(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-136694
(P2012-136694A)
(43)公開日　平成24年7月19日(2012.7.19)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C11D 3/37	(2006.01)	C11D	3/37	4H003
C08F 220/18	(2006.01)	C08F	220/18	4J100
C08F 290/06	(2006.01)	C08F	290/06	4J127

審査請求 有　請求項の数 10　ＯＬ　外国語出願　（全 27 頁）

(21)出願番号　特願2011-261126 (P2011-261126)
(22)出願日　平成23年11月30日 (2011.11.30)
(31)優先権主張番号　61/427,247
(32)優先日　平成22年12月27日 (2010.12.27)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　590002035
ローム　アンド　ハース　カンパニー
ＲＯＨＭ　ＡＮＤ　ＨＡＡＳ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国　１９１０６－２３９９　ペンシルバニア州　フィラデルフィア，インディペンデンス　モール　ウエスト　１００
(71)出願人　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　ミシガン州　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０４０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高－界面活性剤配合物のためのポリマー

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高濃度界面活性剤を含み、適度の粘性と透明性を有する液体洗剤組成物を提供すること。
【解決手段】少なくとも２つの成分を有する洗剤組成物。第１の成分は１４～５０重量％の界面活性剤である。第２の成分は４０～６５重量％の（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルおよび２５～５５重量％のC_3－C_6カルボン酸モノマーの重合残基を有するポリマー０．０５～４重量％である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）１４～５０重量％の界面活性剤；並びに（ｂ）０．０５～４重量％の少なくとも１種のポリマーを含む洗剤組成物であって、
前記少なくとも１種のポリマーが（ｉ）４０～６５重量％の（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{18}アルキル、ここで、前記（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{18}アルキルの重量で少なくとも１／１０は（メタ）アクリル酸C_{4}－C_{18}アルキルに限定される；（ｉｉ）２５～５５重量％のC_{3}－C_{6}カルボン酸モノマー；並びに（ｉｉｉ）０～２０重量％の構造$H_{2}C=C(R)C(O)X(CH_{2}CH_{2}O)_{n}(CH(R')CH_{2}O)_{m}R''$もしくは$H_{2}C=C(R)C_{6}H_{4}C(CH_{3})_{2}NHCO_{2}(CH_{2}CH_{2}O)_{n}(CH(R')CH_{2}O)_{m}R''$のモノマー、式中、ＸはＯもしくはＮＨであり、ＲはＨもしくはCH_{3}であり、Ｒ’はC_{1}－C_{2}アルキルであり、Ｒ’’はC_{8}－C_{25}アルキル、C_{8}－C_{16}アルキルフェニルもしくはC_{13}－C_{36}アルアルキルフェニルであり、ｎは平均数６～１００であり、ｍは平均数０～５０であり、ただしｎ≧ｍ、かつｍ＋ｎは６～１００である；
の重合残基を含む、洗剤組成物。
【請求項２】
２０～５０重量％の界面活性剤を含む請求項１に記載の洗剤組成物。
【請求項３】
ポリマー中の（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{18}アルキルの重量で少なくとも２／１０が（メタ）アクリル酸C_{4}－C_{18}アルキルに限定される、請求項２に記載の洗剤組成物。
【請求項４】
前記ポリマーを０．３～３重量％含む請求項３に記載の洗剤組成物。
【請求項５】
界面活性剤を２５～４６重量％含む請求項４に記載の洗剤組成物。
【請求項６】
前記ポリマーが、（ｉ）４２～６０重量％の（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{18}アルキル、ここで、前記（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{18}アルキルの重量で少なくとも２／１０は（メタ）アクリル酸C_{4}－C_{8}アルキルに限定される；（ｉｉ）２８～５８重量％のC_{3}－C_{6}カルボン酸モノマー；並びに（ｉｉｉ）０～１２重量％の構造$H_{2}C=C(R)C(O)X(CH_{2}CH_{2}O)_{n}(CH(R')CH_{2}O)_{m}R''$もしくは$H_{2}C=C(R)C_{6}H_{4}C(CH_{3})_{2}NHCO_{2}(CH_{2}CH_{2}O)_{n}(CH(R')CH_{2}O)_{m}R''$のモノマー、式中、ＸはＯであり、Ｒ’’は$C_{12}$－$C_{22}$アルキルであり、ｎは１５～３０であり、ｍは０～５であり、並びにＲ’およびＲはメチルである；
の重合残基を含む、請求項５に記載の洗剤組成物。
【請求項７】
（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{18}アルキルが（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{8}アルキルに限定され、当該（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{8}アルキルの重量で少なくとも２／１０が（メタ）アクリル酸C_{4}－C_{8}アルキルに限定される、請求項１に記載の洗剤組成物。
【請求項８】
前記ポリマーを０．３～３重量％含む請求項７に記載の洗剤組成物。
【請求項９】
前記ポリマーが、（ｉ）４２～６０重量％の（メタ）アクリル酸C_{1}－C_{18}アルキル；（ｉｉ）２８～５８重量％のC_{3}－C_{6}カルボン酸モノマー；並びに（ｉｉｉ）０～１２重量％の構造$H_{2}C=C(R)C(O)X(CH_{2}CH_{2}O)_{n}(CH(R')CH_{2}O)_{m}R''$もしくは$H_{2}C=C(R)C_{6}H_{4}C(CH_{3})_{2}NHCO_{2}(CH_{2}CH_{2}O)_{n}(CH(R')CH_{2}O)_{m}R''$のモノマー、式中、ＸはＯであり、Ｒ’’は$C_{12}$－$C_{22}$アルキルであり、ｎは１５～３０であり、ｍは０～５であり、並びにＲ’およびＲはメチルである；
の重合残基を含む、請求項８に記載の洗剤組成物。

【請求項１０】
（メタ）アクリル酸Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{8}$アルキルの重量で少なくとも３／１０が（メタ）アクリル酸Ｃ$_{4}$－Ｃ$_{8}$アルキルに限定される請求項９に記載の洗剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は概してアクリル系ポリマーを含む改良された高－界面活性剤洗剤配合物に関する。
【背景技術】
【０００２】
高次のアルキルモノマーをはじめとするアクリル酸モノマーから製造されるポリマーは洗濯洗剤のための添加剤として知られている。例えば、米国特許出願公開第２００８／０３０６２１８号はメタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸のＣ$_{12}$ポリエチレングリコールエステル、およびメタクリル酸ラウリルの重合残基を含むポリマーを開示する。しかし、先行技術は優れた結果をもたらす本発明の高－界面活性剤洗剤組成物を開示していない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】米国特許出願公開第２００８／０３０６２１８号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明により解決される課題はアクリル系ポリマーを含む高－界面活性剤洗剤組成物を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明は、
（ａ）１４～５０重量％の界面活性剤；並びに（ｂ）０．０５～４重量％の少なくとも１種のポリマーを含む洗剤組成物であって、
前記少なくとも１種のポリマーが（ｉ）４０～６５重量％の（メタ）アクリル酸Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{18}$アルキル、ここで、前記（メタ）アクリル酸Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{18}$アルキルの重量で少なくとも１／１０は（メタ）アクリル酸Ｃ$_{4}$－Ｃ$_{18}$アルキルに限定される；（ｉｉ）２５～５５重量％のＣ$_{3}$－Ｃ$_{6}$カルボン酸モノマー；並びに（ｉｉｉ）０～２０重量％の構造Ｈ$_{2}$Ｃ＝Ｃ（Ｒ）Ｃ（Ｏ）Ｘ（ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$Ｏ）$_{n}$（ＣＨ（Ｒ’）ＣＨ$_{2}$Ｏ）$_{m}$Ｒ”もしくはＨ$_{2}$Ｃ＝Ｃ（Ｒ）Ｃ$_{6}$Ｈ$_{4}$Ｃ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$ＮＨＣＯ$_{2}$（ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$Ｏ）$_{n}$（ＣＨ（Ｒ’）ＣＨ$_{2}$Ｏ）$_{m}$Ｒ”のモノマー、式中、ＸはＯもしくはＮＨであり、ＲはＨもしくはＣＨ$_{3}$であり、Ｒ’はＣ$_{1}$－Ｃ$_{2}$アルキルであり、Ｒ’’はＣ$_{8}$－Ｃ$_{25}$アルキル、Ｃ$_{8}$－Ｃ$_{16}$アルキルフェニルもしくはＣ$_{13}$－Ｃ$_{36}$アルアルキルフェニルであり、ｎは平均数６～１００であり、ｍは平均数０～５０であり、ただしｎ≧ｍ、かつｍ＋ｎは６～１００である；
の重合残基を含む、洗剤組成物に関する。
【発明を実施するための形態】
【０００６】
他に特定されない限りは、全てのパーセンテージは重量パーセンテージ（重量％）であり、全ての比率は重量比であり、並びに他に示されない限りは全ての温度は℃単位である。「室温」でなされる測定は２０～２５℃でなされた。重量平均分子量（Ｍ$_{w}$）は、当該技術分野において知られている様に、ポリマーを加水分解し、不溶性物質を濾別し、次いでポリアクリル酸標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行うことによって測定される。ＧＰＣの技術はＭｏｄｅｒｎ　Ｓｉｚｅ　Ｅｘｃｌｕｓｉｏｎ　Ｃｈｒｏ

