

# 發明專利說明書

200307748

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：1103665      ※IPC分類：C11D 3/37

※ 申請日期：92/2/27

## 壹、發明名稱

(中文) 硬質表面用防污清潔劑

(英文) ANTIFOULING DETERGENT FOR HARD SURFACES

## 貳、發明人(共5人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 相原 伸

(英文) SHIN AIHARA

住居所地址：(中文) 日本國和歌山縣和歌山市湊 1334 花王股份有限公司研究  
所內

(英文) C/O KAO CORPORATION, RESEARCH LABORATORIES,  
1334, MINATO, WAKAYAMA-SHI, WAKAYAMA, JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

## 參、申請人(共1人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日商花王股份有限公司

(英文) KAO CORPORATION

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都中央區日本橋茅場町一丁目 14 番  
10 號

(英文) 14-10, NIHONBASHI-KAYABACHO 1-CHOME,  
CHUO-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代表人：(中文) 後藤 卓也

(英文) TAKUYA GOTO

發明人 2

姓名：(中文) 小松 洋介

(英文) YOSUKE KOMATSU

住居所地址：(中文) 日本國和歌山縣和歌山市湊 1334 花王股份有限公司研究  
所內(英文) C/O KAO CORPORATION, RESEARCH LABORATORIES,  
1334, MINATO, WAKAYAMA-SHI, WAKAYAMA, JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

發明人 3

姓名：(中文) 佃 一訓

(英文) KAZUNORI TSUKUDA

住居所地址：(中文) 日本國和歌山縣和歌山市湊 1334 花王股份有限公司研究  
所內(英文) C/O KAO CORPORATION, RESEARCH LABORATORIES,  
1334, MINATO, WAKAYAMA-SHI, WAKAYAMA, JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

發明人 4

姓名：(中文) 宮永 清一

(英文) SEIICHI MIYANAGA

住居所地址：(中文) 日本國和歌山縣和歌山市湊 1334 花王股份有限公司研究  
所內(英文) C/O KAO CORPORATION, RESEARCH LABORATORIES,  
1334, MINATO, WAKAYAMA-SHI, WAKAYAMA, JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

發明人 5

姓名：(中文) 芝 健一

(英文) KENICHI SHIBA

住居所地址：(中文) 日本國和歌山縣和歌山市湊 1334 花王股份有限公司研究  
所內(英文) C/O KAO CORPORATION, RESEARCH LABORATORIES,  
1334, MINATO, WAKAYAMA-SHI, WAKAYAMA, JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

**捌、聲明事項**

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 日本；2002年02月22日；特願2002-046122

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2002年02月22日；特願2002-046122

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

5. \_\_\_\_\_

6. \_\_\_\_\_

7. \_\_\_\_\_

8. \_\_\_\_\_

9. \_\_\_\_\_

10. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

## 九、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種清潔劑其具防污效應(在此以後稱為“一種防污清潔劑”)供用於硬表面，其具防污性能其能防止污垢在硬質表面上積結及易於自其移除，及特定言之係關於一種供硬表面之防污清潔劑其一般上可以用於房屋中，特別是用於牆壁，地坪，廚房中之器具及裝置，在浴室内，在水廁中及在洗台中，尤其是在水廁內部以防止結積污垢及易於移除污垢。

### 【先前技術】

多種日常生活物件之表面能是被污垢，例如泥砂，沈積，塵埃等等有害地沾染。為移除污垢，已開發多種清潔劑及經檢核以增進其清潔性能。

然而，此類清潔劑不一定能減低用於移除污垢之時間及勞力，諸如減低清除之頻率，及因此對開發一種具防污效應之清潔劑有所需求。

JP-A 2001-181353，JP-A 2001-271094及JP-A 2001-181601揭示一種防污清潔劑，使用兩性聚合物化合物具1,000至1,000,000之分子量，其是製備自一種陰離子性乙烯基單體與(甲基)丙烯酸二烷基胺烷基酯或二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺。JP-A 9-169995揭示一種抽水馬桶防污清潔劑其降低抽水馬桶內之表面張力及展示防污效應，藉使用一種陰離子性界面活性劑與一種陽離子性聚合物化合物或一

(2)

發明說明續頁

種陽離子性界面活性劑諸如氯化二甲基二烯丙基銨單質-聚合物具100,000至1,000,000之分子量，氯化二甲基二烯丙基銨/丙烯醯胺共聚物具1,000,000至10,000,000之分子量或氯化二甲基二烯丙基銨/丙烯酸共聚物具1,700,000之分子量，作為防污基礎物料。

此外，JP-A 7-102299揭示抽水馬桶之一種一種發泡型清潔劑包含氯化二甲基二烯丙基銨/丙烯醯胺共聚物具500,000之分子量與一種無機酸，一種單烷基季銨鹽及一種非離子性界面活性劑。

此外，EP-A 342997揭示一種多目標清潔劑包含一種非離子性界面活性劑，一種殺細菌陽離子性界面活性劑及一種能吸附至硬表面上之非-陰離子性聚合物，及揭示聚(氯化二甲基二烯丙基銨)(商業名：Marquat 100，Merck產品)及其他聚合物作為此類非-陰離子性聚合物。EP-A 467472揭示一種供用於硬表面之液態清潔劑組合物及提及一種陽離子性季銨聚甲基丙烯酸酯，例如，一種聚合物具甲基丙烯酸β-(三烷基銨)烷基酯單位，具5,000至50,000之分子量。

在這些技術中，能達成防污效應至某種程度但仍未達令人滿意的水準，及在施用至金屬諸如鐵及不鏽鋼之表面時，有生鏽之問題，是以對解決這些問題之方法有所需求。

本發明者先前發現，在公告於2002年2月28日之WO-A 2002/16536中，一種消毒清潔劑使用一種陽離子性界面活性劑與一種聚合物包含一種單體單位具季銨基團，對硬表面能具改進的防污效應而不降低其消毒效應。然而，為展

(3)

發明說明續頁

示該防污效應，該聚合物需要黏著至硬表面但該陽離子性界面活性劑也黏著至該硬表面，是以該兩種化合物是處於一種競爭狀態，此便需要納入大量之該聚合物。

在一方面，JP-B 51-18280揭示一種聚合物化合物具 $-SO_2-$ 作為單體單位在其分子中是可用作一種塗層或黏著劑。此外，JP-B 53-10539揭示一種聚合物化合物具 $-SO_2-$ 作為單體單位是可用作一種供用於金屬之防腐蝕劑。然而，這些公告未提示任何防污效應，甚且使用描述於該公告之例中之聚合物化合物未能達成令人滿意的防污效應。

### 【發明內容】

於是，本發明之目的是提供一種用於硬表面之防污清潔劑，其具極佳防污效應而沒有金屬材料之任何腐蝕問題。此外，本發明提供一種用於硬表面之防污清潔劑，其藉使用較小量之一種聚合物能展示吸附至一種硬表面上之更佳效應，及其，甚且當與一種陽離子性界面活性劑組配使用時，展示令人滿意的防污效應而不對該陽離子性界面活性劑造成任何影響。

本發明提供一種供用於硬表面之防污清潔劑，包含一種聚合物[在此以後指稱為成分(a)]包含，在其分子中，一種單體單位A具至少一個基團選自胺基及季銨基團及一種單體單位B由 $-SO_2-$ 代表，其中在該總單體單位中該單體單位A之含量是10至99莫耳%及該單體單位B/該單體單位A之莫耳比是自0.01至1。

此外，本發明提供一種供用於硬表面之防污清潔劑，包

(4)

