

(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2006-290942

(P2006-290942A)

(43) 公開日 平成18年10月26日(2006.10.26)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C 1 1 D	1/722	(2006.01)	C 1 1 D	1/722	4 H 0 0 3
C 1 1 D	3/20	(2006.01)	C 1 1 D	3/20	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-110156 (P2005-110156)	(71) 出願人	000000387
(22) 出願日	平成17年4月6日(2005.4.6)		株式会社 A D E K A
			東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
		(74) 代理人	100057874
			弁理士 曾我 道照
		(74) 代理人	100110423
			弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質表面洗浄剤組成物

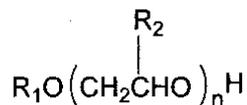
(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、窒素含有量の高い窒素化合物を使用せず、且つ汚れとのなじみが良く優れた洗浄力を持ち、人間や自然に対して安全性の高い硬質洗浄剤組成物を提供することにある。

【解決手段】本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、窒素含量が0.1～3質量%であるポリエーテルアミン化合物(A)と、水溶性のポリエーテル系溶剤(B)を含有することを特徴とする。

【選択図】なし

【化 1】



(式中 R_1 は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、 R_2 は水素原子、メチル基またはエチル基 $n = 1 \sim 10$) で示されるアルキルポリアルキレングリコールエーテル (IV) 1 ~ 20 重量部 (質量部) を含有することを特徴とする液体洗浄剤組成物が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、(A) 1 種又は 2 種以上の界面活性剤 0.1 ~ 20 wt% (質量%)

(B) 下記の一般式 (I) で表わされる溶剤 1 ~ 20 wt% (質量%)



式中、 m 及び n のいずれかが 0 の時は R 及び R' は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、又、 $m, n > 0$ の時は R 及び R' は H 又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 R 及び R' はいずれも H であることはない。但し m 及び n は、0 ~ 4 で $m + n = 1 \sim 6$ である。又 [] 内はオキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダム状及び又はブロック状に結合してなるポリオキシアルキレン鎖である。

(C) アルカノールアミン等の有機アミン類及び / 又は、苛性アルカリから選ばれる 1 種または 2 種以上のアルカリ物質 0.1 ~ 15 wt% (質量%)

(D) 水 バランス

を含むことを特徴とする液体洗浄剤組成物が開示されている。

【0005】

【特許文献 1】特開昭 56 - 047496 号公報 特許請求の範囲

【特許文献 2】特開昭 61 - 151300 号公報 特許請求の範囲

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特許文献 1 及び 2 に開示されている洗浄剤組成物は、汚れに対する溶剤の溶解力、及びアルカリ剤の洗浄力により、様々な汚れを除去するのに適した洗浄剤組成物の一つと言われている。しかしながら、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の強アルカリ剤を使用した場合には、汚れとのなじみが悪く、洗浄むらができる場合がある。ここで、「洗浄むら」とは、洗浄後に汚れがまだらに残ってしまうこと等をいう。この洗浄むらを解消するために界面活性剤と強アルカリ剤を併用することも知られているが、その効果は十分ではなかった。

【0007】

又、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子アルカノールアミン類を使用した場合は、汚れとのなじみは良いものの、洗浄剤中の窒素含量が増え、排水として環境に放出されると水質汚染や富栄養化等の問題が発生する場合がある。現在、自治体等では窒素化合物の排出規制も行われており、窒素含量の低い洗浄剤が望まれている。又、低分子アルカノールアミン類は皮膚に対する刺激性が強いという問題があり、更に、モノエタノールアミンはニトロソアミンに変化する場合があり、この使用を制限する動きもある。

【0008】

従って、本発明の目的は、窒素含有量の高い窒素化合物を使用せず、且つ汚れとのなじみが良く優れた洗浄力を持ち、人間や自然に対して安全性の高い硬質洗浄剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そこで、本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリエーテルアミン化