ｍａｔｏｇｒａｐｈｙ（現在のサイズ排除クロマトグラフィ），Ｗ．Ｗ．Ｙａｕ（ヨー），Ｊ．Ｊ．Ｋｉｒｋｌａｎｄ（カークランド），Ｄ．Ｄ．Ｂｌｙ（ブライ）；Ｗｉｌｅｙ－Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ（ウイリー－インターサイエンス），１９７９年およびＡ Ｇｕｉｄｅ ｔｏ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ａｎａｌｙｓｉｓ（物質の特徴付けおよび化学分析についての指針），Ｊ．Ｐ．Ｓｉｂｉｌｉａ（シビリア）；ＶＣＨ，１９８８年、第８１～８４ページに詳細に論じられている。本明細書において報告される分子量はダルトンの単位である。本明細書において使用される場合、用語「（メタ）アクリル」はアクリルもしくはメタクリルをいう。「$Ｃ_{3}$－$Ｃ_{6}$カルボン酸モノマー」は１もしくは２つのカルボン酸基を有するモノエチレン性不飽和化合物、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、クロトン酸などである。アルキル基は、直鎖もしくは分岐であり得る飽和ヒドロカルビル基である。アルアルキル基はアリール基で置換されたアルキル基である。アルアルキル基の例には、例えば、ベンジル、２－フェニルエチルおよび１－フェニルエチルが挙げられる。アルアルキルフェニル基は、１以上のアルアルキル置換基を有するフェニル基、例えば、２，４，６－トリス（１－フェニルエチル）フェニルである。

【０００７】

好ましくは、ポリマーはアクリル系ポリマー、すなわち、少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも７０重量％、好ましくは少なくとも８０重量％、好ましくは少なくとも９０重量％、好ましくは少なくとも９５重量％、好ましくは少なくとも９８重量％のアクリル系モノマーの重合残基を有するポリマーである。アクリル系モノマーには、（メタ）アクリル酸、およびその$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{25}$アルキルもしくはヒドロキシアルキルエステル、例えば、構造$Ｈ_{2}Ｃ$＝Ｃ（Ｒ）$ＣＯ_{2}$（$ＣＨ_{2}ＣＨ_{2}Ｏ$）$_{n}$（ＣＨ（Ｒ’）$ＣＨ_{2}Ｏ$）$_{m}$Ｒ”のモノマー；クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、並びにクロトン酸、イタコン酸、フマル酸もしくはマレイン酸のアルキルもしくはヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。アクリル系ポリマーは他の重合モノマー残基、例えば、非イオン性（メタ）アクリラートエステル、カチオン性モノマー、$Ｈ_{2}Ｃ$＝Ｃ（Ｒ）$Ｃ_{6}Ｈ_{4}Ｃ$（$ＣＨ_{3}$）$_{2}ＮＨＣＯ_{2}$（$ＣＨ_{2}ＣＨ_{2}Ｏ$）$_{n}$（ＣＨ（Ｒ’）$ＣＨ_{2}Ｏ$）$_{m}$Ｒ”、$Ｈ_{2}Ｃ$＝Ｃ（Ｒ）Ｃ（Ｏ）Ｘ（$ＣＨ_{2}ＣＨ_{2}Ｏ$）$_{n}$（ＣＨ（Ｒ’）$ＣＨ_{2}Ｏ$）$_{m}$Ｒ”、モノ不飽和ジカルボキシラート、ビニルエステル、ビニルアミド（例えば、Ｎ－ビニルピロリドンなど）、スルホン化アクリル系モノマー、ビニルスルホン酸、ハロゲン化ビニル、リン含有モノマー、複素環式モノマー、スチレンおよび置換スチレンを含むこともできる。好ましくは、ポリマーは５重量％以下、好ましくは３重量％以下、好ましくは２重量％以下、好ましくは１重量％以下しか硫黄－もしくはリン－含有モノマーを含まない。好ましくは、ポリマーは少なくとも１５０，０００、好ましくは少なくとも１８０，０００、好ましくは少なくとも２００，０００、好ましくは少なくとも３００，０００の重量平均分子量（$Ｍ_{w}$）を有する。ある場合には、特にポリマーが架橋されている場合には、$Ｍ_{w}$が極端に高くても、例えば、１０，０００，０００の高さでもよい。好ましくは、$Ｍ_{w}$は５，０００，０００以下、好ましくは２，０００，０００以下、好ましくは１，０００，０００以下である。

【０００８】

好ましくは、洗剤組成物は水を３５～８５重量％含む。好ましくは、洗剤組成物は水を少なくとも４０重量％、好ましくは少なくとも４５重量％、好ましくは少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも６０重量％を含む。好ましくは、洗剤組成物は水を８０重量％以下、好ましくは７０重量％以下、好ましくは６０重量％以下、好ましくは５０重量％以下、好ましくは４５重量％以下、好ましくは４０重量％以下しか含まない。好ましくは、洗剤組成物は２０℃で液体もしくはゲルである。

【０００９】

界面活性剤はカチオン性、アニオン性、非イオン性、脂肪酸金属塩、両性イオン性もしくはベタイン界面活性剤でありうる。好ましくは、界面活性剤は、アニオン性および非イ

オン性界面活性剤から選択される少なくとも１種の界面活性剤を含む。好ましくは、非イオン性界面活性剤は少なくとも８個の炭素原子を有するアルキル基、並びに少なくとも５個の重合されたエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド残基を有する。好ましくは、アニオン性界面活性剤は、少なくとも１０個の炭素原子を有するアルキル基およびアニオン性基（好ましくはスルホナートおよびカルボキシラートから選択される）を有する。アニオン性界面活性剤はエチレンオキシドの重合残基を有することができ、および／または芳香環、例えば線状アルキルベンゼンスルホナートを有することができる。あるアニオン性界面活性剤は脂肪酸アルカリ金属塩である。好ましくは、洗剤組成物は少なくとも１５重量％、好ましくは少なくとも１７重量％、好ましくは少なくとも２０重量％、好ましくは少なくとも２５重量％、好ましくは少なくとも３０重量％、好ましくは少なくとも３５重量％、好ましくは少なくとも４０重量％の界面活性剤を含む。好ましくは、洗剤組成物は４６重量％以下、好ましくは４２重量％以下、好ましくは３８重量％以下、好ましくは３４重量％以下しか界面活性剤を含まない。好ましくは、洗剤組成物は少なくとも６重量％、好ましくは少なくとも８重量％、好ましくは少なくとも１０重量％、好ましくは少なくとも１２重量％、好ましくは少なくとも１４重量％の線状アルキルベンゼンスルホナートを含む。好ましくは、洗剤組成物は２０重量％以下、好ましくは１８重量％以下、好ましくは１６重量％以下しか線状アルキルベンゼンスルホナートを含まない。好ましくは、手作業食器洗浄のための配合物は５～２５％、好ましくは１０～２２％、好ましくは１５～２０％のアルキルエトキシラートスルファート（ＡＥＯＳ）；並びに１５～３０％、好ましくは１５～２５％の全界面活性剤濃度を含む。場合によっては、配合物はアルキルアミンオキシド界面活性剤を含んでいてもよい。

【００１０】

ある実施形態においては、好ましくは、洗剤組成物が界面活性剤を２５重量％以下しか含まない場合には、ポリマー中の（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルの少なくとも３／１０、好ましくは少なくとも４／１０、好ましくは少なくとも５／１０は（メタ）アクリル酸C_4－C_{18}アルキルに限定され；好ましくは、（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルは（メタ）アクリル酸C_1－C_8アルキルに限定され、および（メタ）アクリル酸C_4－C_{18}アルキルは（メタ）アクリル酸C_4－C_8アルキル、好ましくはアクリル酸C_4－C_8アルキル、好ましくはアクリル酸ブチル（ＢＡ）に限定される。ある実施形態においては、洗剤組成物が界面活性剤を２０重量％以下しか含まない場合に、これら限定は存在する。