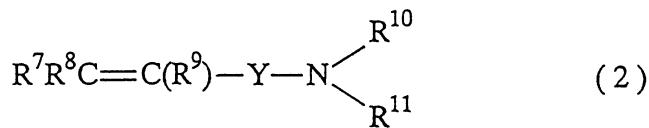
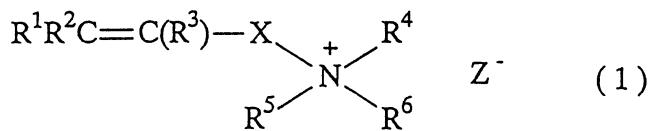
發明說明續頁

含上述聚合物(a)及界面活性劑(b)諸如陽離子性界面活性劑。尚有，本發明提供一種防污及清潔硬表面之方法，其包含以上述之聚合物或組合物處理硬表面或使用上述之聚合物或組合物供作為硬表面之一種防污清潔劑。該硬表面特別是抽水馬桶之內表面及磁磚者。

#### 詳細說明

在該成分(a)中，單體單位B/單體單位A之莫耳比是自0.01至1，宜是0.03至0.75，及尤宜是0.05至0.5。

用供構成該單體單位A之單體宜是至少一種單體選自該通式(1)之一種化合物及該通式(2)之一種化合物。



其中R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup>，R<sup>3</sup>，R<sup>7</sup>，R<sup>8</sup>及R<sup>9</sup>各代表一個氫原子，一個羥基或一個C<sub>1-3</sub>烷基；每個X及Y是一個基團選自一個C<sub>1-12</sub>伸烷基，-COOR<sup>12-</sup>，-CONHR<sup>12-</sup>，-OCOR<sup>12-</sup>及-R<sup>13</sup>-COO-R<sup>12-</sup>其中R<sup>12</sup>及R<sup>13</sup>各代表一個C<sub>1-5</sub>伸烷基；R<sup>4</sup>代表一個C<sub>1-3</sub>烷基，一個C<sub>1-3</sub>羥烷基或R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=C(R<sup>3</sup>)-X-；R<sup>5</sup>代表一個C<sub>1-3</sub>烷基，一個C<sub>1-3</sub>羥烷基或一個苄基；R<sup>6</sup>代表一個C<sub>1-10</sub>烷基其可以是一個羥基取代，一個羧基，一個礦酸根，一個硫酸根或一個苄基，附帶條件是當R<sup>6</sup>是一個烷基，一個羥烷基或一個苄基時，Z<sup>-</sup>代表一個陰離子及當R<sup>6</sup>含一個羧基，一個礦酸根

或一個硫根時， $Z^-$ 是不存在，但  $R^6$  之這些基團是陰離子；藉  $Z^-$  代表之陰離子包括鹵離子，硫酸根， $C_{1-3}$  烷基硫酸根，芳族礦酸根其可以是一個  $C_{1-3}$  烷基取代，及羥離子； $R^{10}$  代表一個氫原子，一個  $C_{1-3}$  烷基，一個  $C_{1-3}$  羥烷基或  $R^7R^8C=C(R^9)-Y-$ ；及  $R^{11}$  代表一個氫原子，一個  $C_{1-3}$  烷基或一個  $C_{1-3}$  羟烷基。

明確言之，該式(1)之化合物宜是( $\omega$ -丙烯醯基胺(或甲基丙烯醯基胺)烷基( $C_1-C_5$ )三烷基( $C_1-C_3$ )銨鹽，丙烯醯氧(或甲基丙烯醯氧)烷基( $C_1-C_5$ )三烷基( $C_1-C_3$ )銨鹽，( $\omega$ -烯基( $C_2-C_{10}$ )三烷基( $C_1-C_3$ )銨鹽，二( $\omega$ -烯基( $C_2-C_{10}$ )二烷基( $C_1-C_3$ )銨鹽，尤其可取者是二烯丙基二甲基銨鹽。

明確言之，該式(2)之化合物宜是二烷基( $C_1-C_3$ )胺基烷基( $C_1-C_5$ )丙烯醯胺(或甲基丙烯醯胺)，二烷基( $C_1-C_3$ )胺基烷基( $C_1-C_5$ )丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)，N-( $\omega$ -烯基( $C_2-C_{10}$ ))-N,N-二烷基( $C_1-C_3$ )胺，N,N-二( $\omega$ -烯基( $C_2-C_{10}$ ))-N-烷基( $C_1-C_3$ )胺，N,N-二( $\omega$ -烯基( $C_2-C_{10}$ ))胺，烯丙基胺，二烯丙基甲基胺或二烯丙基胺。尤其可取者是烯丙基胺，二烯丙基甲基胺，二烯丙基胺，二甲基胺丙基丙烯醯胺(或甲基丙烯醯胺或丙烯酸(或甲基丙烯酸)二甲基胺乙酯。該單體A之含量，對該總單體，是以 10-99 莫耳% 之比。該比宜是 20-99 莫耳%，及更宜是 30-90 莫耳%。

在作為成分(a)之聚合物中之單體單位B是 $-SO_2-$ ，及獲得該含此單體單位之聚合物可以藉導入預定量之 $SO_2$ 氣體至包含該通式(1)之化合物及/或通式(2)之化合物之一種

溶液中，繼以以一種起發劑將其聚合，該起發劑是選自過氧化苯甲醯，第三-丁基過氧化氫，氫過氧化異丙苯，過氧化月桂醯，2,2'-偶氮雙(異丁腈)，2,2'-偶氮雙(異丁腈)，2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，二氫氯化2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)，過氧化甲乙酮，過氧化環己酮，過乙酸，過苯甲酸，過硫酸鹽，及過氧化氫。在該聚合作用中，可以使用一種溶劑，及明確言之可能使用水，一種醇化合物選自甲醇，乙醇及丙醇，一種酮選自丙酮及甲乙酮，及二甲亞砜，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺，N-甲基咪唑啉二酮，乙腈，丙腈，甲苯，二甲苯及己烷，該聚合溫度視該溶劑或與該起發劑之組配而不同，宜是-20至200°C，及更宜是-10至100°C。此外，在本發明中，也可以藉光照射或輻射起發聚合作用，在前者之情況，藉波長300至450毫微米之光照射聚合作用可以更有效率進行。

藉包括該單體單位B，該聚合物甚至於低濃度對硬表面而能成高黏著能力以及防銹性質，及與用於與其組配之陽離子性界面活性劑兩不相干。

為進一步改進該防污效應之目的，在本發明中該成分(a)宜包含一種單體單位C衍生自一種單體選自單體選自以下次(i)至(iv)：

(i) 一種含陰離子基團之化合物選自丙烯酸或其鹽，甲基丙烯酸或其鹽，順-丁烯二酸或其鹽，順-丁烯二酸酐，磺酸苯乙烯酯，磺酸2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷酯，磺酸丙酯，磺酸乙烯酯，磺酸甲基烯丙酯，甲基丙烯酸磺丙酯

及磷酸單-ω-甲基丙烯醯氧烷基(C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>)酯。

(ii) 一種含醯胺基化合物選自丙烯(或甲基丙烯)醯胺，N,N-二甲基胺丙基丙烯(或甲基丙烯)醯胺，N,N-二甲基丙烯(或甲基丙烯)醯胺，N,N-二甲基胺甲基丙烯(或甲基丙烯)醯胺，N,N-二甲基甲基丙烯(或甲基丙烯)醯胺，N-乙烯基-2-己內醯胺，及N-乙烯基-2-吡咯酮。

