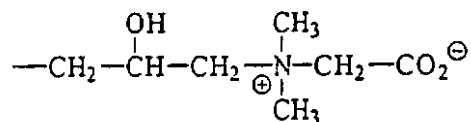
【0022】

他のシリコーン非イオン界面活性剤は以下の式を有する。

【化3】



PA = $-(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR$ または



式中、 x は約 0 ~ 約 100 の範囲にある数字を表し、 y は約 1 ~ 約 100 の範囲にある数

字を表し、a および b は独立に約 0 ~ 約 60、 $a + b \leq 1$ の範囲にある数字を表し、各 R は独立に水素または低級直鎖または分岐鎖 (C_{1-6}) アルキルである。

【0023】

非イオンシリコン界面活性剤の第2クラスは、Si-O-結合が中性またはわずかにアルカリ条件下で加水分解に対する限定された耐性を提供するが、しかし酸性環境においては直ぐに分解してしまうので、より好ましくないアルコキシ末端閉鎖 (AEB型) である。

【0024】

好ましい界面活性剤は、登録商標名 SILWET、登録商標名 TEGOPREN または登録商標名 ABIL-B で市販されている。一つの好ましい界面活性剤、SILWET (登録商標) L77 は以下の式を有する。

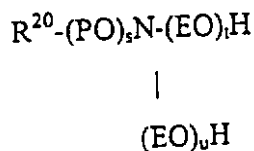
$(CH_3)_3Si-O(CH_3)Si(R^1)O-Si(CH_3)_3$
式中 $R^1 = -CH_2CH_2CH_2-O-[CH_2CH_2O]_zCH_3$ 、式中 z は 4 ~ 16、好ましくは 4 ~ 12、最も好ましくは 7 ~ 9 である。

他の好ましい界面活性剤には TEGOPREN 5840 (登録商標) および ABIL-B-8852 (登録商標) が挙げられる。

【0025】

非イオン界面活性剤の特に有用なクラスには、アルコキシシル化アミンまたは最も特別にはアルコールアルコキシシル化 / アミノ化 / アルコキシシル化界面活性剤として定義されるクラスが挙げられる。

【化4】



式中、 R^{20} は 8 ~ 20、好ましくは 12 ~ 14 個の炭素原子数のアルキル、アルケニルまたは他の脂肪族基、またはアルキル-アリール基であり、EO はオキシエチレンであり、PO はオキシプロピレンであり、s は 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 5 であり、t は 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 5 であり、および u は 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 5 である。これら化合物の範囲上にある他の変異体は以下の代替式によって表される。

$R^{20}-(PO)_v-N[(EO)_wH][(EO)_zH]$

式中、 R^{20} は上に定義された通りであり、v は 1 ~ 20 (例えば、1、2、3 または 4 [好ましくは 2]) であり、および w ならびに z は独立に 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 5 である。

【0026】

これらの化合物は、商業的に非イオン界面活性剤としてハンツマンケミカルズ (Huntsman Chemicals) から市販されている製品ラインにより表される。このクラスの好ましい化学品には、Surfonic (商標) PEA25 アミンアルコキシレートが挙げられる。

【0027】

シリコン界面活性剤と共に用いられる有用な非イオン界面活性剤の例には、グラフト部分ホモポリマーまたはブロックまたはヘテロ性コポリマー中の酸化エチレン、酸化プロピレンから作成されるポリエーテル化合物がある。こうしたポリエーテル化合物は、ポリアルキレンオキシドポリマー、ポリオキシアルキレンポリマー、またはポリアルキレングリコールポリマーとして知られる。こうした非イオン界面活性剤は約 500 ~ 約 15,000 の範囲にある分子量を有する。ある種のタイプのポリオキシプロピレン-ポリオキシエ

10

20

30

40

50

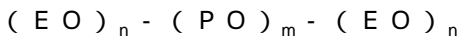
チレングリコールポリマー非イオン界面活性剤は、特に有用であることが見出されてきた。少なくとも1ブロックのポリオキシプロピレンを含み、ポリオキシプロピレンブロックに結合された少なくとも一つ他ブロックのポリオキシエチレンを有する界面活性剤は用いることができる。ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンの追加ブロックは分子の形態を取って存在することができる。約500～約15,000の範囲の平均分子量を有するこれらの材料は、通常ビーエーエスエフ(BASF Corporation)により製造されているPLURONIC(登録商標)として市販されていると共に、それら化学品の供給業者による種々の他の登録商標名で市販されている。加えて、PLURONIC(登録商標)R(逆PLURONIC構造)は本発明の組成物中においても有用である。さらに、アルコールおよびアルキルフェノールと共に用いられる酸化アルキレン基、脂肪酸または他のこうした基は有用であり得る。一つの特に有用な界面活性剤はキャップドポリアルコキシル化 C_{6-24} 直鎖アルコールを含むことができる。界面活性剤はポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレン単位により製造することができ、且つエーテル末端基を形成する通常の作用物質によりキャップ化することができる。この界面活性剤の一つの特に有用な化学種は、 $(PO)_x$ 化合物またはベンジルエーテル化合物ポリエトキシル化 C_{12-14} 直鎖アルコールである。米国特許第3,444,247号を参照すること。特に有用なポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマーは、中心ブロックにポリオキシプロピレン単位および中心ブロックの各側面にポリオキシエチレン単位のブロックを含むものである。