あるために好ましくない。

【0015】

一般式(1)のポリエーテルアミン化合物は、任意の方法によって製造することができるが、最も一般的な方法としては、例えば、触媒の存在下、エチレンジアミンに必要な量のプロピレンオキシドを付加させ、その後、必要な量のエチレンオキシドを付加させればよい。触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム酸化バリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や酸化物が好ましく、水酸化物がより好ましく、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが更に好ましい。

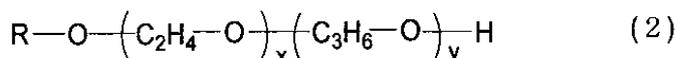
【0016】

ポリエーテルアミン化合物(A)はアミン化合物であるため、本発明の硬質表面洗浄剤組成物中に窒素が含有される。大量の窒素の流出は、河川の水質汚染や富栄養化等の問題を誘発するため、なるべく少ない方が好ましい。よって窒素含量を減らすためには、ポリエーテルアミン化合物(A)中の窒素含量が少ない方がよく、ポリエーテルアミン化合物(A)中の窒素含量は0.1~3質量%でなければならないが、好ましくは0.3~1質量%、より好ましくは0.5~0.8質量%である。ここで、窒素含量が3質量%を超えると、硬質洗浄剤組成物中の窒素含量が多くなるため排水規制等で問題になる場合があるために好ましくなく、また、窒素含量が0.1質量%未満の場合は洗浄力に劣る場合や、洗浄むらが出る場合があるために好ましくない。

【0017】

次に、水溶性のポリエーテル系溶剤(B)について説明する。ここで、「水溶性」とは、前述した水溶性と同じ意味であり、常温において水とポリエーテル系溶剤を1対1で混合した時、全量が溶解あるいは乳化するものであることを意味する。本発明の(B)成分である水溶性のポリエーテル化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、炭素数1~4の低級アルコールのアルキレンオキシド付加物、炭素数1~4のアルキルグリセリルエーテル、前記ポリエーテル化合物の低級脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1~4の低級アルコールのアルキレンオキシド付加物が好ましく、特に好ましいのは下記一般式(2)で表される化合物である：

【化3】



(式中、Rは、炭素数1~4のアルキル基を表し、平均重合度x及びyは、0~4の数を表し、 $x+y=1\sim6$ の数を表す。)

【0018】

一般式(2)において、Rは、ROHで表されるアルコールから水酸基を除いたものであり、炭素数1~4のアルキル基を表し、これらのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャルブチル基等が挙げられる。これらのアルキル基の中でも、洗浄性が良好なことから、炭素数2~4のアルキル基が好ましく、炭素数4のアルキル基がより好ましい。

【0019】

xは、オキシエチレン基の平均重合度を表し、yは、オキシプロピレン基の平均重合度を表す。xとyは、それぞれ独立した0~4の数を表すが、それぞれ0.5~3の数であることが好ましい。xとyが4より大きな数になると、水溶性が失われる場合や洗浄性が劣る場合があるために好ましくない。また、 $x+y=1\sim6$ でなければならないが、 $x+y=1.5\sim4.5$ であることが好ましい。xとyの和が6より大きな数になると、水溶性が失われる場合や洗浄性が劣る場合があるために好ましくない。

【0020】

一般式(2)で表わされる化合物は、任意の方法によって製造することができるが、最も一般的な方法としては、例えば、上述した触媒を使用して、ROHで表されるアルコー

10

20

30

40

50

ルに、エチレンオキシドを付加させ、その後、必要な量のプロピレンオキシドを付加する方法である。通常こうして製造したポリエーテル化合物は分子量分布を持つため、 x や y は上記のように、整数以外の数字になることがある。

【0021】

本発明の硬質表面洗浄剤組成物において、(A)成分及び(B)成分の配合割合は、(A)成分1質量部に対して(B)成分は0.05~50質量部の割合が好ましく、より好ましくは0.1~30質量部、更に好ましくは0.2~10質量部、最も好ましくは0.3~3質量部である。ここで、(A)成分1質量部に対して(B)成分が0.05質量部未満及び50質量部を超えると洗浄力が低下する場合がありますために好ましくない。