(iii) 一種含酯基團之化合物選自丙烯酸(或甲基丙烯酸)烷基(C<sub>1</sub>至C<sub>5</sub>)酯，丙烯酸(或甲基丙烯酸)2-羥乙酯，丙烯酸(或甲基丙烯酸)N,N-二甲基胺烷基(C<sub>1</sub>至C<sub>5</sub>)酯，及乙酸乙烯酯。

(iv) 一種烯烴化合物選自乙烯，丙烯，正-丁烯，異丁烯，正-戊烯，異戊二烯，2-甲-1-丁烯，正-己烯，2-甲-1-戊烯，3-甲-1-戊烯，4-甲-1-戊烯，2-乙-1-丁烯，苯乙烯，乙烯基甲苯及α-甲基苯乙烯。

在這些之中，從防污效應之觀點衍生自該單體(i)或(ii)之一種單體單位是尤其可取，在其中最可取者是衍生自該單體(i)之一種單體，及尤其是丙烯酸或其鈉或鉀鹽，甲基丙烯酸或其鈉或鉀鹽，及順-丁烯二酸或其鈉或鉀鹽是可取。供衍生自該單體(i)之單體單位之抗衡離子可是包含該抗衡離子之聚合物之陽離子基團。

當該成分(a)具單體單位C時，單體單位C/單體單位A之莫耳比從防污效應之觀點宜是0.05至1，更宜是0.1至0.75，尤更宜是0.2至0.5。

本發明之聚合物之重量平均分子量宜是1,000至6,000,000

，更宜是1,000至500,000，且更宜是1,000至100,000，尤更宜是5,000至60,000，及是藉凝膠滲透色譜法測定此重量平均分子量，使用聚乙二醇作為標準以乙腈與水(磷酸鹽緩衝)之一種混合溶劑作為洗脫劑。

在本發明中用作成分(a)之該聚合物中，該單體單位A，單體單位B及合宜是單體單位C可以是存在於該聚合物之主鏈或支鏈中。這些單體單位可以是以無規，嵌段或接枝聚合物之形態聚合。在本發明中，最宜使用完全由單體單位A，B及C組成之聚合物。

在本發明中，在該供用於硬表面之防污清潔劑中該成分(a)之含量，宜是0.01至35重量%，更宜是0.02至25重量%，及當該硬表面是藉一種噴灑方法，使用一種噴灑裝置諸如噴槍或氣溶膠，或藉一種施加方法清洗，該成分(a)之濃度是自0.01至10重量%，更宜是0.02至5重量%，且更宜是0.05至2重量%。在另一方面，一種抽水馬桶自動清潔器其能在一個水廁水箱中饋送一種清潔劑之適當量至水中，藉安裝該裝置在該水箱中或在用於強制的水饋送通路中，在以在水箱中之水清洗之方法中，成分(a)之含量宜是2至35重量%，更是3至25重量%，且更宜是4至15重量%。在水箱中成分(a)之濃度宜是0.05至15 ppm(質量比，適用於在此以後)，更宜是0.1至10 ppm。

此外，甚且當本發明之聚合物是用於與一種陽離子性界面活性劑組配時，是幾乎不受該陽離子性界面活性劑影響，及能以較小量展示令人滿意的防污效應。

本發明之防污清潔劑之 pH 值於 20 °C 從防污效應之觀點，宜是 2 至 12，更宜是 3 至 11，尤宜是 5 至 8。作為 pH 調節劑，可以單獨或作為其一種混合物使用酸性劑，例如，無機酸諸如鹽酸及硫酸，有機酸諸如檸檬酸，丁二酸，蘋果酸，反-丁烯二酸，酒石酸，丙二酸及順-丁烯二酸，及鹼性劑，例如氫氧化鈉，氫氧化鉀，氨或其衍生物，胺化合物諸如單乙醇胺，二乙醇胺及三乙醇胺，及碳酸鈉及碳酸鉀，此外，這些酸性劑與鹼性劑可以併合使用作為一種緩衝系統。

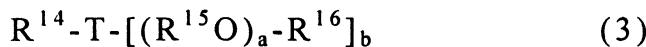
在本發明中供用於硬表面之防污清潔劑中，宜包含一種界面活性劑(在此以後稱為成分(b))供改進防污清潔效應之目的及在使用期間賦予發泡能力以改進黏著及清潔效應之一種感覺。作為該界面活性劑，宜是至少一種界面活性劑選自陰離子性界面活性劑，非離子性界面活性劑，陽離子性界面活性劑及兩性界面活性劑。

可取的陰離子性界面活性劑之例包括烷基苯磺酸鹽，烷烴磺酸鹽， $\alpha$ -烯烴磺酸鹽，烷基硫酸鹽，聚氧化乙烯(平均分子數目 1 至 10)烷基醚硫酸鹽及聚氧化乙烯(平均分子數目 1 至 10)烷基醚乙酸鹽，其全部具 C<sub>8-18</sub> 烷基，在這些之中烷基苯磺酸鹽具 C<sub>10-15</sub> 烷基，烷基磺酸鹽具 C<sub>8-14</sub> 烷基，及聚氧化乙烯(平均分子數目 1 至 5)烷基醚硫酸鹽具 C<sub>10-14</sub> 烷基是可取。其鹽宜是鈉或鉀鹽。

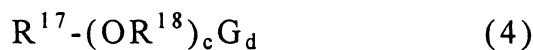
作為該非離子性界面活性劑，就防污清潔效應而言以下式(3)之化合物及/或式(4)之化合物是可取。

(10)

發明說明續頁

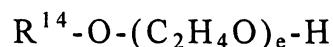


其中  $R^{14}$  代表一個  $C_{8-20}$ ，宜是  $C_{10-18}$  烷基或烯基； $R^{15}$  代表一個  $C_2$  或  $C_3$  伸烷基，宜是一個伸乙基； $R^{16}$  代表一個  $C_{1-3}$  烷基或一個氫原子； $a$  是一個平均自 1 至 100 之數目，宜是 3 至 80，更宜是 5 至 40，且更宜是 5 至 20； $T$  是  $-O-$ ， $-COO-$ ， $-CON-$  或  $-N-$ ，及當  $T$  是  $-O-$  或  $-COO-$ ， $b$  是 1，及當  $T$  是  $-CON-$  或  $-N-$ ， $b$  是 1 或 2。

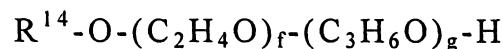


其中  $R^{17}$  代表一個直鏈  $C_{8-16}$ ，宜是  $C_{10-16}$ ，尤宜是  $C_{10-14}$  烷基； $R^{18}$  代表一個  $C_{2-4}$  伸烷基，宜是伸乙基或伸丙基，尤宜是伸乙基； $G$  是一個衍生自一種還原糖之殘基； $c$  是平均 0 至 6 之一個數目；及  $d$  是平均 1 至 10 之一個數目，宜是 1 至 5，尤宜是 1 至 2。

該式 (3) 之化合物之例包括以次化合物：



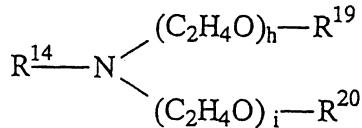
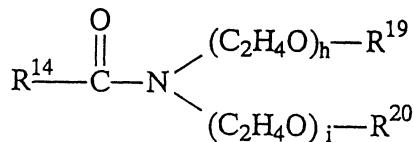
其是  $R^{14}$  具以上所界定之意義，及  $e$  是平均 1 至 100 之一個數目，宜是 5 至 20。



其中  $R^{14}$  具以上所界定之意義； $f$  及  $g$  各代表平均 1 至 20 之一個數目，宜是 1 至 10；及環氧乙烷（以後稱為 EO）及環氧丙烷（以後稱為 PO）可以是一種無規或嵌段加成產物。