【００１１】

洗剤組成物は、洗剤の全重量に対するポリマー固形分基準で計算して０．０５～４重量％の少なくとも１種のポリマーを含む。好ましくは、洗剤組成物は、少なくとも０．２重量％、好ましくは少なくとも０．３重量％、好ましくは少なくとも０．４重量％、好ましくは少なくとも０．５重量％、好ましくは少なくとも０．６重量％、好ましくは少なくとも０．８重量％のポリマーを含む。好ましくは、洗剤組成物は３．５重量％以下、好ましくは３重量％以下、好ましくは２．５重量％以下、好ましくは２重量％以下、好ましくは１．５重量％以下のポリマーを含む。１種より多いポリマーが存在する場合には、このポリマーの合計量は上記限度内である。洗剤組成物は５～３０重量％、好ましくは８～２０重量％の他の成分、例えば、溶媒（例えば、プロピレングリコール、エタノール；典型的には１～１２重量％）、香料、酵素、レオロジー調整剤、塩（例えば、クエン酸ナトリウム）、ポリカルボキシラート分散剤、合成クレイ（例えば、ラポナイト）、炭酸（水素）および／または（二）ケイ酸ナトリウム／カリウム、並びに他のキレート剤、例えば、メチルグリシンＮ，Ｎ－二酢酸（ＭＧＤＡ）、グルタミン酸Ｎ，Ｎ－二酢酸（ＧＬＤＡ）、２－ヒドロキシエチルイミノ二酢酸（ＨＥＩＤＡ）またはその塩、例えば、ナトリウム塩も含むことができる。

【００１２】

好ましくは、ポリマーは少なくとも４２重量％、好ましくは少なくとも４４重量％、好ましくは少なくとも４６重量％、好ましくは少なくとも４８重量％、好ましくは少なくと

も５０重量％、好ましくは少なくとも５２重量％、好ましくは少なくとも５５重量％、好ましくは少なくとも５８重量％の（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルの重合残基を含む。好ましくは、ポリマーは６２重量％以下、好ましくは６０重量％以下、好ましくは５５重量％以下、好ましくは５２重量％以下、好ましくは５０重量％以下の（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルの重合残基を含む。好ましくは、（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキル残基は（メタ）アクリル酸C_1－C_{12}アルキル残基、好ましくはメタクリル酸C_4－C_{12}アルキルもしくはアクリル酸C_1－C_{12}アルキル残基、好ましくは（メタ）アクリル酸C_1－C_8アルキル残基、好ましくはメタクリル酸C_4－C_8アルキルもしくはアクリル酸C_1－C_8アルキル残基、好ましくは（メタ）アクリル酸C_1－C_6アルキル残基、好ましくはメタクリル酸C_4－C_6アルキルもしくはアクリル酸C_1－C_6アルキル残基、好ましくは（メタ）アクリル酸C_2－C_{12}アルキル残基、好ましくはメタクリル酸C_4－C_{12}アルキルもしくはアクリル酸C_2－C_{12}アルキル残基、好ましくはアクリル酸C_1－C_8アルキル残基、好ましくはアクリル酸C_2－C_8アルキル残基に限定される。好ましくは、（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルの重量で少なくとも２／１０、好ましくは少なくとも３／１０、好ましくは少なくとも４／１０、好ましくは少なくとも５／１０は（メタ）アクリル酸C_4－C_{18}アルキルに限定される。好ましくは、（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルの重量で少なくとも２／１０、好ましくは少なくとも３／１０、好ましくは少なくとも４／１０、好ましくは少なくとも５／１０は（メタ）アクリル酸C_4－C_8アルキルに限定される。好ましくは、ポリマーは（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルではない（メタ）アクリラートエステルの重合残基を１５重量％以下、好ましくは１０重量％以下、好ましくは７重量％以下、好ましくは４重量％以下しか含まない。

【００１３】

好ましくは、ポリマーは少なくとも２７重量％、好ましくは少なくとも３０重量％、好ましくは少なくとも３３重量％、好ましくは少なくとも３６重量％、好ましくは少なくとも３８重量％、好ましくは少なくとも４０重量％のC_3－C_6カルボン酸モノマーの重合残基を含む。好ましくは、ポリマーは５０重量％以下、好ましくは４８重量％以下、好ましくは４５重量％以下、好ましくは４０重量％以下、好ましくは３５重量％以下のC_3－C_6カルボン酸モノマーの重合残基を含む。好ましくは、C_3－C_6カルボン酸モノマーはC_3－C_4カルボン酸モノマーであり、好ましくは（メタ）アクリル酸、好ましくはメタクリル酸（ＭＡＡ）である。好ましくは、ポリマーは３０重量％以下、好ましくは２８重量％以下、好ましくは２６重量％以下、好ましくは２２重量％以下のアクリル酸（ＡＡ）の重合残基を含む。

【００１４】

好ましくは、ポリマーが少なくとも１５重量％のアクリル酸メチルの重合残基を含む場合には、このポリマーは少なくとも４５重量％、好ましくは少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも５５重量％の（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルの重合残基を含む。好ましくは、ポリマーが少なくとも２５重量％のアクリル酸メチルの重合残基を含む場合には、このポリマーは少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも５５重量％、好ましくは少なくとも６０重量％の（メタ）アクリル酸C_1－C_{18}アルキルの重合残基を含む。好ましくは、ポリマーが少なくとも２５重量％のアクリル酸メチルの重合残基を含む場合には、このポリマーは少なくとも１０重量％、好ましくは少なくとも１２重量％、好ましくは少なくとも１４重量％、好ましくは少なくとも１６重量％のアクリル酸の重合残基を含む。

【００１５】

好ましくは、ポリマーは、構造H_2C＝Ｃ（Ｒ）Ｃ（Ｏ）Ｘ（CH_2CH_2O）$_n$（ＣＨ（Ｒ’）CH_2O）$_m$Ｒ”もしくはH_2C＝Ｃ（Ｒ）$C_6H_4C(CH_3)_2NHCO_2$（CH_2CH_2O）$_n$（ＣＨ（Ｒ’）CH_2O）$_m$Ｒ”のモノマーの重合残基を１８重量％以下、好ましくは１５重量％以下、好ましくは１２重量％以下、好ましくは１０重量％以下、好ましくは８重量％以下、好ましくは６重量％以下、好ましくは４重量％以下、

好ましくは２重量％以下含む。構造$H_2C=C(R)C(O)X(CH_2CH_2O)_n(CH(R')CH_2O)_mR"$もしくは$H_2C=C(R)C_6H_4C(CH_3)_2NHCO_2(CH_2CH_2O)_n(CH(R')CH_2O)_mR"$のモノマーにおいては、好ましい（メタ）アクリル酸$C_8-C_{25}$アルキルは（メタ）アクリル酸$C_{12}-C_{22}$アルキル、好ましくは（メタ）アクリル酸$C_{16}-C_{22}$アルキル、好ましくは（メタ）アクリル酸$C_{12}-C_{18}$アルキルである。典型的には、構造$H_2C=C(R)C(O)X(CH_2CH_2O)_n(CH(R')CH_2O)_mR"$を有するモノマーにおいては、Ｘは Ｏであり；Ｒ”はC_8-C_{25}アルキル、好ましくは$C_{12}-C_{22}$アルキル、好ましくは$C_{16}-C_{22}$アルキルであり；ｎは１５～３０でありかつｍは０～５であり；好ましくはｎは１８～２５でありかつｍは０～３であり；好ましくはｎは１８～２５でありかつｍは０～２であり；Ｒ’およびＲはメチルである。好ましくは、ポリマーは、アクリル系モノマーではないモノマーの重合残基を１０重量％以下、好ましくは７重量％以下、好ましくは５重量％以下、好ましくは２重量％以下含む。

【００１６】

ポリマーは架橋ポリマーであることができ、すなわち、架橋剤、例えば、２以上の非共役エチレン性不飽和基を有するモノマーが重合中にコポリマー成分と共に含まれる。このようなモノマーの好ましい例には、例えば、ジもしくはトリアリルエーテル、およびジオールもしくはポリオールのジもしくはトリ－（メタ）アクリリルエステル（例えば、トリメチロールプロパンジアリルエーテル（ＴＭＰＤＥ）、エチレングリコールジメタクリラート）、ジ－もしくはトリ－酸のジもしくはトリ－アリルエステル、（メタ）アクリル酸アリル、ジビニルスルホン、トリアリルホスファート、ジビニル芳香族（例えば、ジビニルベンゼン）が挙げられる。好ましくは、ポリマー中に重合された架橋剤残基の量は０．３重量％以下、好ましくは０．２重量％以下、好ましくは０．１重量％以下、好ましくは０．０５重量％以下、好ましくは０．０２重量％以下、好ましくは０．０１重量％以下である。

【００１７】

好ましくは、ポリマーは、水性媒体中に分散された離散粒子としてポリマーを含む水性組成物として提供される。この水性分散物においては、ポリマー粒子の平均粒子直径は典型的には、２０～１，０００ｎｍの範囲内、好ましくは５０～５００ｎｍの範囲内、より好ましくは７５～３５０ｎｍの範囲内である。本明細書において粒子サイズはニューヨーク州ホルツビルのブルックハーベンインスツルメンツコーポレーションによって製造されたブルックハーベンモデルＢＩ－９０粒子サイズ測定装置を用いて決定される「有効直径」として報告されるものである。水性分散物中のポリマー粒子の量は、典型的には、水性分散物の重量を基準にして１５～６０重量％、好ましくは２０～５０重量％の範囲内である。