【0022】

更に、本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、(C)成分としてノニオン界面活性剤を添加することができる。なお、(A)成分はノニオン界面活性剤として分類される場合があるが、本発明の(C)成分は(A)成分を除いたノニオン界面活性剤である。このようなノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル(エチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加形態は、ランダム状、ブロック状の何れでもよい。)、ポリエチレングリコールプロピレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセリン脂肪酸エステル又はそのエチレンオキサイド付加物、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、脂肪酸モノエタノールアミド又はそのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸-N-メチルモノエタノールアミド又はそのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸ジエタノールアミド又はそのエチレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキル(ポリ)グリセリンエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸メチルエステルエトキシレート、N-長鎖アルキルジメチルアミノオキサイド等が挙げられ、本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、これら(C)成分から選ばれる1種または2種以上を含有することができる。

【0023】

上記のようなノニオン性界面活性剤の中でも、窒素原子を含有していないノニオン界面活性剤が好ましく、洗浄中の泡立ちを抑えるという点から、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの二種類のアルキレンオキシドを使用したノニオン界面活性剤がより好ましく、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル(ランダム付加)が更に好ましい。ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル(ランダム付加)に使用できるアルキル基は、炭素数6~18が好ましく、炭素数8~16がより好ましく、炭素数10~14が更に好ましい。又、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加モル数は、5~20モルが好ましく、7~15モルがより好ましい。更に付加したアルキレンオキシド全体に対するエチレンオキシドのモル比は、50~99モル%が好ましく、60~95モル%がより好ましく、65~90モル%が更に好ましい。これら(C)成分は、(A)成分1質量部に対して、0~10質量部添加することが好ましく、0.2~5質量部がより好ましく、0.5~3質量部が更に好ましい。

【0024】

更に、本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、(D)成分としてビルダーを含有することができる。ビルダーとしては、例えば、乳酸、クエン酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸等のオキシカルボン酸又はこれらの塩(ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等)；コハク酸、グルタル酸、マロン酸等のジカルボン酸又はこれらの塩(ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等)；エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン酢酸等のアミノカルボン酸又はこれらの塩(ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等)；トリメタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸等のリン酸化合物の塩(ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等)；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、セスキ炭酸ナトリウム等の炭酸塩；硼酸カリウム、硼酸ナトリウム等の硼酸塩；硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素マグネシウム等の硫酸塩；ケイ酸ナトリ

10

20

30

40

50

ウム、メタケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸カリウム、ゼオライト等の無機アルカリ金属塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物；ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム等の有機アルカリ金属塩等を挙げられることができる。本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、これら（D）成分から選ばれる1種または2種以上を含有することができる。

【0025】

上記のようなビルダーの中でも、オキシカルボン酸又はこれらの塩、リン酸塩、アミノカルボン酸又はこれらの塩、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩が好ましく、オキシカルボン酸塩、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩がより好ましい。これら（D）成分は、（A）成分1質量部に対して、0～5質量部添加することが好ましく、0.05～2質量部がより好ましく、0.1～1質量部が更に好ましい。

10

【0026】

更に、本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分を併用することができる。その他の成分としては、例えば、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；ベンゼンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩等の低級アルキルスルホン酸塩等の低温安定化剤；カプロイン酸、イソヘプタン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサ酸、イソノナン酸、カプリン酸等の炭素数5～10の低級脂肪酸；2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、DL-トコフェノール等の酸化防止剤、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,8-オクタジオール等のアルキレングリコール系溶剤、リモネン、ピネン、ジペンテン等のテルペン炭化水素系溶剤、香料、色素、防腐剤等を合わせて配合することができる。