(11)

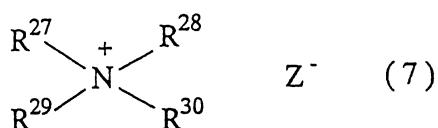
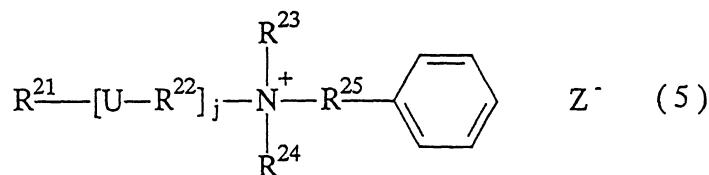
發明說明續頁



其中  $\text{R}^{14}$  具以上所界定之意義； $h$  及  $i$  各代表平均 0 至 40 之一個數目，宜是 0 至 20； $h+i$  是平均 1 至 20 之一個數目，宜是 1 至 15； $\text{R}^{19}$  及  $\text{R}^{20}$  各代表一個氫原子或一個  $\text{C}_{1-3}$  烷基。

在式(4)之化合物中， $G$  是一個衍生自一種還原糖之殘基，及該起始還原糖可以是醛糖或酮糖，及包括  $\text{C}_{3-6}$  糖諸如丙糖，丁糖，戊糖或己糖。醛糖之例包括芹菜糖，阿戊糖，半乳糖，葡萄糖，來蘇糖，甘露糖，醛糖，艾杜糖，塔羅糖及木糖，及該酮糖包括果糖。在本發明中，在這些還原糖中一種  $\text{C}_{5-6}$  醛戊糖或醛己糖是尤其可取，及最可取者是葡萄糖。

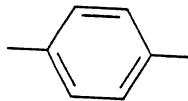
就防污清潔效應而言，式(5)至(7)之化合物是可取的陽離子性界面活性劑：



(12)

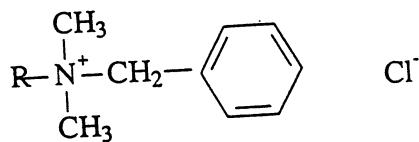
發明說明續頁

其中  $R^{21}$  代表一個  $C_{5-18}$ ，宜是  $C_{6-14}$ ，尤宜是  $C_{8-12}$  烷基或烯基，宜是一個烷基；  $R^{23}$  及  $R^{24}$  代表一個  $C_{1-3}$  烷基，或一個  $C_{1-3}$  羥烷基；  $U$  代表  $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-CONH-$ ， $-NHCO-$ ，或

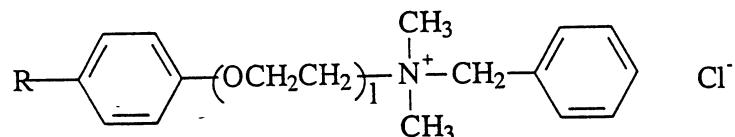


$j$  是一個整數，0 或 1；  $R^{22}$  代表一個  $C_{1-6}$  伸烷基或  $-(O-R^{31})_k-$ ，其中  $R^{31}$  代表一個伸乙基或一個伸丙基，宜是伸乙基， $k$  是平均 1 至 10 之一個數目，宜是 1 至 5；  $R^{25}$  代表一個  $C_{1-5}$ ，宜是  $C_{1-3}$  伸烷基；  $R^{26}$  代表一個  $C_{8-16}$  烷基；  $R^{27}$ ， $R^{28}$ ， $R^{29}$  及  $R^{30}$  之二或個（宜是二個）代表一個  $C_{8-18}$ ，宜是  $C_{8-12}$  烷基，而該其餘者代表一個  $C_{1-3}$  烷基或一個  $C_{1-3}$  羟烷基；及  $Z^-$  代表一個陰離子性基團，宜是一個鹵原子或一個  $C_{1-3}$  烷基硫酸根。

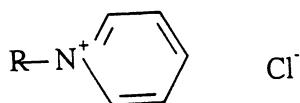
在以上諸式之界面活性劑中，本發明中最可取的陽離子性界面活性劑包括：



其中  $R$  是一個  $C_{8-18}$ ，宜是  $C_{8-14}$  烷基；



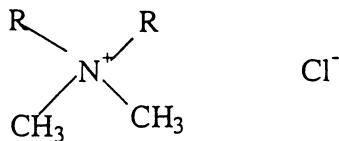
其中  $R$  是一個選擇性支鏈  $C_{6-10}$  烷基，及 1 是平均 1 至 5 之一個數目；



(13)

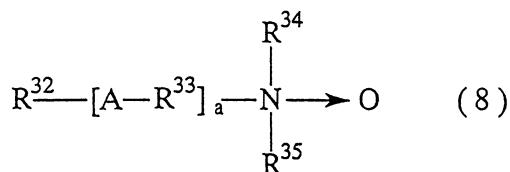
發明說明續頁

其中 R 是一個 C<sub>8-12</sub> 烷基；

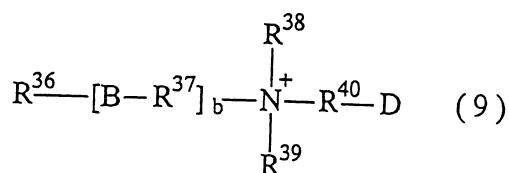


其中每個 R 各代表一個 C<sub>8-12</sub> 烷基。

該兩性界面活性劑宜是化合物以次之式(8)及(9)：



其中 R<sup>32</sup> 代表一個 C<sub>8-16</sub>，宜是 C<sub>10-16</sub>，尤宜是 C<sub>10-14</sub> 直鏈烷基或烯基； R<sup>34</sup> 及 R<sup>35</sup> 代表一個 C<sub>1-3</sub> 烷基或一個 C<sub>1-3</sub> 羟烷基； R<sup>33</sup> 代表一個 C<sub>1-5</sub>，宜是 C<sub>2</sub> 或 C<sub>3</sub> 伸烷基； A 是一個基團選自 -COO-，-CONH-，-OCO-，-NHCO- 及 -O-； 及 a 是一個整數 0 或 1，宜是 1。



其中 R<sup>36</sup> 代表一個 C<sub>9-23</sub>，宜是 C<sub>9-17</sub>，尤宜是 C<sub>10-16</sub> 烷基或烯基； R<sup>37</sup> 代表一個 C<sub>1-6</sub>，宜是 C<sub>1-4</sub>，尤其是 C<sub>2</sub> 或 C<sub>3</sub> 伸烷基； B 是一個基團選自 -COO-，-CONH-，-OCO-，-NHCO- 及 -O-； b 是一個整數 0 或 1，宜是 0； R<sup>38</sup> 及 R<sup>39</sup> 各代表一個 C<sub>1-3</sub> 烷基或一個 C<sub>1-3</sub> 羟烷基，宜是甲基，乙基或羥乙基； R<sup>40</sup> 宜是一個 C<sub>1-5</sub>，宜是 C<sub>1-3</sub> 伸烷基其可以是以一個羥基取代； D 是一個基團選自 -COO<sup>-</sup>，-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>，及 -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>，在這些之中用於調節所需

之黏度 $-OSO_3^-$ 是可取就發泡能力而言 $-COO^-$ 是可取。

從防污效應之觀點在本發明中該界面活性劑宜是一種非離子性界面活性劑及/或一種陽離子性界面活性劑，尤宜是一種非離子性界面活性劑選自該通式(3)之化合物及該通式(4)之化合物及/或一種陽離子性界面活性劑選自該通式(5)之化合物，最宜是一種陽離子性界面活性劑選自該通式(5)之化合物，及尤其是一種陽離子性界面活性劑選自該通式(5)之化合物宜是納入作為一種必要成分。