10

【0028】

20

これらのコポリマーは以下に示す式を有する。



式中 m は2～54の整数であり、 n は7～128の整数である。追加の有用なブロックコポリマーは、中心ブロックにポリオキシエチレン単位および中心ブロックの各側面にポリオキシプロピレン単位のブロックを有するブロックポリマーである。コポリマーは以下に示す式を有する。



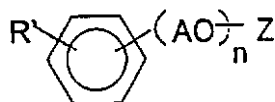
式中 m は14～164の整数であり、 n は9～22の整数である。

【0029】

本発明の組成物における使用に重要な一つの非イオン界面活性剤には、以下の式のアルキルフェノールアルコキシレートが挙げられる。

30

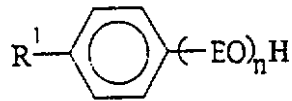
【化5】



40

式中、 R' は C_{2-24} 脂肪族基を含み、 AO は酸化エチレン基、酸化プロピレン基、ヘテロ性混合 $EOPO$ 基またはブロック $EO-PO$ 、 $PO-EO$ 、 $EOPOEO$ または $POEOPO$ 基を表し、 Z は H または (AO) 、ベンジルまたは他のキャップを表す。好ましい非イオン界面活性剤は以下の式のアルキルフェノールエトキシレートを含む。

【化6】



式中、 R^1 は C_{6-18} 脂肪族基、好ましくは C_{6-12} 脂肪族基を含み、 n は約2～約24の整数である。こうした界面活性剤の主要な例には、エトキシレート基中に2.5～14.5モルのEOを有するノニルフェノールエトキシレートがある。エトキシレート基は、 x が2.5～12.5の場合の $(\text{PO})_x$ 基またはベンジル部分によりキャップ化することができる。

【0030】

ヒドロトロブ剤は、多くの場合、そのままかまたは水性組成物の単一相を維持するために、配合物中において用いられる。こうした作用物質も本発明において用いることが可能である。ヒドロトロブ性は、物質が中で不溶性となる傾向がある液相中における物質の溶解性または混和性を改善するための材料の能力に関する特性である。ヒドロトロブ性を提供する物質はヒドロトロブと呼ばれ、可溶化しようとする材料よりも比較的に低い濃度で用いられる。ヒドロトロブは、配合物を変性して不溶性物質の溶解度を増大するか、または不溶性物質の安定な懸濁液をもたらすミセルまたは混合ミセル構造を生成する。ヒドロトロブ機構は、完全には理解されていない。明らかに、主要溶媒この場合は水と不溶性物質の間の水素結合はヒドロトロブにより改善されるか、それともヒドロトロブは材料を懸濁液/溶液中に維持するために不溶性組成物の周りにミセル構造を生成する。本発明において、ヒドロトロブは、製造の間および使用場所での分散の場合両方で、配合成分を均一な溶液に維持することにおいて最も有用である。本発明の非イオン混合界面活性剤は、単独かまたは特にキレート剤と組合せた場合、水性溶液とは部分的に不相溶になる傾向があり、溶液貯蔵時に相変化または相分離を起こし得る。ヒドロトロブ可溶化剤は単一相溶液を維持し、成分を水性または非水性の形態にある組成物を通して均一に分配させる。

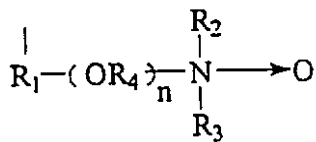
【0031】

好ましいヒドロトロブ可溶化剤は約0.1～30wt%で用いられ、例えば、小分子アニオン界面活性剤および半極性非イオン界面活性剤を含む。ヒドロトロブ可溶化剤の最も好ましい範囲は約1～20wt%である。ヒドロトロブ材料が化学分子型の広いスペクトルのヒドロトロブ特性を示すことは比較的良好に知られている。ヒドロトロブには、一般にエーテル化合物、アルコール化合物、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および他の材料が含まれる。本発明における使用における一つの重要なヒドロトロブ可溶化剤はアミノオキシド材料を含む。小分子アニオン界面活性剤には、 C_{1-5} 置換ベンゼンスルホン酸またはナフタレンスルホン酸などの芳香族スルホン酸またはスルホン化ヒドロトロブが挙げられる。こうしたヒドロトロブの例には、キシレンスルホン酸またはナフタレンスルホン酸またはそれらの塩が挙げられる。