20

【0027】

なお、本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、高濃度で使用してもよいが、水で希釈して使用するのが好ましい。水で希釈する場合、（A）成分と（B）成分を合わせた濃度が、0.1～50質量%になるように希釈してから使用するのが好ましく、0.2～30質量%がより好ましく、0.3～10質量%が更に好ましく、0.5～5質量%が最も好ましい。（A）成分と（B）成分を合わせた濃度が0.1質量%未満の場合、洗浄力が悪くなる場合があり、50質量%を超えると、性能的にはほとんど変化なく、高濃度にする意味が経済的にも薄れるからである。なお、流通の目的等であるならば、50質量%を超えても問題はない。

30

【0028】

本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、コンクリート、タイル、金属、合成樹脂、岩石、ガラス、ホーロー、あるいはそれらの上に塗料を塗布したもの、更に、ゴム製品、自動車の車体等の洗浄にも使用することができ、特に、台所の換気扇やガスレンジ、風呂釜、トイレ、食器類等の家庭用洗浄剤に有用である。又、本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、従来知られている任意の方法で使用することができ、例えば、本発明の硬質表面洗浄剤組成物を塗布してブラッシングした後、水で洗い流したり拭き取ったりすることにより汚れを除去することができる。塗布の方法としては、例えば、布やブラシにしみ込ませてそのまま塗布する方法、ハンドスプレーや機械スプレーにおいてスプレーする方法等が挙げられる。また、ブラッシングする方法としては、例えば、ウエス、布ブラシ、金属ブラシ、樹脂製ブラシ等を使用して、人手あるいは機械によってブラッシングする方法等が挙げられる。なお、拭き取る方法としては、ウエス等で拭き取ればよく、水道水で洗い流してもよい。また、自動清掃装置や超音波を使用した洗浄方法でもよく、更に、洗浄後にリンス剤等の処理を行ってもよい。

40

【実施例】

【0029】

50

以下、本発明の硬質表面洗浄剤組成物を実施例により更に具体的に説明する。尚、以下の実施例等において、「%」及び「ppm」は、特に記載が無い限り質量基準である。洗浄液、試験板の作成及び試験方法を以下に記す。

< 洗浄液の調整 >

実施例 1 ~ 6 については、攪拌機の付いた 1000 ml のビーカーに水を 700 ml 入れた後、表 1 に記されている配合表に従い、攪拌しながら各成分を順次添加した。全ての成分を添加後、30 分間攪拌して均一な洗浄液を調整した。実施例 7 及び 8 については、水を入れずに各成分のみで洗浄液を調整した後、配合表の濃度となるように希釈した。なお、水の入っていない状態の洗浄液は、両方とも安定な均一液体であった。

【0030】

10

< 洗浄試験板 >

洗浄試験板として以下の 2 種類のスレート板を用意した。

(1) 10 cm x 20 cm のスレート板を 3 ヶ月間屋外に置き水垢を付着させた。

(2) カーボンブラック (三菱化学: MA100) 10 質量部、鉱油 (日石三菱: スーパーオイル N22) 45 質量部、及び大豆油 45 質量部を均一に混ぜたものを擬似汚れとし、10 cm x 20 cm のスレート板に塗った。その後、擬似汚れを塗ったスレート板を 150 の高温槽に 6 時間入れ、油汚れを劣化させて、スレート板に付着させた。

【0031】

< 洗浄方法 >

上記 2 種類の汚れの付いたスレート板を、評価用の洗浄剤を含ませたウレタン製のスポンジ (110 mm x 65 mm x 30 mm) に約 500 g の荷重をかけて 5 往復こすった。その後のスレート板の汚れを、目視によって下記 5 段階で評価した。