為賦予發泡能力以改進黏著及在使用期間清潔效應之一種感覺，該界面活性劑宜是一種非離子性界面活性劑及兩性界面活性劑，尤其是一種非離子性界面活性劑選自該式(3)之化合物及該式(4)之化合物，及一種兩性界面活性劑選自該式(8)之化合物及該式(9)之化合物，且更可取者是一種非離子性界面活性劑選自該式(4)之化合物及一種兩性界面活性劑選自該式(9)之化合物。

在本發明之該供用於硬表面之防污清潔劑中，該成分(b)之含量宜是0.001至50重量%，更宜是0.005至30重量%，且更宜是0.01至25重量%，及當一種物件之硬表面，是藉一種噴灑方法，使用一種噴灑裝置諸如噴槍或氣溶膠，或藉一種施加方法清潔時，該成分(b)之濃度宜是0.001至10重量%，更宜是0.005至5重量%，且更宜是0.01至3重量%，而倘若一種抽水馬桶自動清潔器其能適當量之一種清潔劑至抽水馬桶之水箱之水中，藉裝設該裝置在該水箱中或在強制的水饋送通道中是用於以在水箱之水清洗之方法，該

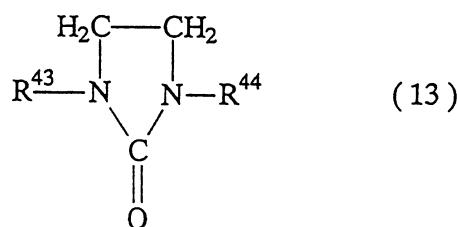
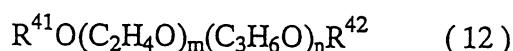
(15)

發明說明續頁

成分(b)之含量宜是0.1至50重量%，更宜是1至30重量%，且更宜是5至25重量%。在該抽水馬桶水箱中該成分(b)之濃度宜是0.01至20 ppm，更宜是0.1至10 ppm。

由於當使用一種陰離子性界面活性劑於本發明中作為該成分(b)可能降低防污效應，為該防污效應之故，該陰離子性界面活性劑之含量，相對該成分(b)之總量，宜是75重量%或更低，更宜是50重量%或更低，尤宜是30重量%或更低。明確言之，當藉該式(5)至(7)代表之陽離子性界面活性劑與陰離子性界面活性劑是同時使用時，該陰離子性界面活性劑對該陽離子性界面活性劑之重量比是低於1，尤宜是低於0.75。

在本發明中，宜納入一種水-可溶溶劑[在此以後稱為成分(c)]作為一種隨意成分供改進對有機污垢清潔作用及儲存期間穩定性之目的，及該成分(c)宜是至少一種化合物選自[1]一種C<sub>1-5</sub>單體醇，[2]一種C<sub>4-12</sub>多價醇，[3]一種藉以下式(12)代表之化合物，[4]一種藉以下式(13)代表之化合物，及[5]一種藉以下式(14)代表之化合物。



(16)

發明說明續頁

其中  $R^{41}$  及  $R^{42}$  各代表一個氫原子，一個  $C_{1-8}$  烷基，一個苯基或一個苄基，附帶條件是  $R^{41}$  及  $R^{42}$  不同時是氫原子； $m$  是平均 0 至 10 之一個數目，及  $n$  是平均 0 至 10 之一個數目，附帶條件是  $m$  及  $n$  不同時是 0； $R^{43}$  及  $R^{44}$  代表一個  $C_{1-3}$  烷基；及  $R^{45}$  代表一個  $C_{1-8}$  烷基。

一般上，該  $C_{2-5}$  單價醇 [1] 包括乙醇，丙醇及異丁醇及類似物。可以併合這些較低醇以更進一步改進該系統於低溫之穩定性。

該  $C_{4-12}$  多價醇 [2] 包括異戊二烯二醇，2,2,4-三甲-1,3-戊二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,8-辛二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，丙二醇，二甘醇，伸二丙基二醇及甘油，以及單烷基甘油基醚具  $C_{3-8}$  烷基及類似物。

在該藉通式 (12) 代表之化合物 [3] 中之碳原子數在  $R^{41}$  及  $R^{42}$  各代表一個烷基之情況尤宜是 1 至 4。在該通式 (12) 中該加成之 EO 及 PO 分子之平均數目 ( $m$  及  $n$ ) 各是平均 0 至 10 之一個數目，及 EO 及 PO 之加成次序不是特殊限制，及這些單位可以是無規地加成。化合物 [3] 之例包括乙二醇單丁醚，伸二丙基二醇二甲醚，二甘醇單甲醚，二甘醇單丁醚，丙二醇單乙醚，丙二醇單丙醚，丙二醇單丁醚，丙二醇單乙醚，丙二醇二甲醚，聚氧化乙烯 (加成分子之平均數目 = 2 至 3) 聚氧化丙烯 (加成分子之平均數目 = 2 至 3) 二醇二甲醚，聚氧化乙烯 (加成分子之平均數目 = 1 至 4) 二醇苯醚，苯基卡必醇，苯基溶纖劑，苄基卡必醇等。在這些化合物中，就清潔性及可取得性而言，丙二醇單甲醚，二甘

醇單丁醚及聚氧化乙烯(加成分子之平均數目=1至4)二醇  
苯醚是可取。

該化合物[4]之可取的例包括1,3-二甲-2-咪唑啉二酮及  
1,3-二乙-2-咪唑啉二酮，及該化合物[5]之可取的例包括3-  
甲氧-3-甲-丁醇，3-乙氧-4-甲-丁醇等。

在上述之化合物中，從對基礎材料諸如塑膠類及橡膠不  
會傷害之觀點，宜是自該化合物[1]，[2]及[3]選用一種水  
-可溶溶劑，及此溶劑尤宜是一種水-可溶溶劑選自己醇，  
異丙醇，乙二醇，丙二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，二甘  
醇，伸二丙基二醇，甘油，異戊二烯二醇，丙二醇單甲醚  
，丙二醇單乙醚，丙二醇單丙醚，丙二醇丁醚，及一種單  
烷基甘油基醚具一個C<sub>3-8</sub>烷基，更宜是一種水-可溶溶劑選  
自己醇，乙二醇，丙二醇，二甘醇，伸二丙基二醇，甘油  
，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，異戊二烯二醇，丙二醇單甲醚  
，戊基甘油基醚，及辛基甘油基醚。

在本發明中之供用於硬表面之防污清潔劑中，該成分(c)  
之含量宜是0.1至50重量%，更宜是0.5至30重量%，及當  
藉一種噴灑方法，使用一種噴灑裝置諸如噴槍或氣溶膠，  
或藉一種施加方法清潔一種物件之硬表面時，該成分(c)  
之濃度宜是0.1至20重量%，更宜是0.5至10重量%，尤宜是  
0.5至7重量%，而倘若一種抽水馬桶自動清潔器其能饋送  
適當量之一種清潔劑至抽水馬桶水箱中之水，藉裝設該裝  
置在水箱中或在強制的水饋送通路中，是用於以在水箱中  
之水清洗之方法，該成分(c)之含量宜是1至50重量%，更