【００１８】

好ましくは、液体洗濯洗剤組成物のｐＨは６～１２、好ましくは６．５～１０．５、好ましくは７～１０、好ましくは８～１０、好ましくは８～９．５の範囲にあるように調節される。配合物のｐＨを調節するのに好適な塩基には、無機塩基、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム；水酸化アンモニウム；並びに有機塩基、例えば、モノ－、ジ－もしくはトリ－エタノールアミンが挙げられる。塩基の混合物が使用されうる。水性媒体のｐＨを調節するのに好適な酸には、無機酸、例えば、塩酸、リン酸および硫酸；並びに有機酸、例えば、酢酸が挙げられる。酸の混合物が使用されうる。配合物は塩基を用いてより高いｐＨに調節され、次いで酸を用いて上記範囲に滴定で戻されることができる。

【００１９】

本発明の方法に使用するのに好適な重合技術には、乳化重合および溶液重合、好ましくは乳化重合が挙げられる。水性乳化重合プロセスは典型的には、水性反応混合物中で行われ、この水性反応混合物は、水性反応媒体中に少なくとも１種のモノマー、および様々な合成アジュバント、例えば、フリーラジカル源、緩衝剤、および還元剤を含む。場合によっては、分子量を制限するために、連鎖移動剤、好ましくはメルカプタン、好ましくはＣ

$_{8}$－Ｃ$_{12}$アルキルメルカプタン（例えば、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｎＤＤＭ）が使用され；好ましくは０．５％以下の連鎖移動剤が使用される。水性反応媒体は水性反応混合物の連続流体相であり、かつ水性反応媒体の重量を基準にして５０重量％を超える水および場合によっては１種以上の水混和性溶媒を含む。好適な水混和性溶媒には、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、エチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルおよびジアセトンアルコールが挙げられる。好ましくは、水性反応媒体は、水性反応媒体の重量を基準にして９０重量％を超える水、より好ましくは９５重量％を超える水を含む。最も好ましいのは、水性反応媒体の重量を基準にして９８～１００重量％の水を含む水性反応媒体である。

【００２０】

ポリマーは、重合が熱酸化剤、好ましくは過硫酸のナトリウム、アンモニウム、カリウム塩を用いる熱酸化剤の存在下で、起こる熱開始方法によって製造されうる。

【００２１】

ポリマーは、酸化剤、還元剤および金属触媒の存在下であって、かつ少なくとも５つの炭素原子を有するアルキル基を含むペルエステル、ヒドロペルオキシド、もしくはペルオキシドの実質的に非存在下で、重合の少なくとも３０％が起こるレドックス方法によって製造されうる。このレドックスシステムは１種以上の酸化剤を好適な還元剤および金属触媒と組み合わせて使用する。好ましくは、全モノマーの少なくとも４０重量％、好ましくは少なくとも５０重量％、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％、好ましくは少なくとも８０重量％はレドックスシステムの存在下で重合される。モノマーの全重量はレドックスシステムが添加される時点ですでに重合されたモノマーを含む。好適な酸化剤には、例えば、ｔ－アルキルヒドロペルオキシド、ｔ－アルキルペルオキシドおよびｔ－アルキルペルエステル（それぞれの場合において、ｔ－アルキル基は５個より少ない炭素原子を有する）；過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過硫酸塩、過炭酸塩、過ホウ酸塩、過リン酸およびその塩、過マンガン酸カリウム、並びにペルオキソ二硫酸のアンモニウムもしくはアルカリ金属塩が挙げられる。好ましい酸化剤には、過硫酸塩、過炭酸塩および過ホウ酸塩が挙げられ；好ましくは過硫酸塩が挙げられる。本発明の方法においては、重合は少なくとも５個の炭素原子を有するアルキル基を含むペルオキシド、ヒドロペルオキシドまたはペルエステルの実質的に非存在下で起こる。本明細書において、語句「実質的に非存在下で」とは、酸化剤が、Ｃ$_{5}$またはそれより大きいアルキル基を有するペルオキシド、ヒドロペルオキシドまたはペルエステルを５重量％未満、好ましくは２重量％未満、好ましくは１重量％未満、好ましくは０．５重量％未満、好ましくは０．１重量％未満、好ましくは０重量％しか含まないことを意味する。好ましくは、重合はあらゆるペルオキシド、ヒドロペルオキシドまたはペルエステルの実質的に非存在下で行われる。好ましくは、酸化剤はモノマーの全重量を基準にして、全量で０．０１～１重量％、好ましくは０．０３～０．５重量％、好ましくは０．０５～０．２５重量％で存在する。好適な還元剤には、ナトリウムスルホキシラートホルムアルデヒド、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、硫黄含有酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、ヒドロ亜硫酸塩、硫化物、水硫化物、亜ジチオン酸塩、ホルマジンスルフィン酸（ｆｏｒｍａｄｉｎｅｓｕｌｆｉｎｉｃ ａｃｉｄ）、ヒドロキシメタンスルホン酸、ナトリウム２－ヒドロキシ－２－スルフィナト酢酸、アセトンビサルファイト（ａｃｅｔｏｎｅ ｂｉｓｕｌｆｉｔｅ）、アミン、例えば、エタノールアミン、酸、例えば、グリコール酸、グリオキシル酸水和物、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、ならびに前記の酸の塩が挙げられる。好ましい還元剤はイソアルコルビン酸である。好ましくは、還元剤は、モノマーの全重量を基準にして、全量で０．０１～１重量％、好ましくは０．０３～０．４重量％、好ましくは０．０５～０．２重量％で存在する。好適な金属触媒はレドックス反応触媒金属塩であり、例えば、鉄、銅、マンガン、銀、白金、バナジウム、ニッケル、クロム、パラジウムおよびコバルトが挙げられる。好ましい金属触媒は鉄、銅およびこれらの組み合わせから選択され；好ましくは鉄である。好ましくは、金属触媒は、モノマーの全重量中の金属イオン含

量を基準にして、全量で少なくとも０．１ｐｐｍ、好ましくは少なくとも０．５ｐｐｍ、好ましくは少なくとも１ｐｐｍ、好ましくは少なくとも２ｐｐｍ、好ましくは少なくとも３ｐｐｍ、好ましくは少なくとも４ｐｐｍで存在し；好ましくは金属触媒は、全量で、１００ｐｐｍ以下、好ましくは５０ｐｐｍ以下、好ましくは２５ｐｐｍ以下、好ましくは２０ｐｐｍ以下で存在する。モノマーの全重量は、酸化剤、還元剤および金属イオンが添加される時点ですでに重合されたモノマーを含む。酸化剤、還元剤および金属イオンで触媒された重合反応の部分が触媒金属を含む装置、例えば、スチール反応器と接触して行われる場合には、追加の金属イオンを他の反応物質と共に添加する必要がない場合がある。本発明のある好ましい実施形態においては、モノマー混合物の一部分は、酸化剤を開始剤として使用して部分的に重合され、次いで、残りのモノマーを添加して、酸化剤、還元剤および金属触媒の存在下で重合される。好ましくは熱酸化剤を用いて、全モノマーの５０重量％未満、好ましくは２５重量％未満、好ましくは１５重量％未満、好ましくは１０重量％未満が重合される。この熱重合される物質は重合の開始時にその場で、またはあらかじめ製造されたポリマーシードから、または「チェイサー（ｃｈａｓｅｒ）」添加の結果として形成されうる。さらに、重合はレドックスプロセス（酸化剤／還元剤／および金属触媒）を使用して開始されることができ、第二段階は熱プロセスを使用することができた。このプロセスのレドックス部分は漸次フィード、ショット、フィードとその後のショット、もしくはショットとその後のフィード、または他の可能な組み合わせであることができる。ショット添加は、比較的短い時間、例えば、２０分未満、好ましくは１５分未満、好ましくは１０分未満にわたってモノマーが添加される添加であり、その結果、その添加の後で反応混合物はかなりの未反応のモノマーを含むであろう。典型的には、ショット添加はモノマーのみを含み、触媒は別に、好ましくはこのショット添加の後で、反応混合物に添加される。重合のほとんど、すなわち、少なくとも８５％、好ましくは少なくとも９０％、好ましくは少なくとも９５％が完了した後で、残留するモノマーのほとんどを重合させるように追加の開始剤が「チェイサー」として添加されることができる。チェイサーは熱開始剤またはレドックスシステムであることができる。