20

1 . . . 汚れ落ちが非常に良好

2 . . . 汚れ落ちが良好

3 . . . ところどころに落とせなかった汚れがある

4 . . . 汚れ落ちにかなりムラがある

5 . . . 若干汚れが落ちる程度

【0032】

< タンパク変性試験 >

皮膚に対する刺激性を評価するために、宮澤らの方法 [日本化粧品技術者会誌 18 (2), 96 - 105 (1984)] に準じ、以下の方法にてタンパク変性試験を行った。即ち、硫酸ナトリウム 0.15 モル/リットル及び pH 7 緩衝液としてリン酸ナトリウム 0.05 モル/リットルを含む水溶液に、更に卵白アルブミン (和光純薬社製) を 0.025 質量% 溶解させた溶液 10 ミリリットルに、表 1 に記載の本発明品及び比較品をそれぞれ 1 mg 混合した。この溶液の調製直後及び 25 で 48 時間放置後について、下記条件による液体クロマトグラフィーを用いて卵白アルブミン量を定量することによりタンパク変性率を求めた。

30

< 条件 >

カラム: 東ソー社製、商品名 G-3000

検出器: UV 検出器、検出波長 220 nm

40

溶離液: 硫酸ナトリウム 0.15 モル/リットル及びリン酸ナトリウム 0.05 モル/リットルを含む水溶液

タンパク変性率 (%) = $100 \times (A - B) / A$

A: 調製直後の卵白アルブミン量

B: 48 時間放置後の卵白アルブミン量

【0033】

< 使用化合物 >

(A) 成分

A-1: 一般式 (1) において k、p、r、t がそれぞれ 10 で、m、q、s、w がそれぞれ 10、窒素含量が 0.68 質量% であるポリエーテルアミン化合物。

50

A - 2 : 一般式 (1) において k、p、r、t がそれぞれ 1.5 で、m、q、s、w がそれぞれ 2.0、窒素含量が 0.40 質量% であるポリエーテルアミン化合物。

(B) 成分

B - 1 : 一般式 (2) において、R : プロピル基、x : 2.0、y : 1.3 のポリエーテル系溶剤。

B - 2 : 一般式 (2) において、R : n - ブチル基、x : 1.0、y : 2.0 のポリエーテル系溶剤。

B - 3 : ジグリセリン

(C) 成分

C - 1 :

C_{1.2}H_{2.5}-O-(EO)₈(PO)₃-H ブロック共重合品

C - 2 :

C_{1.2}H_{2.5}-O-[(EO)₈(PO)₃]-H ランダム共重合品

(D) 成分

D - 1 : クエン酸ナトリウム

D - 2 : 炭酸水素ナトリウム

D - 3 : 水酸化ナトリウム

その他の成分

E - 1 : ジエタノールアミン 窒素含量 13.3 質量%

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

表1

(単位:質量%)

	実施例								比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
A-1	1.0		1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0			
A-2		1.0										
B-1	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5
B-2		0.5									0.5	
B-3			0.5									
C-1				0.8					1.0	1.0	1.0	1.0
C-2					0.8	0.8	0.8	0.8				
D-1						0.2		0.2	0.2			0.2
D-2							0.2					0.2
D-3								0.2		0.5		0.2
E-1											1.0	1.0
水	残部											

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

【表 2】
表2

	洗浄試験		タンパク変性率 (%)	窒素含量 (ppm)
	水垢スレート板	油汚れスレート板		
実施例1	2	2	4.5	68
実施例2	2	2	4.1	40
実施例3	2	2	5.7	68
実施例4	2	1	6.8	54
実施例5	2	1	7.2	54
実施例6	1	1	6.3	54
実施例7	1	1	7.8	54
実施例8	1	1	8.9	54
比較例1	3	4	6.5	68
比較例2	4	3	8.9	0
比較例3	2	2	18.6	1330
比較例4	1	2	20.5	1330

10

【産業上の利用可能性】

20

【0036】

本発明の硬質表面洗浄剤組成物は、コンクリート、タイル、金属、合成樹脂、岩石、ガラス、ホーロー、あるいはそれらの上に塗料を塗布したもの、更に、ゴム製品、自動車の車体等の洗浄に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 泉谷 潤子

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

(72)発明者 浪波 公義

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

Fターム(参考) 4H003 AC23 BA12 DA05 DA09 DB02 EA16 EA21 EB08 EB14 ED29

FA02