宜是3至40重量%，且更宜是5至30重量%。該成分(c)在該水箱中之濃度宜是0.01至20 ppm，更宜是0.1至10 ppm。

在本發明中為溶解無機污垢及改進清潔性及進一步改進防污效應之目的，宜納入一種螯合劑作為成分(d)。該螯合劑包括(d1)三多磷酸，焦磷酸，正磷酸，六甲磷酸，及其鹼金屬鹽，(d2)乙二胺四乙酸，羥基亞胺二乙酸，二羥乙基甘胺酸，氮三乙酸，羥基乙二胺三乙酸，伸二乙基三胺五乙酸，伸三乙基四胺六乙酸，或其鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽，(d3)氨基伸三甲基磷酸，1-羥基亞乙基-1,1-二磷酸，氨基伸三甲基磷酸，及其鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽，(d4)選自丙烯酸及甲基丙烯酸之單體之單質聚合物或共聚物，丙烯酸/順-丁烯二酸共聚物，聚 $\alpha$ -羥基丙烯酸，及其鹼金屬鹽，(d5)一或多種多價羧酸選自檸檬酸，丁二酸，蘋果酸，反-丁烯二酸，酒石酸，丙二酸及順-丁烯二酸，及其金屬鹽，(d6)烷基甘胺酸-N,N-二乙酸，天冬胺酸-N,N-二乙酸，絲胺酸-N,N-二乙酸，穀胺酸-N,N-二乙酸，乙二胺丁二酸或其鹽，及尤其該化合物(d2)，(d3)及(d5)是可取。

在本發明之用供硬表面之防污清潔劑中，該成分(d)之含量宜是0.1至20重量%，及當清潔一種物件之硬表面是藉一種噴灑法，藉使用一種噴灑裝置諸如噴槍或氣溶膠，或藉一種施加方法時，該成分(d)之濃度宜是0.1至10重量%，更宜是0.3至7重量%，而倘若一種抽水馬桶自動清潔器其能饋送一種清潔劑之適當量至抽水馬桶水箱中之水，藉裝設裝置在該水箱中或在一種強制的水-饋送通路中

，是用於以水箱中之水清洗之方法，該成分(d)之含量宜是0.1至20重量%，更宜是0.1至10重量%。在該水箱中該成分(d)之濃度宜是0.01至20 ppm。

為改進儲存穩定性及改進使用期間發泡能力之目的，在本發明之用供硬表面之防污清潔劑中，可以含一種水溶助長劑。可取的化合物包括苯磺酸其C<sub>1-3</sub>烷基是1至3個基團取代，及其鹽。該水溶助長劑之更可取的例包括對-甲苯磺酸，間-二甲苯磺酸，對-異丙苯磺酸及磺酸，及當使用其鹽時，鈉鹽，鉀鹽及鎂鹽是可取。這些化合物，在本發明中之供用於硬表面之防污清潔劑中，含量宜是0.1至10重量%，更宜是0.1至5重量%，尤宜是0.1至3重量%。

藉賦予在使用期間黏著性以增進使用性之目的，可以加入一或多種水-可溶聚合物於本發明之防污清潔劑中。該水-可溶聚合物沒有特殊限制，但一或多種水-可溶聚合物選自描述於JP-A 8-209194第6頁10欄至第7頁11欄者是可取。

除上述之成分外，納入至一般清潔劑中之添加劑，例如，香料，抗微生物劑，黏度調節劑，顏料，染料及懸浮劑，可以加入至本發明之用供硬表面之防污清潔劑中，其添加量以在對本發明之防污清潔劑之效應沒有妨害之範圍。

當使用本發明之清潔劑時，該聚合物作為成分(a)以一種劑或任意地分開之劑與一種任意成分併合之形態，可以溶解於一種溶劑中。藉將其與一種任意成分併合，本發明之清潔劑可以以一或多種劑作為粉末或錠片形狀立即溶解於一種溶劑諸如水中使用或賦予持續可釋出性。此外，

本發明之清潔劑，可以以該成分(a)之一及任意成分是液體，及該其他是固體諸如粉末，之形態使用。

在本發明中該用供硬表面之防污清潔劑，宜是一種液體防污清潔劑包含該成分(a)及一種任意成分，其餘者是水，及當用作一種抽水馬桶自動清潔劑時，該清潔劑可以藉使用一種凝固劑諸如聚乙二醇，聚乙二醇脂肪酸酯，聚乙二醇脂肪酸二酯，一種脂肪酸或一種鹽化或膠凝。在該液體防污清潔劑或該膠凝之防污清潔劑中水之含量，宜是10至99.99重量%，更宜是20至98重量%。在該固體防污清潔劑中水之含量宜是30重量%或更低，更宜是20重量%或更低。

當使用本發明之該供用於硬表面之防污清潔劑時，其形式沒有特殊限制，但宜使用<1>以該防污清潔劑直接噴灑一種物件之方法，藉一種噴灑器諸如噴槍或氣溶膠噴灑；<2>以一種吸水可撓性材料擦磨一種物件之方法，該可撓性材料經以該防污清潔劑浸漬，及<3>浸一種物件於一種具該防污清潔劑溶解於其中之溶液之方法。

在方法<1>中，一種噴槍噴灑是可取，及尤使用一種積壓噴槍不會流掛及噴灑一致性極良好，如示於Japanese Utility Model Application Laid-Open (JP-U) No. 4-37554圖1中，及宜是以0.2-10克對100至800平方公分之一種物件之表面噴灑該防污清潔劑。用於噴灑，該溶液之黏度是1-200 mPa·s，宜是2-100 mPa·s。

在方法<2>中，可以使用布，不織物或海綿作為該吸水

可撓性材料，及對污垢移之移除效應尤宜使用海綿。-

在方法<3>中，宜將一種物件浸於藉稀釋濃液體防污清潔劑或溶解該固體防污清潔劑製備之溶液中。在此浸漬作業中，一種物件是完全浸於該溶液中選擇性在適當的攪動下。該浸漬時間是0.5至300分鐘，宜是2至150分鐘。

本發明之清潔劑是最宜作為一種清潔劑用於抽水馬桶，該清潔劑包括抽水馬桶自動清潔器型之清潔劑及噴灑或施加型之清潔劑。可取的例是如次：

在本發明中該供用於硬表面作為防污清潔劑之聚合物是一種共聚物具重量平均分子量5,000至60,000，包含該通式(1)之單體單位A，該單體單位B，及至少一種單體單位C及選自上述(i)及(ii)，其中單體單位B/單體單位A之莫耳比是自0.05至0.5，及單體單位C/單體單位A之莫耳比是自0.2至0.5。

#### <抽水馬桶自動清潔器用之清潔劑>

其宜是以一種凝膠或液體形態，包含：

- (A)以上所述之聚合物，4至15重量%，
- (B)一種界面活性劑(附帶條件是該通式(5)之陽離子性界面活性劑是作為主要成分，與一種陰離子性界面活性劑其量是不高於該總界面活性劑之30重量%摻合)，2至25重量%，
- (C)一種水-可溶溶劑(該通式(12)之化合物，該通式(14)之化合物，乙醇，乙二醇，甘油，丙二醇等)，5至30重量%，
- (D)一種螯合劑(檸檬酸，乙二胺四乙酸(在此以後EDTA)

等)，0.1至10重量%，

(E)水，配成100重量%，

(F)隨意成分(水溶助長劑，凝固劑，及其他添加劑)。

<抽水馬桶噴灑或施加清潔劑>

其宜是一種液體清潔劑，包含：

(A')以上所述之聚合物，0.05至2重量%，

(B')一種界面活性劑(附帶條件是該通式(5)之陽離子性界面活性劑是作為必要成分與一種陰離子性界面活性劑其量是不高於該總界面活性劑之30重量%摻合)，0.01至3重量%，