【００２２】

典型的なレドックス重合がポリマーＮの製造について以下のように例示される。機械式攪拌装置、加熱マントル、熱電対、凝縮器、並びにモノマー、開始剤および窒素の添加のための入口を備えた１リットル丸底フラスコに、２７１．２グラムの脱イオン水を入れた。この混合物を攪拌する様にセットし、４５℃に加熱した。この反応系は重合の開始前に窒素で１時間スパージされた。５．７８グラムの２８％ラウリル硫酸ナトリウムおよび１２４．５グラムの脱イオン水を磁気攪拌しつつ容器に入れることによりモノマーコフィード溶液が製造された。１４．２６グラムのＭＡ－２０をこの容器に入れて、次いで、１００グラムのＢＡ、次いで、８７グラムのＭＡＡをゆっくりと添加し、滑らかで安定なモノマーエマルションを形成した。この溶液をケトルへの添加のためのシリンジに入れた。０．２９グラムの過硫酸ナトリウムおよび１０．７グラムの脱イオン水を添加することによりケトル触媒チャージが調製され、とっておかれた。０．０６グラムのイソアスコルビン酸および１３．３グラムの脱イオン水のケトルアクチベータ溶液が製造され、とっておかれた。

【００２３】

０．５９５グラムの過硫酸ナトリウムおよび３９．３グラムの脱イオン水のコフィード触媒溶液が製造され、ケトルへの添加のためのシリンジに入れられた。０．１１９グラムのイソアスコルビン酸および４０グラムの脱イオン水のコフィードアクチベータ溶液が製造され、ケトルへの添加のためのシリンジに入れられた。

【００２４】

４５℃で１時間のスパージ後、５．７３グラムの２８％ラウリル硫酸ナトリウムが４グラムの脱イオン水すすぎと共に、ケトルに入れられた。４５℃で、０．８グラムの０．１５％硫酸鉄七水和物溶液がこのケトルに添加され、その後すぐにイソアスコルビン酸ケトルアクチベータ、次いで過硫酸ナトリウム触媒溶液を添加した。モノマーエマルションコ

フィードおよび触媒コフィードが同時に開始された。モノマーエマルションコフィードは３．７グラム／分の割合で９０分間にわたって添加された。コフィードアクチベータおよび触媒溶液は０．４グラム／分の割合で合計１００分間で添加された。これらコフィードの完了後に、反応系は４５℃で１０分間保持された。

【００２５】

この保持中に、チェイサー溶液の２つの同じセットが準備された。０．０７１グラムのイソアスコルビン酸が６．６グラムの脱イオン水に溶かされ、そして０．１５グラムの７０％ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシドが６．６グラムの脱イオン水と混合され、両方のセットはとっておかれた。上記保持の終わりの時に、チェイサー溶液の第１のセットがショットでこのケトルに添加され、２０分間保持された。この保持の後で、チェイサーセット２がショットで添加され、２０分間保持された。このチェイサーの完了時に、反応系は室温に冷却され、１００メッシュバッグを通してろ過された。最終的なエマルションポリマーは２５．０％の固形分を有していた。

【実施例】

【００２６】

【表１】

実施例

ポリマー #	組成（全モノマーの重量%）	Mw	重合プロセス
A	50 EA/40 MAA/10 MA-20（比較）	706,530	熱
B	24 EA/24 BA/42 MAA/10 MA-20	637,780	熱
C	36 EA/12 BA/42 MAA/10 MA-20	534,960	熱
D	36 EA/12 BMA/42 MAA/10 MA-20	609,900	熱
E	36 EA/12 EHA/42 MAA/10 MA-20	687,730	熱
F	36 EA/12 LMA/42 MAA/10 MA-20	202,340	熱
G	23.2 EA/11.6 BA/11.6 EA/43.9 MAA/9.7 MA-20		熱
H	20 EA/20 BA/45 MAA/15 MA-20		熱
I	44 EA/4 EHA/42 MAA/10 MA-20		熱
J	39 EA/9 EHA/42 MAA/10 MA-20		熱
K	60 MA/10 MAA/20 AA/10 MA-22（比較）		レドックス
L	40 MA/20 BA/10 MAA/20 AA/10 MA-22		レドックス
M	50 EA/45 MAA/5 MA-20（比較）		レドックス
N	50 BA/45 MAA/5 MA-20		レドックス
O	55 EA/45 MAA（比較）		熱
P	35 EA/20 BA/45 MAA		熱
Q	40 EA/15 EHA/45 MAA		熱
R	52 EA/10 MAA/20 AA/18 MA-20//0.116 TMPDE-90/0.1 nDDM		レドックス
S	26 EA/26 BA/10 MAA/20 AA/18 MA-20//0.116 TMPDE-90/0.1 nDDM		レドックス

【００２７】

ここで言及されるアクリル系モノマーには、アクリル酸（ＡＡ）、メタクリル酸（ＭＡＡ）、アクリル酸エチル（ＥＡ）、アクリル酸ｎ－ブチル（ＢＡ）、メタクリル酸ｎ－ブチル（ＢＭＡ）、アクリル酸２－エチルヘキシル（ＥＨＡ）、アクリル酸メチル（ＭＡ）、メタクリル酸ラウリル（ＬＭＡ）、ＭＡ－２０（C_{16}－C_{18}アルコールの２０モル

エトキシ化物のメタクリル酸エステル）、ＭＡ－２２（C_{22}アルコールの２５モルエトキシ化物のメタクリル酸エステル）が挙げられる。ｎ－ドデシルメルカプタン（ｎＤＤＭ）が多くの場合連鎖移動剤として使用される。各モノマーの量は全モノマー（ｎＤＤＭを含まない）量のパーセントとして計算され、ｎＤＤＭの量も全モノマーのパーセントとして示され、すなわち、モノマーパーセンテージはｎＤＤＭ抜きで合計１００になる。

【００２８】

Ｗｉｔｃｏ９０フレーク＝アニオン性ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（線状アルキルベンゼンスルホン酸塩）、９０％活性；ＮＥＯＤＯＬ２５－７アルコールエトキシラート（ＡＥ）＝アルコール１モルあたり平均約７モルのエチレンオキシドを有する非イオン性C_{12}－C_{15}アルコール（１００％活性）。アルキルエトキシラート硫酸金属塩（ＡＥＯＳ）の例には、ＷＩＴＣＯＬＡＴＥ　ＬＥＳ－６０Ｃ＝アニオン性C_{12}－C_{14}（３モルＥＯ）硫酸ナトリウム、６０％活性；ＥＭＰＩＣＯＬ　ＥＳＢ７０＝アニオン性C_{12}－C_{14}（２モルＥＯ）硫酸ナトリウム、７０％活性；が挙げられる。

【００２９】

均質な液体を確実にするために、配合物は以下の６工程で製造された。

【表２】

工程		
1	LABS/AEOS/AEを秤量	3540 rpmで1分間混合*
2	プロピレングリコールおよびエタノールを添加	3540 rpmで1分間混合
3	脱イオン水を添加	3540 rpmで1分間混合
4	クエン酸溶液を添加	3540 rpmで1分間混合
5	レオロジー調整剤を添加	3540 rpmで1分間混合
6	水酸化ナトリウム溶液を添加	3540 rpmで1分間混合

＊二軸スピードミキサーを使用（設定３３で３５４０ｒｐｍ）

【００３０】

界面活性剤がプラスチックマックス１００スピードミキサーカップに入れられ、スピードミキサー（ＦｌａｃｋＴｅｋ　ＳｐｅｅｄＭｉｘｅｒ（商標）モデルＤＡＣ１５０ＦＶＺ－Ｋ）で３５４０ｒｐｍで１分間ブレンドされた。次いで、プロピレングリコールおよびエタノールが添加され、再び混合された。次いで、クエン酸（水性３５重量％）が添加され、混合された。レオロジー調整剤が添加され、混合された。最後に、水酸化ナトリウム（水性３０重量％）が添加され、混合された。サンプルは室温で一晩保存され、２日目にスピードミキサーで３５４０ｒｐｍで１分間再混合された。

【００３１】

３日目に、全てのサンプルはまずスピードミキサーで３５４０ｒｐｍで１分間再混合された。次いで、セミマイクログラス組み合わせ電極（サーモサイエンティフィックＲＯＳＳ８１０３ＢＮ）を備えたＯｒｉｏｎ４ＳｔａｒｐＨ計を用いて、各サンプルのｐＨが測定された。このｐＨ計は、使用前にｐＨ４、７、１０の緩衝液で較正された。次いで、水酸化ナトリウム溶液もしくはクエン酸溶液を用いて、各サンプルのｐＨが８．２～８．４に調節された。

【００３２】

約０．７ｍＬのサンプルが１ｍＬガラスバイアルに分配され、ＰＩＣＡ　ＩＩ透明度測定のために蓋をされた。ピペットを用いて、約４～５ｍＬのサンプルが自動化アントンパール（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ）レオロジー測定のためのＰＰＲ試験管に注がれもしくは入れられた。バイアルに泡を入れないことに注意する。