【0032】

非イオン表面活性剤の半極性型には、以下の一般式に対応する第3アミノオキシドなどのアミノオキシドヒドロトロブが挙げられる。

【化7】



式中、 n は 0 ~ 25 であり矢印は半極性結合の従来の表現であり、 R_1 、 R_2 、および R_3 は脂肪族、芳香族、ヘテロ環式、脂環式、またはそれらの組合せであり得る。一般に、洗剤対象のアミノキシドのために、 R_1 は約 8 ~ 約 24 の炭素原子数の分岐鎖または直鎖、脂肪族またはアルキル基であり、 R_2 および R_3 は 1 ~ 3 炭素原子数のアルキルまたはヒドロキシアルキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、 R_4 は 2 ~ 3 の炭素原子数を含有するアルキレンまたはヒドロキシアルキレン基であり、 n は 0 ~ 20 の範囲にある。有用な水溶性アミノキシドヒドロトローブはアルキルジ - (低級アルキル) アミノキシドから選択され、これらの特定例には、 C_{10-14} イソアルキルジメチルアミノキシド (イソドデシル) ジメチルアミノキシド - バーロックス (Barlox) 12 i、 n - デシルジメチルアミノキシド、ドデシルジメチルアミノキシド、トリデシルジメチルアミノキシド、テトラデシルジメチルアミノキシド、ペンタデシルジメチルアミノキシド、ヘキサデシルジメチルアミノキシド、ヘプタデシルジメチルアミノキシド、オクタデシルジメチルアミノキシド、ドデシルジブピルアミノキシド、テトラデシルジブピルアミノキシド、ヘキサデシルジブピルアミノキシド、テトラデシルジブチルアミノキシド、オクタデシルジブチルアミノキシド、ビス (2 - ヒドロキシエチル) ドデシルアミノキシド、ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - ドデコキシ - 1 - ヒドロキシブピルアミノキシド、ジメチル - (2 - ヒドロキシドデシル) アミノキシド、および 3, 6, 9 - トリオクタデシルジメチルアミノキシドが挙げられる。上記の中で最も好ましいものはイソドデシルジメチルアミノキシド (バーロックス 12 i) である。他のヒドロトローブまたはカップリング剤は、一般に、物理的な単一相の完全性および貯蔵の安定性を維持するために本発明の組成物中において用いることが可能である。この目的に対して、一官能価および多官能価アルコールなどの配合技術の当業者に知られるあらゆる数の成分を用いることが可能である。これらは、好ましくは約 1 ~ 約 6 の炭素原子数および 1 ~ 約 6 のヒドロキシ基を含有する。例には、エタノール、イソプロパノール、 n - プロパノール、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、マニトールおよびグルコースが挙げられる。また有用なものには、高級グリコール、ポリグリコール、ポリオキシド、グリコールエーテルおよびプロピレングリコールエーテルが挙げられる。追加の有用なヒドロトローブには、アルキル化ジフェニルオキシドスルホン酸塩、トルエン、キシレン、キュメンおよびフェノールまたはフェノールエーテルスルホン酸塩またはアルコキシ化ジフェニルオキシドジスルホン酸塩 (ダウファックス (Dowfax) 材料) ; アルキルおよびジアルキルナフタレンスルホン酸塩およびアルコキシ化誘導体が挙げられる。

【0033】

酸性またはアルカリ性作用物質は本発明の洗浄剤用に適切な pH を維持するために用いられる。注意深い pH 管理により洗浄性を強化することができる。本発明の洗浄剤を製造するために用いられる酸性成分または酸性物質は、pH を下方に調整するために本発明の水性系の中に溶解することができる酸を含む。好ましくは、通常市販されている弱無機および有機酸が本発明において用いることができる。有用な弱無機酸には、燐酸およびスルファミン酸が挙げられる。有用な弱有機酸には、酢酸、ヒドロキシ酢酸、クエン酸、および酒石酸などが挙げられる。有用と見出された酸性物質には、クエン酸、乳酸、酢酸、グリコール酸、アジピン酸、酒石酸、コハク酸、プロピオン酸、マレイン酸、アルカンスルホ

10

20

30

40

50

ン酸、シクロアルカンスルホン酸、および燐酸などまたはそれらの混合物が挙げられる。pH調整のために用いることができるアルカリ性材料には、弱および強両方のアルカリ性材料が含まれる。こうした材料には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強塩基、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどの有機塩基、アルカリ金属シリケート、アルカリ金属塩一般が挙げられる。

【0034】

一般に、組成物のpHは、主として配合選択に応じて低くは約pH2.0から最高約13.0まで変動し得る。従って、酸またはアルカリ剤または系がそれに応じて選択される。末端用途に応じて、本発明の組成物のpHは広範に変動し得る。洗濯用または硬質表面の洗浄に用いられる水性系において、pHはいくらかアルカリ性であり得ると共に、7.5以上の範囲であり得る。他末端用途において、酸pHは、 Ca^{2+} および Mg^{2+} などの多価荷電力チオンと結合する石鹸スカムまたは他の汚れの除去性が存在する場合に用いることができる。多くの用途において、いくらか中性よりの範囲にあるpHがさらに望ましい。これらの用途は、アルミニウム、マグネシウムなどの金属表面などの腐蝕し易い金属表面の洗浄用である。この用途のために、比較的中性のpHが望ましい。従って、このタイプの用途のために、pHは約4より大きく約10より少ない範囲であり得る。本発明の組成物の好ましいpH範囲は、一般に7~13.5、最も好ましくは約10~13である。非イオン界面活性剤、非イオンシリコン界面活性剤およびヒドロトロブを含む本発明の組成物は、有機、油または油性の汚れ除去用に硬質表面と直接接触させることができる。基体に応じて、こうした組成物には、追加的に非イオン界面活性剤および非イオンシリコン界面活性剤、ヒドロトロブ可溶化剤およびキレート剤を含む最終配合物を有するキレート剤を挙げることができる。これらの組成物はプラスチック、木材、被覆木材、ステンレス鋼、複合材、生地、セメント、および他などの実質的に非腐食性の表面上に用いることができる。