(C')一種水-可溶溶劑(該通式(12)之化合物，該通式(14)之化合物，乙醇，乙二醇，甘油，丙二醇等)，0.5至30重量%，

(D')一種螯合劑(檸檬酸，EDTA等)，0.1至10重量%，

(E')水，配成100重量%，

(F')隨意成分(水溶助長劑，凝固劑，及其他添加劑)。

### 【實施方式】

例1<防鏽之評估方法>

置50毫升之20重量%聚合物A(氯化二烯丙基二甲基銨：順-丁烯二酸： $\text{SO}_2=50:25:25$ (莫耳比)(重量平均分子量30,000)之溶液於一個規範瓶PS-NO. 11 K中，及將一片鐵試樣(長50公厘×寬25公厘×厚度3公厘)之一半浸於其中，及將該瓶加蓋及留置於40°C為時1個月。在此之後，以裸眼檢查該鐵表面之狀況，未見到鐵鏽。

## 比較例 1

以例 1 中相同的方式進行評估，所不同者是使用聚合物 D[氯化二烯丙基二甲基銨：丙烯酸 = 64 : 36(莫耳比)，重量平均分子量 1,700,000, Merquat 280 (Calgon)]，及其結果為在鐵表面上見到腐蝕。

## 例 2

製備具示於表 1 中之組成之供用於硬表面之防污清潔劑，及以次之方法評估其防污性質。結果示於表 1 中。

## &lt;防污性質之評估方法&gt;

## (1) 清除之簡易性

施加 1 毫升之防污清潔劑至一種磁磚之表面上(具 10 平方公分之面積)及放置 5 分鐘。然後，200 毫升水以 45° 角以 25 毫升/秒之流量流經其上及乾燥，重覆此程序 5 次，施加 0.5 克之範例污跡(油酸與菜籽油以 1 : 1 之重量比之混合物)至該磁磚之表面上。將該已施加該範例污跡(油酸與菜籽油以 1 : 1 之重量比之混合物)於其上之磁磚置於一個水槽之底部注意該範例污跡(油酸與菜籽油以 1 : 1 之重量比之混合物)不被洗去，及然後慢慢注入水至該水槽注意水不直接衝擊該磁磚，在此期間判定該範例污跡(油酸與菜籽油以 1 : 1 之重量比之混合物)自該磁磚之表面之一個面積移除之比例及以次等級評估。該污跡移除之百分率是 10 個範例污跡磁磚試樣之平均百分率。

5：污跡移除 80% 以上。

4：污跡移除 60% 至低於 80%。

3：污跡移除40%至低於60%。

2：污跡移除20%至低於40%。

1：污跡移除低於20%。

(2) 污垢黏著之預防

使用一個商品抽水馬桶(C730B, Toto Ltd.製造)以評估結垢之困難度。是即，以該防污清潔劑洗該抽水馬桶，放置一星期，及根據以次之標準以評估結垢之困難度。

(評估標準)

◎：不結垢。

○：稍結垢，

△：微結垢。

×：頗結垢。

(25)

表 1

	本發明產物									比較產物			
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-1	2-2	2-3
聚合物A	0.5.	—	—	—	0.05	0.2	1.0	—	—	—	—	—	—
聚合物B	—	0.5	0.5	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
聚合物C	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	0.5	—	—	—
配製成分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—
聚合物D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
聚合物E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
界面活性劑A	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性劑B	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性劑C	—	—	—	—	0.02	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—	—
界面活性劑D	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
界面活性劑E	—	—	—	—	3.0	—	—	—	0.5	—	2.0	—	—
界面活性劑F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—
界面活性劑G	—	—	3.0	—	—	—	—	—	3.0	—	3.0	—	—
乙醇	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—	—
EDTA-4Na	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	2.0	—	—
檸檬酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	3.0	—	—
水	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘	其餘
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH(20°C)	6	8	8	8	7	7	7	6	5	6	7	7	7
清潔簡易性	4.4	42	4.0	4.4	4.0	4.6	4.8	4.8	4.4	4.6	1.0	3.6	32
結垢黏著之預防	○	○	○	◎	○	◎	○	○	○	×	○	△	

在表1中之配料成分是如次：

- 聚合物A：氯化二烯丙基二甲基銨/順-丁烯二酸/SO<sub>2</sub>(莫耳比50/25/25)共聚物，重量平均分子量30,000。與以上例1中之聚合物相同
- 聚合物B：氯化二烯丙基二甲基銨/SO<sub>2</sub>(莫耳比50/50)共聚物，重量平均分子量30,000
- 聚合物C：氯化二烯丙基二甲基銨/順-丁烯二酸/SO<sub>2</sub>(莫耳比70/25/5)共聚物，重量平均分子量20,000
- 聚合物D：Merquat 280(Calgon產品)，其是氯化二烯丙基二甲基銨/丙烯酸(莫耳比64/36)共聚物，重量平均分子量1,700,000，與以上比較例1中相同的聚合物
- 聚合物E：Merquat 100(Calgon產品)，其是氯化二烯丙基二甲基銨聚合物，重量平均分子量500,000
- 界面活性劑A：陽性皂(benzethonium chloride)
- 界面活性劑B：氯化二癸基二甲基銨
- 界面活性劑C：氯化椰子烷基二甲基苄基銨
- 界面活性劑D：氯化辛基二甲基苄基銨
- 界面活性劑E：烷基葡萄糖苷(其直鏈烷基含12或14個碳原子，該糖(葡萄糖)之平均縮合程度=1.2[該糖(葡萄糖)之平均縮合程度=1或2])
- 界面活性劑F：氧化十二基二甲基胺
- 界面活性劑G：N-月桂基胺丙基-N,N-二甲基-N-羧甲基銨甜菜鹼
- EDTA-4Na：乙二胺四乙酸四鈉

(27)

發明說明續頁

- pH調節劑：鹽酸及/或氫氧化鈉(均以溶液形態使用)

## 例 3

一種含示於表2中之成分之濃縮液是以一種可以用於沖洗之具組成示於表2中之溶液是導入至抽水馬桶水箱中，而該抽水馬桶是用於通常使用西式廁所之家庭中。於一星期後在下之標準下以裸眼評估積垢狀況。結果示於表2中。  
• 表2中之配料成分與表1中者相同。

## (評估標準)

◎：不結垢。

○：稍結垢，

△：微結垢。

×：頗結垢。

表 2

		本發明產物								比較產物	
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7-	3-8	3-1	3-2
沖 洗 溶 液 中 之 濃 度 ～ ppm ＼	聚合物A	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物B	—	—	—	0.2	1.0	—	—	—	—	—
	聚合物C	—	—	—	—	—	0.5	1.0	0.5	—	—
	聚合物D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
	界面活性劑A	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	界面活性劑B	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	界面活性劑C	—	—	1.0	0.5	—	0.5	1.0	3.0	—	—
	界面活性劑E	—	—	5.0	—	—	—	5.0	10	—	—
積垢狀況		○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×	△

## 例 4

製備具配方示於表 3 中之供用於硬表面之防污清潔劑組合物(本發明產物 4-1 及 4-2 與比較產物 4-1 及 4-2)，假定其是作為施加的液體清潔劑使用。以與例 2 相同的方式測定每種組合物之“清潔簡易性(積垢困難性)”。結果示於表 3 中。

表 3

		本發明產物		比較產物	
		4-1	4-2	4-1	4-2
(重量%)	聚合物1	0.2	0.2	—	—
	聚合物2	—	—	0.2	0.2
	陽離子性界面活性劑	0.2	0.8	0.2	0.8
	水	其餘	其餘	其餘	其餘
合計(重量%)		100	100	100	100
清潔簡易性		4.6	4.2	4.2	2.6