【００３３】
特性評価：
自動化アントンパールＭ－３０１レオメータを用いてレオロジー試験が行われた。粘度は２０～４０℃の温度で剪断速度０．１～１１７ｓ$^{-1}$で測定された。透明度および相安定性は、相特定および特性評価装置（Ｐｈａｓｅ　Ｉｄｅｎｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ　Ａｐｐａｒａｔｕｓ：ＰＩＣＡ）を用いて、５、２０および４５℃で測定された。標準側方照明（ｓｉｄｅ　ｌｉｇｈｔｉｎｇ）方法および平面偏光照明（ｐｌａｎｅ　ｐｏｌａｒｉｚｅｄ　ｌｉｇｈｔｉｎｇ）方法の両方を用いて、各サンプルのイメージが得られた。透明度および相の数を処理するために、エポック（Ｓｙｍｙｘ、カリフォルニア）ソフトウェアが使用された。

【００３４】
比較例１：
３種の界面活性剤ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（比率０．３３３／０．３３３／０．３３３）の界面活性剤３３％の界面活性剤システムにおいて、１．２５％のポリマーＡが添加された。この配合物はｐＨ８．２に調節された。２０および４０℃でのポア（ｐｏｕｒ）剪断粘度（２０ｓ$^{-1}$の剪断速度）は５９５および２２３ｃＰであり、並びに５，２０および４５℃での透明度はそれぞれ２３、１７および１２であった。

【００３５】
実施例１～５
比較例１と同じ界面活性剤システムにおいて、１．２５％の新規レオロジー調整剤が添加された。この配合物はｐＨ８．２に調節された。２０および４０℃でのポア剪断粘度（２０ｓ$^{-1}$の剪断速度）並びに５，２０および４５℃での透明度が測定された。結果は表３に示される。新規レオロジー調整剤は対照のポリマーＡよりも有意に高い粘度を有している。例えば、実施例１はポリマーＡよりも４０％増加した粘度を有している。新規レオロジー調整剤は、試験された３つ全ての温度で対照のポリマーＡよりも高い透明度（低い透明度数（ｃｌａｒｉｔｙ　ｎｕｍｂｅｒ））を有する。

【００３６】
実施例１～５の配合物：３３％界面活性剤の洗濯用液体配合物（センターポイント；Ｃｅｎｔｅｒ　Ｐｏｉｎｔ）
【表３】

成分	活性物の量	湿潤重量 (g)
LABS (90%)	11.0%	6.1050
AEOS (70%)	11.0%	7.8729
AE (100%)	11.0%	5.4945
プロピレングリコール (100%)	7.9%	3.9500
エタノール (100%)	3.4%	1.7000
D.I.H2O	残部	15.9606
クエン酸　(35%)	2.6%	3.7143
ポリマーA又は他のポリマー(~30%)	1.25%	2.0833
NaOH (30%)	pH 8.3にする量	

【００３７】
ネフェロメトリック濁度単位（Ｎｅｐｈｅｌｏｍｅｔｒｉｃ　Ｔｕｒｂｉｄｉｔｙ　Ｕ

ｎｉｔｓ：ＮＴＵ）が示されることを除いて、透明度および相安定性を測定するために、相特定および特性評価装置（ＰＩＣＡ　ＩＩ）が使用された。エポックソフトウェア（Ｓｙｍｙｘ、カリフォルニア州）「ＰＩＣＡ　ＩＩ　Ｖ１０．０．５－現行バージョン」が使用された。蓋をされた１ｍＬガラスバイアル中の各サンプルが、ロボットグリッパーアームで９６ウェルアルミニウムプレートから筐体に移された。この筐体内でキヤノンレーベルＸＴｉカメラを用いて標準白色光および平面偏光の双方を用いてイメージが得られた。ＰＩＣＡ　ＩＩはサンプル間の相対的濁度比較提供するが、ネフェロメトリック濁度単位（ＮＴＵ）での絶対的濁度を提供しない。ＰＩＣＡ　ＩＩ透明度数はＮＴＵとの直接的な相関性を有していない。しかし、両方の試験は与えられたサンプルについて同様の結論をもたらす。２０以下のＰＩＣＡ　ＩＩ透明度値はサンプルが目視で透明であることを示す。透明度数がより高くなると、配合物はより曇っている。ＰＩＣＡ　ＩＩは透明度データに加えて、見た目のイメージも提供する。

【００３８】

実施例１～５および比較例１のポア剪断粘度および透明度比較

【表４】

	ポリマー	粘度 20°C (cP)	粘度 40°C (cP)	透明度 5°C	透明度 20°C	透明度 45°C
比較例 1	A	595	223	23	17	12
実施例 1	B	833	303	10	4	4
実施例 2	C	670	274	13	6	5
実施例 3	D	693	253	13	9	7
実施例 4	E	789	300	8	5	4
実施例 5	F	763	267	16	6	5

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．３３３／０．３３４／０．３３３）、界面活性剤合計濃度３３％、ポリマー量１．２５％。

【００３９】

比較例２：

３種の界面活性剤ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（比率０．２７０／０．３４８／０．３８２）の界面活性剤３６％の界面活性剤システムにおいて、０．８％のポリマーＡが添加された。この配合物はｐＨ８．３に調節された。２０および４０℃でのポア剪断粘度（２０ｓ$^{-1}$の剪断速度）は４１２および１３２ｃＰであり、並びに５，２０および４５℃での透明度はそれぞれ２５、２２および１４であった。

【００４０】

実施例６～８

比較例１と同じ界面活性剤システムにおいて、０．８％の新規レオロジー調整剤が添加された。この配合物はｐＨ８．３に調節された。２０および４０℃でのポア剪断粘度（２０ｓ$^{-1}$の剪断速度）並びに５，２０および４５℃での透明度が測定された。結果は表４に示される。新規レオロジー調整剤は対照のポリマーＡよりも有意に高い粘度を有している。例えば、実施例７はポリマーＡよりも３２％増加した粘度を有している。新規レオロジー調整剤は、試験された３つ全ての温度で対照のポリマーＡよりも高い透明度（低い透明度数）を有する。

【００４１】

実施例６～８の配合物：３６％界面活性剤の洗濯用液体配合物

【表５】

成分	活性物の量	湿潤重量 (g)
LABS (90%)	9.7%	5.4000
AEOS (70%)	12.5%	8.9486
AE (100%)	13.8%	6.8760
プロピレングリコール (100%)	7.9%	3.9500
エタノール (100%)	3.4%	1.7000
D.I.H2O	残部	15.1001
クエン酸 (35%)	2.6%	3.7143
ポリマーA又は他のポリマー(~30%)	0.80%	1.3333
NaOH (30%)	pH 8.3にする量	

【００４２】

実施例１～５および比較例２のポア剪断粘度および透明度（ＰＩＣＡ）比較

【表６】

	ポリマー	粘度 20°C	粘度 40°C	透明度 5°C	透明度 20°C	透明度 45°C
比較例 2	A	412	132	25	22	14
実施例 6	B	491	163	7	5	4
実施例 7	E	545	175	6	5	4
実施例 8	F	511	161	9	7	5

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．２７０／０．３４８／０．３８２）、界面活性剤合計濃度３６％、ポリマー量０．８％。

【００４３】

比較例３：

３種の界面活性剤ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（比率０．６０／０．０２／０．３８）の界面活性剤３３％の界面活性剤システムにおいて、０１．２％のポリマーＡが添加された。この配合物はｐＨ８．３に調節された。２０および４０℃でのポア剪断粘度（２０s^{-1}の剪断速度）は３８９および１７０ｃＰであり、並びに５，２０および４５℃での透明度はそれぞれ４１、３８および２７であった。

【００４４】

実施例９～１０

比較例３と同じ界面活性剤システムにおいて、１．２％の新規レオロジー調整剤が添加された。この配合物はｐＨ８．３に調節された。２０および４０℃でのポア剪断粘度（２０s^{-1}の剪断速度）並びに５，２０および４５℃での透明度が測定された。結果は表５に示される。新規レオロジー調整剤は対照のポリマーＡよりも有意に高い粘度を有している。例えば、実施例８はポリマーＡよりも２７％増加した粘度を有している。新規レオロジー調整剤は、試験された３つ全ての温度で対照のポリマーＡよりも高い透明度（低い透

明度数）を有する。

【００４５】

実施例９～１０の配合物：３３％界面活性剤で低ＡＥＯＳの洗濯用液体配合物

【表７】

成分	活性物の量	湿潤重量 (g)
LABS (90%)	19.8%	11.0000
AEOS (70%)	0.7%	0.4714
AE (100%)	12.5%	6.2700
プロピレングリコール (100%)	7.9%	3.9500
エタノール (100%)	3.4%	1.7000
D.I.H2O	残部	17.7906
クエン酸 (35%)	2.6%	3.7143
ポリマーA又は他のポリマー(~30%)	1.20%	2.0000
NaOH (30%)	pH 8.3にする量	