【0035】

本発明のグリース除去性有機汚れ洗浄性組成物は、配合された洗浄性材料に対するグリース除去添加剤として用いることができる。こうした洗浄性材料は産業界においては普通であり、硬質表面洗浄剤、洗濯用洗剤、家庭および機関用途における使用のための汎用洗浄剤、床洗浄剤、ガラス洗浄剤、などが挙げられる。本発明の組成物は、本発明の組成物の約0.1~約20wt%を従来の洗浄剤配合物に添加することにより添加剤として用いられる。我々は、驚くことに、本発明の材料が、単独に水性溶液中に、またはガラス洗浄剤、硬質表面の洗浄剤、汎用洗浄剤、または洗濯用洗剤などの配合物中に強力に希釈される場合にさえ、濃厚物材料と殆ど同じに効果的であるという例外的なグリース除去性能を発揮できることを見出してきた。本発明の材料が添加剤として用いることができ、なお実質的なグリース除去特性を保持できるというこの発見は、相当な驚異である。我々は、また、水性溶液中のこれらの材料が、本発明の成分の割合が水性組成物中に分散されるか、または混合される場合に、曇った、不透明な、または半不透明な外観を保つ時に最も効果的である傾向にあることに気付いてきた。我々は、この外観が疎水性部分の水性材料中への不十分な溶解能力に起因する幾らかの曇りをもたらす、疎水性と親水性性質間の均衡を保つ材料の性質に関係していると信じている。

【0036】

洗濯洗剤用の一般的な配合物は、一般に、水酸化ナトリウムまたはケイ酸ナトリウムなどのアルカリ源、アルキルベンゼンスルホネートまたはアルキルスルホネートなどのアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤パッケージ、坑再堆積剤、香水、光学的光沢剤溶媒および他の取り揃えられた配合材料を含む。一般的な洗濯用洗剤はアルカリ材料特性の上に成り立っていて、繊維を膨潤させ、膨潤した生地繊維から効果的に汚れを除去できるアニオンおよび非イオン界面活性剤から実質的な洗浄性の恩恵を得ている。硬質表面の洗浄剤は、多くの場合、水性溶液中において、硬質表面材料上の特定の汚れを狙いとした洗浄剤材料を得るために、酸源、塩基源、溶媒成分および他の配合成分とおうおう組合せられる

アニオン、非イオンおよびカチオン界面活性剤の混合物を含む。酸性硬質表面洗浄剤は、硬度成分、石鹼スカム、などのカチオン性汚れを除去するために配合される。塩基性洗浄剤は、多くの場合、有機汚れ、食品汚れ、および他の有機または天然材料を除去するために配合される。

【 0 0 3 7 】

本発明の組成物は十分な強度で（そのまま、すなわち、水性希釈剤なしで）用いることができる。本発明の組成物は、一般にガラス、金属、複合材、木材表面などの硬質表面上の有機または油性の汚れに直接塗布される。有機または油性汚れと結合された組成物は、あらゆる汚れ／硬質表面の界面結合を減少させると共に複合汚れの粘着性を減少させる傾向にあり、汚れ材料の粘度を減少させて比較的容易な物理的除去をもたらす。本発明の組成物は、先行の脱脂性または有機除去性洗剤組成物においては認識されなかった程の洗浄能力を達成した。

10

【 0 0 3 8 】

本発明の洗浄剤中に従来の使用レベルで含むことができる任意の成分には、溶媒、加工助剤、腐食防止剤、染料、充填剤、光学的光沢剤、殺菌剤、pH調整剤（アルカノールアミン、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩酸塩酸、磷酸、など）、漂白剤、漂白活性化剤、および香料などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本発明のある種の成分および配合物についての上記考察は、本発明のこれらの態様を理解するための基本を提供する。以下の実施例およびデータは汚れ除去における本発明の操作様式を理解するための基本を提供すると共に、最善の様式を開示する。これらのデータは、一連の界面活性剤を用いて、洗濯物またはステンレス鋼切取り試片を含む試験品目から目標複合有機半固形汚れまたはケーブルグリースを除去するそれらの能力に関して行われた選別試験から得られる。

20

【 0 0 4 0 】

〔 実施例 〕

洗濯用途における複合有機または油性汚れを除去するための組成物の評価

新規の組成物について、ポリエステル綿生地（65 / 35 ブレンド品）上についた重度のしみおよびグリースしみの除去性能を評価した。本発明のグリース除去性組成物を用いる洗濯用洗剤系の洗浄特性を評価した。各負荷において多試験シャツを用いる試験手順を用いた。シャツを均一に汚し、半分に分け、任意に混ぜて、次に従来の洗浄および乾燥方法で洗浄した。最初の半分为、実施例 14 の本発明の濃厚物を界面活性剤添加物として用いて、低温、低負荷洗濯用配合方式において洗浄した。残りの半分为、3 倍の活性レベルおよび有意にアルカリ性の高い市販の非イオン系界面活性剤添加剤を用いて、高温、高負荷洗濯用配合方式において洗浄した。両方の半分为汚れおよびしみ除去用の慣れた試験パネルによって評価した。一般的な負荷質量は 100 ポンドであり、洗濯機は従来型のウォッシュ（Wash）X - 125 ユニットであった。従来の洗浄プロトコルを用いた。洗浄された布を洗い、漂白し、すすぎ洗いし、酸浴に接触させ、すすぎ洗いし、サワー処理し、抽出し、乾燥した。驚くことに、本発明の脱脂剤有機汚れ除去性添加剤組成物を用いる洗浄方式は、高温、高負荷洗濯用配合方式により洗浄された生地比べて、顕著に改善されたしみ除去性能を得た。これは、ますます本発明の使用に伴い実質的に減少したエネルギー使用（より低い温度およびより少ないフラッシング）運転時間および生地損傷（より低いアルカリ度）を際立って考えさせるものである。