以鹽酸或氫氧化鈉調節該中之組合物至 pH 5(於 20°C)。

在該表中之材料是如次：

- 聚合物 1：氯化二烯丙基二甲基銨 / 順 - 丁烯二酸 / SO<sub>2</sub>(莫耳比 50/45/5)共聚物，重量平均分子量 20,000
  - 聚合物 2：氯化二烯丙基二甲基銨 / 順 - 丁烯二酸 (莫耳比 50/50)共聚物，重量平均分子量 20,000
  - 陽離子性界面活性劑：氯化椰子烷基二甲基苄基銨
- 例 5

製備其是用作抽水馬桶自動清洗劑之濃度示於表 4 中之水性組合物(本發明產物 5-1 及 5-2 及比較產物 5-1 及 5-2)。以下述之測試方法測定每種組合物之“清洗簡易性(積垢困難性)”。該各成分是與例 4 中者相同。

#### < 清洗簡易性(防污性質)之測試 >

在一個燒杯中製備 100 毫升之水性組合物，及浸一片具面積 10 平方公分之玻璃載片於其中為時 20 秒，及然後取出

(30)



留置該玻璃載片於室溫為時15分鐘以完全乾燥。重覆此程序10次。施加0.5克之範例污跡(油酸與菜籽油之莫耳1:1之混合物)，以圓點形狀，在該經處理之玻璃載片上。徐徐將該已施加範例污跡於其上之玻璃載片置於一個水箱之底部以免該範例污跡被洗除，及然後徐徐注入該水性組合物其情況為該溶液不直接衝擊該載片玻璃，在此期間測定該範例污跡自該載片玻璃(slide glass)移除之面積之比例並以下列5個階段評估之該污跡之。移除百分率是5個測定之平均。

#### 評估標準

5：污跡移除80%或以上。

4：污跡移除60%至低於80%。

3：污跡移除40%至低於60%。

2：污跡移除20%至低於40%。

1：污跡移除低於20%。

表4

		本發明產物		比較產物	
		5-1	5-2	5-1	5-2
配料成分 (ppm)	聚合物1	1.0	1.0	—	—
	聚合物2	—	—	1.0	1.0
	陽離子性界面活性劑	1.0	4.0	1.0	4.0
	水	其餘	其餘	其餘	其餘
合計(重量%)		100	100	100	100
清潔簡易性		4.8	4.0	4.4	1.0

(31)

發明說明續頁

製備表4中之每種水性組合物之1000-conc，濃縮液(用供硬表面之防污清潔劑)及藉以水稀釋調節至表4中之濃度。該pH值未經調節但與水之pH值相同(pH 5.8於20°C)。

自例1至5之結果，根據本發明之功用於硬表面之防污清潔劑，在防銹，易於清洗，及預防積垢方面是極佳至為明顯，及尤其是在例4及5中，藉使用其與一種陽離子性界面活性劑組配，該防污清潔劑展示尤其易於清洗。

## 肆、中文發明摘要

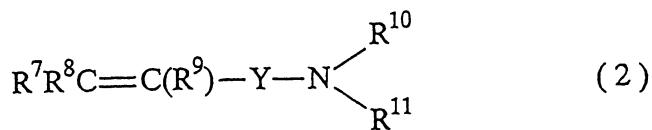
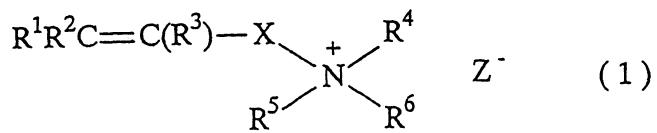
本發明係關於一種供用於硬質表面之防污清潔劑，其防污效應極佳而沒有金屬材料腐蝕方面之任何問題。該供用於硬質表面之防污清潔劑包含一種聚合物其包含一種單體單位A具至少一個基團選自胺基及季銨基團組成之組群及一種單體單位B藉 $-SO_2-$ 代表，以特定比在該分子中。

## 伍、英文發明摘要

This invention provides an antifouling detergent for hard surfaces, which is excellent in antifouling effect without any problem in corrosion of metallic materials. The antifouling detergent for hard surfaces comprises a polymer comprising a monomer unit A having at least one group selected from amino groups and quaternary ammonium groups and a monomer unit B represented by  $-SO_2-$ , in a specific ratio in the molecule.

## 拾、申請專利範圍

1. 一種供用於硬表面之防污清潔劑，包含一種聚合物其包含一種單體單位A具至少一個取代基選自胺基及季銨基團組成之組群及一種單體單位B藉-SO<sub>2</sub>-代表，其中在該總單體單位中該單體單位A之含量是10至99莫耳%及該單體單位B/該單體單位A之莫耳比是自0.01至1。
2. 根據申請專利範圍第1項之供用於硬表面之防污清潔劑，其中該單體單位A是衍生自下通式(1)代表之一種化合物及/或藉以下通式(2)代表之一種化合物：



其中R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup>，R<sup>3</sup>，R<sup>7</sup>，R<sup>8</sup>及R<sup>9</sup>各代表一個氫原子，一個羥基或一個C<sub>1-3</sub>烷基；每個X及Y是選自一個C<sub>1-12</sub>伸烷基，-COOR<sup>12</sup>-，-CONHR<sup>12</sup>-，-OCOR<sup>12</sup>-及-R<sup>13</sup>-OCO-R<sup>12</sup>-組成之組群其中R<sup>12</sup>及R<sup>13</sup>各代表一個C<sub>1-5</sub>伸烷基；R<sup>4</sup>代表一個C<sub>1-3</sub>烷基，一個C<sub>1-3</sub>羥烷基或R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=C(R<sup>3</sup>)-X-；R<sup>5</sup>代表一個C<sub>1-3</sub>烷基，一個C<sub>1-3</sub>羥烷基或一個苄基；R<sup>6</sup>代表一個C<sub>1-10</sub>烷基其可以是一個羥基，



一個羧基，一個礦酸根或一個硫酸根或一個苄基取代，附帶條件是當 R<sup>6</sup> 是一個烷基，一個羥烷基或一個苄基，Z<sup>-</sup> 代表一個陰離子及當 R<sup>6</sup> 含一個羧酸，一個礦酸根或一個硫酸根，Z<sup>-</sup> 是不存在，但 R<sup>6</sup> 之這些基團是陰離子；R<sup>10</sup> 代表一個氫原子，一個 C<sub>1-3</sub> 烷基，一個 C<sub>1-3</sub> 羥烷基或 R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>C=C(R<sup>9</sup>)-Y-；及 R<sup>11</sup> 代表一個氫原子，一個 C<sub>1-3</sub> 烷基或一個 C<sub>1-3</sub> 羟烷基。

3. 一種供用於硬表面之防污清潔劑組合物，包含描述於申請專利範圍第 1 項中之該聚合物(a)及一種界面活性劑(b)。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之供用於硬表面之防污清潔劑組合物，其中該界面活性劑(b)是一種陽離子性界面活性劑。
5. 一種供用於硬表面之防污及清洗之方法，其包含以描述於申請專利範圍第 1 項中之聚合物或描述於申請專利範圍第 2 項中之組合物處理該硬表面。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該硬表面是馬桶表面。
7. 使用描述於申請專利範圍第 1 項中之聚合物或描述於申請專利範圍第 2 項中之組合物作為供用於硬表面之一種防污清潔劑。

陸、(一)、本案指定代表圖為：第\_\_\_\_\_圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：