

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4920577号  
(P4920577)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 1 D 7/54 (2006.01)**  
**C 1 1 D 17/08 (2006.01)**  
**C 1 1 D 7/22 (2006.01)**  
**C 1 1 D 7/38 (2006.01)**  
**C 1 1 D 3/395 (2006.01)**

C 1 1 D 7/54  
 C 1 1 D 17/08  
 C 1 1 D 7/22  
 C 1 1 D 7/38  
 C 1 1 D 3/395

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-507717 (P2007-507717)  
 (86) (22) 出願日 平成17年4月8日(2005.4.8)  
 (65) 公表番号 特表2007-532728 (P2007-532728A)  
 (43) 公表日 平成19年11月15日(2007.11.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/003704  
 (87) 国際公開番号 W02005/100526  
 (87) 国際公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)  
 審査請求日 平成20年4月3日(2008.4.3)  
 (31) 優先権主張番号 102004018789.4  
 (32) 優先日 平成16年4月15日(2004.4.15)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 391008825  
 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウ  
 ント・コムパニー・コマンディットゲゼル  
 シャフト・アウフ・アクチエン  
 Henkel AG & Co. KGa  
 A  
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ  
 ンケルシュトラッセ 67  
 Henkelstrasse 67, D-  
 40589 DuesseIdorf, G  
 ermany  
 (74) 代理人 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 卓二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性のカプセル化漂白剤を含有する液状洗剤または洗浄剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリビニルアルコール、アルキルセルロースエーテル、ヒドロキシアルキルセルロースエーテル、アルキルヒドロキシアルキルセルロースエーテルおよびそれらの混合物から選  
 択される物質でカプセル化された粒子状6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸を含み、1  
 0重量%以下の水を含む、漂白剤を含有する液状の洗剤または洗浄組成物。

【請求項 2】

カプセル化された6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸粒子はカプセル化物質の5重量  
 %～50重量%を構成する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

カプセル化された6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸粒子の直径は100 μm～1000 μm  
 の範囲内である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

1重量%～25重量%の6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸を含む、請求項 1 ～ 3 のい  
 ずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

組成物の液相中に用いられる溶媒または溶媒混合物は、界面活性剤であるか、若しくは  
 、界面活性剤の少なくとも一部を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

組成物の密度は0.5～2.0g/cm<sup>3</sup>である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物。

10

20

## 【請求項 7】

カプセル化された6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸粒子と組成物の液相の密度は、互いに10%より大きく相違しない、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本件特許出願は、水溶性のカプセル化されたペルオキシカルボン酸粒子を含む、無水の液状洗剤または洗浄組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

液状洗剤および洗浄組成物において、特にそれが水を含むがそれでもなお無水である場合、組成物が比較的短時間保存されるときですら、化学的不適合による個々の成分間の相互作用のためにその活性の低下とそれによる組成物の全体的な洗浄性能低下が生じることがある。溶解工程または錯化段階に関与する界面活性 (tensidisch) またはキレート成分は、液状の特に水性の系中で、とりわけ前述の化学反応性成分の存在下では、完全に保存安定ではないものの、この活性低下は、原則として、洗浄工程で洗浄性能に寄与する化学反応を受ける全洗剤成分、特に漂白剤および酵素に関わる。

## 【0003】

様々な機会で、良好な洗浄またはクリーニング結果に要する成分の全てを同時に液状組成物へ配合することによるのではなく、むしろ、洗浄またはクリーニング工程の直前またはその間に一緒に混合されるべきものであって、各々が互いに適合性の成分のみを含み適用の過程で初めて共に接触する、数個の成分を消費者へ供給することによって、この課題を解決することが提案されてきた。消費者にとっては、数個の成分の組み合わせ投与は、単一液状成分のみの投与と比べて、面倒すぎると思われることが多い。

20

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

従って、好ましくは、良好な洗浄結果またはクリーニング結果にとって必要とされる不適合でさえある成分の全てを含んでなる保存安定性の液状組成物を提供することが課題である。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

これを改善する本発明の主題は、水溶性物質でカプセル化された粒子状ペルオキシカルボン酸を含む、無水の漂白剤を含有する液状の洗剤または洗浄組成物である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0006】

用語「無水」は、含まれる水が10重量%以下、特に5重量%以下である組成物を意味すると理解される。用語「水溶性」は、このように記載された物質が、残渣を残さずに pH 7 の水に室温で少なくとも 3g/l、特に少なくとも 6g/l、溶解することを意味するものと理解される。好ましくは、水溶性物質は、通常の洗浄またはクリーニング条件下、完成した洗剤または洗浄組成物中で残渣を残さずに、それでカプセル化した粒子の添加量に由来する濃度で可溶である。