30

40

【 0 0 4 1 】

【 表 5 】

表 1

原料	実施例 1 (重量%)	実施例 2 (重量%)	実施例 3 (重量%)	実施例 4 (重量%)	実施例 5 (重量%)
軟水	76.6	76.8	76.9	80.7	76.8
非イオンシリコーン界面活性剤 TEGOPREN 5840	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
非イオンシリコーン界面活性剤 ABIL-B8852	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DTPA、ナトリウム塩 38%	5.0	5.0	5.0	5.0	
EDTA、ナトリウム塩 40%					5.0
イソドデシルジメチルアミンオ キシド、 30%Barlox 121	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
クエン酸 (無水)	0.3	0.1	0.0655	0.07	0.1
非イオン混合界面活性剤 BASFE-S8118	7.5	7.5	7.5		7.5
ドデシルメルカプトタンエトキシ レート Alcodel MC2000				7.5	
ニスルホン酸アルキル化ジフェ ニルオキシド ナトリウム、 48%DowfaxHydrotr ope	5.6	5.6	5.6	1.7	5.6
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
室温での観察	透明	透明	透明	透明	透明
pH (濃厚物)	10.4	10.8	11.1	11.3	10.5
pH (12.5重量%)	10.3	10.4	10.5	10.5	10.2

【 0 0 4 2 】

表 2

重度に汚れた金属表面に対する洗浄剤

約 0.10 グラムの DEL・RAY ブラックグリースを一連の 3 インチ × 1.75 インチ
ステンレス鋼試片に塗布した。汚れた試片を異なる温度を示さない限り 75 ° F (2 4
± 2 °) の制御された温度で生成品の各試験溶液 (表 2、欄 1 を参照すること) 中に浸漬
した (1 時間の試験浸漬)。試験の終わりに、試片を水道水で 5 回および脱イオン (DI
) 水で 3 回洗った。その後、それらを実験用乾燥器中において約 120 ° F (4 9) で
1 夜にわたり乾燥した。

【 0 0 4 3 】

【 表 6 】

生成品	pH	前	120° F (49°C) で 1夜	除去率重量%	溶液
実施例 1 (濃厚物)		グリース重量	グリース除去量		
実施例 1 (12.5 重量%)	10.40	0.1065	0.0115	10.80	透明
実施例 1 (12.5 重量%-120° F)	10.25	0.1097	0.0221	20.15	曇り
実施例 2 (濃厚物)	10.25	0.1035	0.0172	16.62	曇り
実施例 2 (12.5 重量%)	10.78	0.1093	0.0108	9.88	透明
実施例 2 (12.5 重量%-120° F)	10.38	0.1005	0.0423	42.09	曇り
実施例 3 (濃厚物)	10.38	0.1047	0.0499	47.66	曇り
実施例 3 (12.5 重量%)	11.07	0.1159	0.0138	11.91	透明
実施例 3 (12.5 重量%-120° F)	10.53	0.1057	0.0520	49.20	曇り
実施例 4 (濃厚物)	10.53	0.1046	0.0539	51.53	曇り
実施例 4 (12.5 重量%)	11.28	0.1267	0.0178	14.05	透明
実施例 4 (12.5 重量%-120° F)	10.51	0.1064	0.0093	8.74	透明
実施例 5 (濃厚物)	10.49	0.1120	0.0139	12.41	透明
実施例 5 (12.5 重量%)	10.20	0.1090	0.0344	31.56	曇り
実施例 5 (12.5 重量%-120° F)	10.20	0.1130	0.0602	53.27	曇り

【 0 0 4 4 】

これらのデータは全体として濃厚物（そのままの適用）として用いられる全体組成物の高い有効性を示す。さらに驚くことに、本発明の組成物は、水性溶液中に溶解する場合、汚れ除去において高度に効果的である曇った溶液を形成する。実施例 5 は、室温での希釈材料が汚れ除去において 2 倍以上効果的であることを示す。ほんの少し上げた温度 120° F (49°) での希釈材料は 4 倍以上効果的である。これら両方の水性溶液は、複合有機または油性汚れ除去に対する正当な親水性 / 疎水性均衡を保つ成分のバランスを有する有効な洗浄性組成物の指標である曇った外観を保持する。