【００４６】

実施例１～５および比較例２のポア剪断粘度および透明度比較

【表８】

ポリマーの種類	ポリマー	粘度 20°C	粘度 40°C	透明度 5°C	透明度 20°C	透明度 45°C
比較例 3	A	389	170	41	38	27
実施例 9	B	493	220	5	6	5
実施例 10	E	487	214	7	6	6

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．６／０．０２／０．３８）、界面活性剤合計濃度３３％、ポリマー量１．２％。

【００４７】

３６％界面活性剤配合物中の０．５％のポリマーＡ、Ｂ、ＧおよびＨ

３６％界面活性剤の洗濯用液体配合物（ｐＨ８．２に調節）

【表９】

化学物質	添加した重量%
NANSA SS/U -30%活性 (C12-C14線状アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	30,0 [9% 活性物]
EMPICOL ESB 70%活性 (C12-C14ラウリルエーテル硫酸ナトリウム 2-3 EO)	17,1 [12% 活性物]
アルコールエトキシラート (NEODOL 25-7; C12-15 7モルエトキシ化)	15,0 [15% 活性物]
ポリプロピレングリコール 400	4,0
エタノール／香料	0,0
NaCl	0,0
クエン酸ナトリウム	3,0
水	20,9
ポリマー＋水	10

【００４８】
【表１０】

	ポリマー			
	A (比較)	B	G	H
剪断速度 (秒$^{-1}$)	粘度 (CPS)			
20	511	710	650	585
10	515	724	663	594
1	522	757	700	615
透明度 (NTU)	116.8	23.5	3.2	35.1

上記レオロジーデータはＴＡインスツルメンツＡＲ２０００レオメータを用いて２０℃で集計された。ＮＴＵはネフェロメータを用いて室温で測定された。

【００４９】

硫酸塩を含まないシャンプー配合物におけるレオロジー調整剤

配合は以下の通りである：

硫酸塩を含まないシャンプーは１０％のスルホコハク酸ラウレス二ナトリウム１０％およびコカミドプロピルベタイン２％（界面活性剤合計１２％）を含んでいる。

【００５０】

硫酸塩を含まないシャンプーの配合

【表１１】

化学物質	組成	活性物％	活性物量％	湿潤重量(g)
D.I 水		100%	残部	47.77
ポリマーA又は他のポリマー		30%	1.2%	3.00
トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	100%	0.4%	0.30
ケムシナート DSLS	スルホコハク酸ラウレス二ナトリウム	39%	10%	19.28
トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	100%	0.5%	0.38
ケムベタインC	コカミドプロピルベタイン	35%	2%	4.28

トリエタノールアミンが添加されて、ｐＨ７．０にされた。

【００５１】

ｐＨ７で、より疎水性の骨格を有する新規レオロジー調整剤は、硫酸塩を含まない界面活性剤１２％のものをポリマーＡほど増粘させない。高い透明度数（曇り）を有するポリマーＦを除いて、他の新規のレオロジー調整剤はポリマーＡと同様の透明度を有している。

【００５２】

粘度およびＰＩＣＡ透明度数

【表１２】

ポリマー	$20s^{-1}$での粘度		PICA II
	20°C	40°C	透明度
なし	2	2	4
A	1611	555	6
B	470	255	6
C	793	269	4
D	661	295	5
E	587	206	10
F	279	119	32

【００５３】

レオロジー調整剤のＥＨＡ量が粘度および透明度に及ぼす影響

配合は３３％界面活性剤の洗濯用液体配合物（センターポイント）について上述したのと同じである。

【００５４】

様々なＥＨＡレベルでの粘度およびＰＩＣＡ透明度数

【表１３】

ポリマー	$20s^{-1}$での粘度		PICA II
	20°C	40°C	透明度
A	595	223	17
I	677	257	10
J	815	317	4
E	789	300	4

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．３３３／０．３３４／０．３３３）、界面活性剤合計濃度３３％、ポリマー量１．２５％。

【００５５】

最も高い粘度は９％のＥＨＡを含むポリマーＪレオロジー調整剤についてである。４％のＥＨＡでは、ポリマーＩの粘度はポリマーＡの粘度よりも依然として高く、かつ透明度もより良好である。

【００５６】

ポリマーＫ変異型が粘度および透明度に及ぼす影響

配合は３３％界面活性剤の洗濯用液体配合物（センターポイント）について上述したのと同じである。

【００５７】

ＢＡ（ＳＩＰＯＭＥＲ　ＢＥＭホーブ（Ｐｈｏｂｅ））を伴うポリマーＫ（比較）の粘度およびＰＩＣＡ透明度数

【表１４】

ポリマー	$20s^{-1}$での粘度		PICA II
	20°C	40°C	透明度
K	335	125	50
L	738	276	4

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．３３３／０．３３４／０．３３３）、界面活性剤合計濃度３３％、ポリマー量１．２５％。

【００５８】

１０％シポマーホーブ（Ｓｉｐｏｍｅｒ　ｐｈｏｂｅ）を伴うポリマーＫベースのレオロジー調整剤については、２０％ＢＡを含むポリマーＬの粘度は、ＢＡを含まないポリマーＫの粘度の２倍を超えている。さらに、ポリマーＬ（２０％）ＢＡの透明度はポリマーＫの透明度よりもかなり良好である。

【００５９】

界面活性剤合計量が粘度および透明度に及ぼす影響（１０および１５％）

配合物は１／１／１の比率のＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（３．３３％／３．３４％／３．３３％）を有する１０％界面活性剤、および１．２５％の量のレオロジー調整剤を含む。

【００６０】

１０％界面活性剤濃度での粘度およびＰＩＣＡ透明度数

【表１５】

ポリマー	$20s^{-1}$での粘度		PICA II
	20°C	40°C	透明度
ポリマー A	786	205	5
B	642	170	9
C	642	159	6
D	758	185	8
E	614	162	23
F	351	98	76

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．３３３／０．３３４／０．３３３）、界面活性剤合計濃度１０％、ポリマー量１．２５％。

【００６１】

１０％の界面活性剤合計濃度において、ポリマーＡは、増大した疎水性骨格を有する新規レオロジー調整剤よりも高い粘度および良好な透明度を有する。

【００６２】

配合物は１／１／１の比率のＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（５％／５％／５％）を有する１５％界面活性剤、および１．２５％の量のレオロジー調整剤を含む。

【００６３】

１５％界面活性剤濃度での粘度およびＰＩＣＡ透明度数

【表１６】

ポリマー	$20s^{-1}$での粘度		PICA II
	20°C	40°C	透明度
A	791	229	10
B	878	254	5
C	765	220	5
D	826	210	5
E	838	237	9
F	474	118	30

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．３３３／０．３３４／０．３３３）、界面活性剤合計濃度１５％、ポリマー量１．２５％。

【００６４】

１５％の界面活性剤合計濃度において、増大した疎水性骨格を有するいくつかの新規レオロジー調整剤（Ｂ、Ｄ、Ｅ）は、対照であるポリマーＡと同等もしくはより高い粘度および良好な透明度を有する。

【００６５】

ポリマーＭ（比較）およびポリマーＮでの粘度および透明度数

【表１７】

ポリマー	$20s^{-1}$での粘度		NTU
	20°C		透明度
M	553		860
N	792		2

ベース配合物：ＬＡＢＳ／ＡＥＯＳ／ＡＥ（０．３３３／０．３３４／０．３３３）、界面活性剤合計濃度３６％、ポリマー量０．５％。

【００６６】

２６％界面活性剤配合物中での、アルキルキャップポリアルキレンオキシドモノマー残基（ポリマーＯ、ＰおよびＱ）を有しないポリマーの１％での効果（以下に示されるポリマーＲおよびＳについては、ポリマーＲおよびＳは２％で存在した）。

【００６７】

【表１８】

	ポリマー			
	A（比較）	O	P	Q
剪断速度（秒$^{-1}$）	粘度 (CPS)	粘度 (CPS)	粘度 (CPS)	粘度 (CPS)
100	1127	281	684	1200
50	1214	281	740	1310
10	1470	287	874	1667
1.2	1834	295	1010	2030
0.1	2295	310	1068	2295
透明度(NTU)	36.1	33	2.6	2.9