40

## 【0007】

本発明の組成物において用いるカプセル化されたペルオキシカルボン酸粒子の量からもたらされるペルオキシカルボン酸含量は、好ましくは1重量%～25重量%、とりわけ2重量%～20重量%、特に好ましくは3%～15重量%である。ペルオキシカルボン酸が室温で固体状でない場合には、水溶性物質によるカプセル化の前に不活性キャリア物質を添加する既知の方法によって、これを粒子状に変換することができる。しかし、室温で固体状のペルオキシカルボン酸をカプセル化形態で用いるのが好ましい。有機過酸とも称し得るペルオキシカルボン酸は、脂肪族及び／又は環式の、それに含めてヘテロ環式及び／又は芳香

50

族の基を有してよい。それらには、例えばペルオキシギ酸、ペルオキシ酢酸、ペルオキシプロピオン酸、ペルオキシヘキサン酸、ペルオキシ安息香酸およびその置換誘導体、例えばm-クロロペルオキシ安息香酸、モノ-またはジ-ペルオキシフタル酸、1,12-ジペルオキシドデカンジオン酸、ノニルアミドペルオキシアジピン酸、6-ヒドロキシペルオキシヘキサン酸、4-フタルイミドペルオキシ酪酸、5-フタルイミドペルオキシペンタン酸、6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸、7-フタルイミドペルオキシヘプタン酸、N,N'-テレフタルイル-ジ-6-アミノペルオキシヘキサン酸およびそれらの混合物が含まれる。好適な過酸には、6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸が含まれる。

#### 【0008】

ペルオキシカルボン酸のためのカプセル化物質は、前記の水溶性を示し、およびメルトとして或いは水中のまたは別の揮発性溶媒中の溶液として、粒子をカプセル化するために通常用いられる装置、例えば造粒機または流動床において、ペルオキシカルボン酸上へ付着させることが可能なものでなければならない。

#### 【0009】

カプセル化物質には、例えば非イオン性界面活性剤および／または有機ポリマーであって後述するものが含まれる。完全にまたは少なくとも部分的に中和された形態、特にアルカリ金属塩の形態でもあり得る、ポリカルボキシレートポリマー、特にアクリル酸、メタクリル酸またはマレイン酸、または少なくともこれら2種のコポリマーである重合生成物を、使用してよい。例としては、市販生成物であるBASF製のSokolan（登録商標）CP 5、CP 10およびPA 30が挙げられる。ポリカルボキシレートポリマーに代えて若しくはこれに加えて、ホスホン酸または必要に応じて機能的に変性されたホスホン酸、例えばヒドロキシ-またはアミノアルカンホスホン酸及び／又はそれらのアルカリ金属塩も使用してよい。ホスホン酸の例には、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)またはこの酸のジアルカリ金属塩、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸(EDTMP)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸(DTPMP)およびそれらの高級類似体が含まれる。前記のアルカリ金属塩において並びに本明細書の他の箇所において、ナトリウムは好適なアルカリ金属である。

#### 【0010】

また、アニオンの若しくは非イオンの変性されたエーテル結合を有するセルロース、特にアルカリカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロースまたはメチルヒドロキシプロピルセルロースを、単独または混合物中で、若しくは対応する澱粉誘導体を、カプセル化物質として使用できる。

#### 【0011】

ポリビニルアルコールをカプセル化物質として使用することもできる。ポリビニルアルコールは、直接重合法により得ることはできない。なぜならそのために必要なビニルアルコールは存在しないからである。それゆえポリビニルアルコールは、加水分解によるポリマー類似反応を用いて、但し工業的には特に、ポリ酢酸ビニルとアルコール（好適にはメタノール）との溶液中のアルカリ触媒エステル交換により製造される。約500～2,500の範囲の重合度（約20,000～100,000 g/molの分子量に対応する）を有する、黄白色粉末または顆粒として商業的に供給されている典型的なポリビニルアルコールは、98～99重量%、即ち87～89モル%の様々な加水分解度を有する。従って、それらは、アセチル基の残分が約1～2重量%、即ち11～13モル%の部分加水分解ポリ酢酸ビニルである。製造者は、出発ポリマーの重合度、加水分解度、鹼化価及び／又は溶液粘度を提示することにより、ポリビニルアルコールを特徴付ける。ポリビニルアルコールの転化温度は、アセチル基含有量、鎖に沿ったアセチル基の分布、およびポリマーのタキシティに依存する。完全加水分解ポリビニルアルコールは、85°のガラス転移温度および228°の融点を有する。部分加水分解生成物について相当する値は、著しく低い約58°および186°である。水中および少し強い極性有機溶媒(ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド)中でのポリビニルアルコールの溶解性は、加水分解度の作用である。即ち、それらは、（塩素化）炭化水素、エステルおよび油脂により攻撃

10

20

30

40

50

を受けず、通常約  $1.2 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する。ポリビニルアルコールは、毒物学的無害として分類され、少なくとも部分的には生分解性である。好ましくは、20～350の範囲内、とりわけ100～300の範囲内、特に好ましくは150～250の範囲内の加水分解度を有するポリビニルアルコールが用いられる。重合度は、好ましくは100～3000、とりわけ150～2000、特に好ましくは250～500の範囲内である。