【 0 0 4 5 】

【 表 7 】

表 3

原料	実施例6 (重量%)	実施例7 (重量%)	実施例8 (重量%)	実施例9 (重量%)	実施例10 (重量%)	実施例11 (重量%)	実施例12 (重量%)	実施例13 (重量%)
軟水	76.8	76.8	76.8	76.8	76.8	76.62	76.62	76.62
非イオンシリコーン界面活性剤 TEGOPREN5840	1	1	1	1	1	1	1	1
非イオンシリコーン界面活性剤 SIL-WET-L-77		1						
非イオンシリコーン界面活性剤 ABIL-B8852	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
EDTA、ナトリウム塩 40%	5	5	5	5	5	5	5	5
イソドデシルジメチルアミンオ キシド、 Barlox12i	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
無水クエン酸	0.0945	0.0945	0.0945	0.0945	0.945	0.0945	0.0945	0.0945
非イオン系BASF・ES11 8		7.5						
ニスルホン酸アルキル化ジフェ ニルオキシド、 48%DowfaxHydrotr ope	5.58	5.58	5.58	5.58	5.58	5.58	5.58	5.58
ノニルフェノール (1.5) エトキシレート	7.5		3.75					
ノニルフェノール (4.5) エトキシレート				3.75		7.5	5.625	
非イオン系PLURONIC・P 65			3.75	3.75	7.5			
非イオン系PLURONIC・2 5R2							1.875	7.5
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
室温での観察	不溶解	透明	不溶解	透明	透明			
pH (濾厚物)		9.85	10.13	9.89	9.91			

【 0 0 4 6 】

表 4

重度に汚れた金属表面に対する洗浄剤

0.10グラムのDEL・RAYブラックグリースを3×1.75インチss試片上に塗布した。汚れた試片を異なる温度を示さない限り75°F(24±2°)の制御された温度で生成品の各試験溶液(表4、欄1を参照すること)中に浸漬した(1時間の浸漬)

10

20

30

40

50

。試験の終わりに、試片を水道水で5回および脱イオン（D I）水で3回洗った。その後、それらを120°F（49）の乾燥器中において1夜にわたり乾燥した。

【0047】

【表8】

生成品	前	120°F（49°C）で 1夜	除去率重量%	溶液
	ゲリース重量 （グラム）	ゲリース除去量 （グラム）		
実施例6（濃厚物）	0.1071	-0.0050	-4.67	不溶解
実施例6（12.5重量%）	0.1150	-0.0013	-1.13	不溶解
実施例6（12.5重量%-120°F）	0.1103	-0.0100	-9.07	不溶解
実施例7（濃厚物）	0.1134	0.0102	8.99	透明
実施例7（12.5重量%）	0.1012	0.0351	34.68	曇り
実施例7（12.5重量%-120°F）	0.1175	0.0321	27.32	曇り
実施例8（濃厚物）	0.1092	0.0160	14.65	不溶解
実施例8（12.5重量%）	0.1204	-0.0003	-0.25	不溶解
実施例8（12.5重量%-120°F）	0.1198	-0.0046	-3.84	不溶解
実施例9（濃厚物）	0.1097	0.0035	3.19	透明
実施例9（12.5重量%）	0.1088	0.0218	20.04	やや曇み
実施例9（12.5重量%-120°F）	0.1161	0.0139	11.97	やや曇り
実施例10（濃厚物）	0.1046	0.0003	0.29	透明
実施例10（12.5重量%）	0.1182	0.0009	0.76	透明
実施例10（12.5重量%-120°F）	0.1171	0.0027	2.31	透明
実施例11（濃厚物）	0.1041	0.0556	53.41	曇り
実施例11（12.5重量%）	0.1005	0.0179	17.81	曇り
実施例11（12.5重量%-120°F）	0.1015	0.0497	48.97	曇り
実施例12（濃厚物）	0.1102	0.0304	27.59	透明

【0048】

【表9】

10

20

30

40

生成品	前	120° F (49°C) で 1夜	除去率重量%	溶液
	グリース重量 (グラム)	グリース除去量 (グラム)		
実施例 1 2 (12.5 重量%)	0.1115	0.0223	20.00	曇り
実施例 1 2 (12.5 重量%-120° F)	0.1099	0.0104	9.46	曇り
実施例 1 3 (濃厚物)	0.1037	-0.0001	-0.10	霞み
実施例 1 3 (12.5 重量%)	0.1195	0.0007	0.59	やや曇り
実施例 1 3 (12.5 重量%-120° F)	0.1087	0.0002	0.18	曇り

10

20

30

40

【 0 0 4 9 】

表 4 のデータは、最善の洗浄性材料は、用いた時に霞みまたは曇りである洗浄剤であることを示す。透明または完全に不溶解の材料は汚れ除去において、効果的でないと思われる。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 4

【 表 1 0 】

原料	量
	重量%
軟水	79.5
Py l a k l o r (PinkLX-10613) 染料	0.0005
非イオンシリコーン界面活性剤 T E G O P R E N 5 8 4 0	1.0
非イオンシリコーン界面活性剤 A B I L ・ B - 8 8 5 2	1.5
イソC _{10~14} アルキルジメチルアミン オキシドーBar l o x 1 2 i	7.5
非イオン界面活性剤混合物 B A S F ・ E S 8 1 1 8	7.5
D o w f a x H y d r o t r o p e	3.0
合計	100.0