上記レオロジーデータはＴＡインスツルメンツＡＲ２０００レオメータを用いて２０℃で集計された。ＮＴＵはネフェロメータを用いて室温で測定された。

【００６８】

相分離に及ぼす界面活性剤およびポリマーの影響

【表１９】

パラメータ	コメント	最小	最大
界面活性剤ブレンド (LABS, AEOS, AE)		後述の表を参照	
界面活性剤濃度	3種の濃度	22%, 33%, 44%	
ポリマー(固形分基準)		0.5%	2%
エタノール	固定	3.40%	3.40%
プロピレングリコール	固定	7.90%	7.90%
水	DI 水	必要に応じて	
クエン酸 (MW = 192.12)	固定	2.6%	2.6%
水酸化ナトリウム	可変	pH 8.3 にする量	
pH	固定 (+/- 0.1)	8.3	8.3
添加順序		界面活性剤ブレンド > プロピレングリコール > エタノール > 水 > クエン酸又はクエン酸ナトリウム > ポリマー > 苛性アルカリ	

【００６９】

【表２０】

ポリマー	% LABS	% AEOS	% AE	% 界面活性剤	%ポリマー	粘度 (20s-1)	透明度 8d	相の数
A	16.67	66.67	16.67	33	1.25	1794	7	1
A	0.00	100.0	0.00	22	0.50	225	8	1
A	50.00	50.00	0.00	44	2.00	2288	6	1
A	33.33	33.33	33.33	33	1.25	519	17	1
A	0.00	50.00	50.00	44	2.00	497	50	2
A	50.00	50.00	0.00	22	0.50	246	11	1
A	50.00	0.00	50.00	44	0.50	205	205	2
A	33.33	33.33	33.33	22	2.00	1385	10	1
A	50.00	50.00	0.00	22	2.00	1827	6	1
A	33.33	33.33	33.33	22	0.50	256	21	1
A	16.67	16.67	66.67	33	1.25	457	50	2
A	0.00	0.00	100.0	22	0.50	497	9	1
A	100.0	0.00	0.00	44	2.00	3150	200	2
A	0.00	0.00	100.0	44	0.50	413	187	1
A	0.00	50.00	50.00	22	0.50	470	20	1
A	100.0	0.00	0.00	22	2.00	1573	7	1
A	33.33	33.33	33.33	44	2.00	745	12	1
A	33.33	33.33	33.33	44	0.50	245	11	1
A	0.00	0.00	100.0	22	2.00	3189	4	1
A	33.33	33.33	33.33	33	1.25	577	16	1
A	100.0	0.00	0.00	44	0.50	558	235	2
A	50.00	0.00	50.00	22	0.50	171	42	1
A	66.67	16.67	16.67	33	1.25	639	11	1
A	0.00	100.0	0.00	44	2.00	12358	206	1
A	50.00	0.00	50.00	22	2.00	863	21	1
A	0.00	50.00	50.00	22	2.00	3324	12	1
A	0.00	50.00	50.00	44	0.50	484	130	2
A	33.33	33.33	33.33	33	1.25	584	16	1
A	50.00	50.00	0.00	44	0.50	601	4	1
A	0.00	100.0	0.00	44	0.50	22714	206	1
A	50.00	0.00	50.00	44	2.00	158	150	2
A	100.0	0.00	0.00	22	0.50	169	14	1
A	0.00	0.00	100.0	44	2.00	1183	185	1
A	33.33	33.33	33.33	33	1.25	574	17	1
A	0.00	100.0	0.00	22	2.00	3010	5	1

【表２１】

（表のつづき）

B	16.67	66.67	16.67	33	1.25	1947	4	1
B	0.00	100.0	0.00	22	0.50	312.9	3	1
B	50.00	50.00	0.00	44	2.00	2703	4	1
B	33.33	33.33	33.33	33	1.25	783	4	1
B	0.00	50.00	50.00	44	2.00	1126	70	2
B	50.00	50.00	0.00	22	0.50	331	5	1
B	50.00	0.00	50.00	44	0.50	175	210	2
B	33.33	33.33	33.33	22	2.00	2087	4	1
B	50.00	50.00	0.00	22	2.00	3067	5	1
B	33.33	33.33	33.33	22	0.50	343	3	1
B	16.67	16.67	66.67	33	1.25	480	32	1
B	0.00	0.00	100.0	22	0.50	497	4	1
B	100.0	0.00	0.00	44	2.00	6781	220	2
B	0.00	0.00	100.0	44	0.50	377	215	2
B	0.00	50.00	50.00	22	0.50	481	5	1
B	100.0	0.00	0.00	22	2.00	1733	8	1
B	33.33	33.33	33.33	44	2.00	843	4	1
B	33.33	33.33	33.33	44	0.50	254	4	1
B	0.00	0.00	100.0	22	2.00	3403	4	1
B	33.33	33.33	33.33	33	1.25	789	4	1
B	100.0	0.00	0.00	44	0.50	655	200	2
B	50.00	0.00	50.00	22	0.50	183	6	1
B	66.67	16.67	16.67	33	1.25	753	4	1
B	0.00	100.0	0.00	44	2.00	14894	221	1
B	50.00	0.00	50.00	22	2.00	1191	4	1
B	0.00	50.00	50.00	22	2.00	3035	4	1
B	0.00	50.00	50.00	44	0.50	505	150	2
B	33.33	33.33	33.33	33	1.25	755	4	1
B	50.00	50.00	0.00	44	0.50	620	5	1
B	0.00	100.0	0.00	44	0.50	29829	221	1
B	50.00	0.00	50.00	44	2.00	170	210	2
B	100.0	0.00	0.00	22	0.50	219	11	1
B	0.00	0.00	100.0	44	2.00	923	175	2
B	33.33	33.33	33.33	33	1.25	756	4	1
B	0.00	100.0	0.00	22	2.00	3410	4	1

【００７０】

架橋の効果

ポリマーＲおよびＳのサンプルが以下のように配合された。

【表２２】

配合:

材料(添加順)	% 活性	添加質量 (100グラム基準)	界面活性剤 活性物 %
脱イオン水		50.5	
線状アルキルベンゼンスルホン酸塩 (WITCO 90 Flake)	90	7.78	7
アルコールエトキシラート硫酸ナトリウム (WITCOLATE LES-60C)	60	16.67	10
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (EMPICOL ESB 70)	70	7.83	5.48
プロピレングリコール	100	5	
エタノール	100	2.5	
アルコールエトキシラート(NEODOL 25-7)	100	2.64	2.64
ポリマー	29	6.9	
10% NaOH	10	0.18	
合計 **(pH = 9.0)**		**100.0**	25.12

【００７１】

粘度および透明度は上述のように測定され、結果は以下の表に示される。

【００７２】

【表２３】

	ポリマー	
	R（比較）	S
剪断速度（秒$^{-1}$）	粘度 (CPS)	粘度 (CPS)
45	4042	3076
22	5007	4022
12	5721	5696
1	13260	12760
0.08	58870	72640
0.0025	402000	563800
0.001	513000	651000
0.00031	499000	559000
透明度 (NTU)	31.3	1.3

上記レオロジーデータはＴＡインスツルメンツＡＲ２０００レオメータを用いて２０℃で集計された。ＮＴＵはネフェロメータを用いて室温で測定された。

フロントページの続き

(74)代理人 110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(72)発明者 セーーセー・ン
アメリカ合衆国，ミシガン州・４８６４２，ミッドランド，プリマス・２４０２
(72)発明者 キシュン・ワン
アメリカ合衆国，ミシガン州・４８６４０，ミッドランド，ワネッタ・ドライブ・２０６
(72)発明者 クリストファー・ジェイ．タッカー
アメリカ合衆国，ミシガン州・４８６４０，ミッドランド，ワネッタ・ドライブ・５４０６
(72)発明者 エリック・シー．グレイソン
アメリカ合衆国，ペンシルバニア州・１９４２２，ブルー・ベル，ウィンザー・ロード・１７４０
(72)発明者 マリアン・クリーマー
アメリカ合衆国，ペンシルバニア州・１８９７６，ウォリントン，ボタンウッド・ウェイ・１８２７
(72)発明者 ジョセフ・マンナ
アメリカ合衆国，ペンシルバニア州・１８９５１，クエーカータウン，バークリー・アベニュー・１１０９
(72)発明者 ジャン・エドワード・シュルマン
アメリカ合衆国，ペンシルバニア州・１８９４０，ニュータウン，ハイビスカス・プレイス・８

Ｆターム(参考) 4H003 AB18 AB31 AC08 BA12 BA15 DA01 EB08 EB28 EB30 FA10
FA28 FA30
4J100 AB07R AJ02Q AL03P AL04P AL05P AL08R AM21R BA04R BA08R BA09R
BA34R CA03 CA05 CA06 DA01 JA15 JA57
4J127 AA07 BB021 BB101 BB221 BC021 BC151 BD221 BE34Y BE341 BF12X
BF121 BF27X BF271 BG03Y BG031 BG12Y BG121 BG14Y BG141 BG17Y
BG171 CB121 CB122 CB142 CB143 CB144 CB153 CC013 FA51

【外国語明細書】
2012136694000001.pdf
2012136694000002.pdf
2012136694000003.pdf