10

20

【 0 0 5 1 】

【 表 1 1 】

表 5
半重合グリース上の実施例 5 の除去特性

実施例 5 重量%、温度	観察結果
濃厚物 (100 重量%)、 室温	-9 分で、溶液の攪拌のせいにより大きな力 がかかった面積部において、グリース化試片 上に皺ができた。 -皺は金属板上で次第に重くなった。
12.5 重量%、室温	-11 ~ 13 分の間に、いくらかの皺が板上 に現れ始めた。
12.5 重量%、120° F (49°C)	-4 分で、グリースに皺が出来始め、容易に はがれた。 -7 分で、一層多くの皺ができた。 -9 分で、皺としなびたグリースができた。 これは汚れ-表面界面に十分に影響を及ぼ して汚れ除去を促進したことを意味する。

【0052】

いくつかの主要成分を一緒に配合して試験することにより、我々は、シリコーン界面活性剤 (TEGOPREN 5840 および ABIL-B 8852 など)、および 1 以上の非イオン炭化水素界面活性剤を特定比率で含む界面活性剤の混合物の組合せは格別の効果をもたらすことを発見した。非イオン炭化水素およびシリコーン界面活性剤のこの混合物は、さらに有効なヒドロトロップ (好ましくは、パーロックス 12 i およびダウファックス (Dowfax) ヒドロトロップの組合せなどのアミノキシドを含有する) と組合せられる場合に、潤滑油および MoS_2 を含む目標ケーブルグリースを相乗的に除去することになる。

【0053】

我々は、さらに驚くことに、

(1) ある種の組成物は、希釈物において、そのまま (希釈剤なしの 100 wt% で) の場合に比べて実質的に同じように良好か、またはなお優れて機能する。これらは、同一試験温度において、常に、希釈物には曇ったしかし安定な形態があり、100 wt% のものには透明な形態があるという相関があり、

(2) 電解質の形態またはレベル、またはヒドロトロップ性表面の選択またはレベルのいずれかによる全体のヒドロトロップ性条件のわずかな調整により、性能の大きな変化を生み出し得る。再度、より良好な性能は試験溶液の曇ったしかし安定な形態に密接に連動し

10

20

30

40

50

、および

(3) 実施例4の性能は誰もが通常期待する - 低濃度よりも高い濃度でのより良好な除去 (100wt%濃度で14.05wt%除去率対12.5wt%で8.74wt%除去率) である、

ことが分かった。しかし、実施例1、実施例2、実施例3、および実施例5での性能は驚きであり、より高い濃度よりもより低い濃度で抜本的により優れた除去率が示される。性能結果は試験溶液の形態に相関すると見られる (12.5wt%での曇ったしかし安定な形態対100wt%濃度での透明形態)。さらに、試験温度を室温から120°F (49°C) に上げる場合に、汚れ除去率は、一般に、高温での一般にさらに曇った外観に相関してさらに改善された。従って、配合実施例1、実施例2、実施例3、および実施例4が本発明を最もよく代表している。

10

【0054】

別の驚くべき発見は、実施例1~3の結果を比較することにより説明される。これらはpH調整用クエン酸レベルのごく小さい相違を除けば同一の配合である。それらの性能結果は100wt%濃度 (すべて透明溶液) ではほとんど同一である。しかし、それらの性能結果は12.5wt%濃度において有意に異なり、再度、より曇った溶液と相関してより優れた性能を示す。理論によって限定されることなしに、我々は、より多くのクエン酸がより多くのNa₅DTPAを、界面活性剤の「塩析」にそれほど効果的でなく試験溶液をより曇らなくすると共に効果的にしないNa₄H₂DTPAに中和すると考える。換言すれば、電解質の形態/レベルを調整することにより、我々は性能に大きな変化を生み出すことができる。

20

【0055】

しかし、試験性能は、実施例5対実施例1の結果を比較することにより見るように、pHのみとはうまく相関しない。実施例5における配合物の12.5wt%溶液は実施例1における配合物の12.5wt%溶液よりもわずかにより低いpHを有するが、しかし前者は実質的に室温および120°F (49°C) の両方において後者を凌いでいる。別の例として、12.5wt%の実施例4が12.5wt%の実施例1または2のいずれか、または12.5wt%の実施例5よりも高いpHであるにもかかわらず、それがほぼ同じの性能にも至らないことがある。

【0056】

30

キレート剤への考察

本発明において、キレート剤は三つの機能を果たす。一つはケーブルグリース中の二価脂肪酸塩を引裂くことであり、別の機能は界面活性剤を「塩析」させることであり、三番目はアルカリ性を提供することである。従って、強力な多価キレート剤は好ましい選択である。これらには、カルボキシレート、ホスホネート、およびポリホスホネートが挙げられるがそれらに限定されない。最も好ましいキレート剤はNTA、EDTA、DTPA、およびTTHAなどのアミノカルボキシレートである。

【0057】

界面活性剤への考察

表3は実施例6~13の組成物を示す。表4は目標ケーブルグリース上のそれらの除去試験結果を要約する。これらの組成物は本発明における使用のための最善な非イオン界面活性剤をよりよく理解するために試験した。本発明において、界面活性剤は極めて疎水性のケーブルグリースを湿潤化し、浸透し、乳化し、除去しなければならない。理論によって限定されるのではなく、我々は、シリコン界面活性剤 (TEGOPREN 5840およびABIL-B 8852) が湿潤化および散布に優れており、それらが従来の非イオン界面活性剤と一緒に極めて効果的であることを信じている。我々は、実施例7においてTEGOPREN 5840をSILWET-L-77による効果的な置換えにより説明したように、TEGOPREN 5840およびABIL-B 8852のみに限定するものではない。

40

【0058】

50

再度理論によって限定されるのではなく、我々は、BASF・ES8118での優れた結果により例示されるように、非イオン界面活性剤が目標汚れの浸透および乳化に対して最も大きな役割を果たし、それらの親水性/疎水性バランス(HLB)が最も重要な因子であると思えるということは信じられる。BASF・ES8118はアルキルフェノールエトキシレートを含有する界面活性剤混合物であることは知られる。目標汚れの除去に影響を及ぼす最適HLB非イオン界面活性剤(複数を含む)をよりよく理解するために、我々は実施例6および8がNPE1.5(HLB4.6)を含有し、実施例9、11および12がNPE4.5(HLB9.4)を含有するように設計した。結果は、HLB約9.4は有効であり、一方HLB約4.6は有効でないことを示す。一つの驚くべき観察は、NPE1.5については殆どのwt%除去値が負であり、汚れは実際には質量を増やしたことを意味することである。一つの鍵になる因子は界面活性剤活性のHLBが汚れのそれと合致する必要があることであると、我々は考える。明らかに、NPE4.5のHLBは目標ケーブルグリースのそれとよく合致する。NPE1.5のHLBは明らかに低すぎ、それは目標ケーブルグリース中に深く入りすぎて質量増の原因となる。それに対応して、NPE1.5の低いHLBは、また、組成物がヒドロトロブ性に達しない原因となり、その結果、それらが不溶化し容易に相分離を起こした。

10

【0059】

半重合化グリースの除去結果

表5に半重合化グリースに関する実施例5の除去結果をまとめる。これらの結果は卓越している。強アルカリ源を何も含有していない配合物なのでなおさら驚くべきことである。

20

【0060】

原料詳細

用いた界面活性剤の詳細は以下に一覧する。

TEGOPREN5840、ABIL・B8852：ポリシロキサンポリエーテルコポリマー(Goldschmidt Chem. Corp.)

SILWET・L-77：ポリシロキサンポリエーテルコポリマー(OSi Specialties, Inc.)

Hamp-ex80：40wt%Na₅ジエチレントリアミンペンタアセテート(Hamshire Chem. Co.)

Versene100：40wt%Na₄エチレンジアミンテトラアセテート(Dow Chem. Co.)

30

Barlox12i：30wt%イソ-アルキルジメチルアミンオキシド(Lonza Inc.)

BASF・ES8118：多分PLURONIC(登録商標)型または逆(PLURONIC-R(登録商標))型および高分子アニオンキレーター(BASF Corp.)と共にアルキルフェノールエトキシレートを含有する界面活性剤混合物。

Alcode tMC2000：ポリオキシエチレンチオエーテル(Rhone Poulenc Inc.)

DowfaxHydro trope：48wt%ベンゼン、1,1-オキシビス-,s-ヘキシル誘導体、スルホン化ナトリウム塩(Dow Chem. Co.)

40

NPE1.5：ノニルフェノール(1.5)モルポリエトキシエーテル(多数の供給業者)

NPE4.5：ノニルフェノール(4.5)モルポリエトキシエーテル(多数の供給業者)

PLURONIC・P65：酸化プロピレンおよび酸化エチレンのブロックコポリマー(BASF Corp.)

PLURONIC25R2：酸化エチレンおよび酸化プロピレンの逆ブロックコポリマー(BASF Corp.)

【0061】

本発明はあらゆる高度な疎水性汚れに適用可能であるべきである。上述のデータはそれがケーブルグリースおよび半重合化トリグリセリドグリースに極めて効果的であることを示

50

してきた。関連施設における空気洗浄器上の硫黄堆積物の除去に極めて効果的であり、車両につく道路フィルムの除去および重質床汚れの除去においても全く極めて効果的であることも見出されてきた。

【 0 0 6 2 】

本発明の他の用途には、機械工場、自動車修理工場、航空機格納庫、造船所、など、および手動倉庫洗浄、ポットおよびパン水づけ、予めの水づけ、機械的倉庫洗浄、C I P 洗浄、洗濯、汎用洗浄、窓洗浄、浴室およびタイル洗浄、台所および他の床洗浄、駐車場および運転中の洗浄、落書き除去、およびしみ除去用の洗浄溶液が挙げられるがそれらに限定されない。

【 0 0 6 3 】

上述の明細書、実施例およびデータは本発明の技術的利点を理解するための適切な基本を提供する。しかし、本発明は種々の実施形態を含むことができるので、本発明の権利は以下に追記するクレームに属する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
<i>C 1 1 D</i>	<i>3/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i> 3/34
<i>C 1 1 D</i>	<i>3/37</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i> 3/37
<i>C 1 1 D</i>	<i>17/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i> 17/08

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 マン, ビクター エフ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55108, セント ポール, アpartment 207, カーリング
ドライブ 1410

審査官 服部 智

(56)参考文献 特開平10-310799(JP, A)

特開平08-295898(JP, A)

特開平11-106331(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/00-19/00