#### 【0012】

本発明の好適な態様では、カプセル化物質は、ポリビニルアルコール、アルキルセルロースエーテル、ヒドロキシアルキルセルロースエーテル、アルキルヒドロキシアルキルセルロースエーテルおよびそれらの混合物から選択される。

#### 【0013】

カプセル化物質を、好ましくは、カプセル化ペルオキシカルボン酸粒子がカプセル化物質の5重量%～50重量%を構成するような量で、粒子状ペルオキシカルボン酸上に付着させる。カプセル化ペルオキシカルボン酸粒子の直径は、好ましくは  $100 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲内である。従って、出発物質は、適切には、カプセル化物質で覆われた、より微粉化されたペルオキシカルボン酸物質である。好ましくは、その方法は、カプセル化すべきペルオキシカルボン酸粒子の流動床を溶液またはスラリー、好ましくは水性溶液で噴霧する工程、を含み、溶液またはスラリー媒体、好ましくは水を蒸発によって少なくとも部分的に除去し、原則として通常の方法でカプセル化ペルオキシカルボン酸粒子を流動床から排出する。

#### 【0014】

カプセル化ペルオキシカルボン酸粒子に加えて、本発明の無水で液状の洗剤または洗浄組成物は、そのような組成物中に通例見られる任意の成分、例えば界面活性剤、溶媒、ビルダー、酵素、および更なる助剤、例えば汚れ除去剤、増粘剤、着色剤および芳香などを含有し得る。

#### 【0015】

好適な態様では、それは非イオン性界面活性剤及び／又は有機溶媒および必要に応じてアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤を含む。組成物の液相中に使用される溶媒または溶媒混合物は、界面活性剤であるか、若しくは、全溶媒の特に10重量%～99重量%に相当する少なくとも界面活性剤の一部を含むことが、更に好適である。

#### 【0016】

好ましくは、スルホネート型界面活性剤、アルキル（アルケニル）スルホネート、アルコキシ化アルキル（アルケニル）スルフェート、エステルスルホネート及び／又は石鹼が、アニオン性界面活性剤として用いられる。

#### 【0017】

適当なスルホネート型の界面活性剤は、有利には、 $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ アルキルベンゼンスルホネート、オレフィンスルホネート、即ちアルケン-およびヒドロキシアルカンスルホネート混合物、およびジスルホネートであって、例えば、末端または内部の二重結合を有する  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ モノオレフィンのガス状硫黄トリオキシドによるスルホン化と、その後のスルホン化生成物のアルカリ性または酸性加水分解によって得られるようなものである。

#### 【0018】

好適なアルキル（アルケニル）スルフェートは、例えばヤシバターアルコール、獣脂アルコール、ラウリル、ミリスチル、セチルまたはステアリルアルコールに由来する、または  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ オキソアルコールに由来する  $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ 脂肪アルコールの硫酸半エステル、およびこれらの鎖長の第2級アルコールのこれらの半エステルのアルカリ、とりわけナトリウム塩である。石油化学的に製造された合成線状アルキル基を含む前記の鎖長のアルキル（アルケニル）スルフェートも、好適である。 $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ アルキルスルフェートおよび  $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ アルキルスルフェート並びに  $\text{C}_{14}\text{-C}_{15}$ アルキルスルフェートおよび  $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$ アルキルスルフェートは、洗濯性能の理由から特に好適である。米国特許第3,234,258号または第5,075,041号に従って製造され、Shell Oil社からDAN（登録商標）の商品名で得ることのできる2,3-

10

20

30

40

50

アルキルスルフェートも、適当なアニオン性界面活性剤である。

#### 【0019】

1~6モルのエチレンオキシドでエトキシ化された直鎖状または分枝状 $C_{7-21}$ アルコールから誘導される硫酸モノ-エステルも適当であり、例えば平均3.5モルのエチレンオキシド(EO)との2-メチル-分枝 $C_{9-11}$ アルコールまたは1~4EOとの $C_{12-18}$ 脂肪アルコールが挙げられる。それらの高い泡立ち性能により、それらは洗剤中に比較的少量でのみ、例えば0~5重量%の量で用いられる。

#### 【0020】

$\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル(エステルスルホネート)、例えば水素化ココ-、パームナッツ-または獣脂酸の $\alpha$ -スルホン化メチルエステルは、同様に適当である。

10

#### 【0021】

特に石鹼は、更なるアニオン性界面活性剤と考えられ得る。飽和脂肪酸石鹼は特に適当であって、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、水素化エルカ酸およびベヘン酸の塩、とりわけヤシ油脂肪酸、パーム核油脂肪酸または獣脂脂肪酸などの天然脂肪酸に由来する石鹼混合物が挙げられる。飽和 $C_{12}-C_{24}$ 脂肪酸石鹼50~100重量%とオレイン酸石鹼0~50重量%からなるこれらの石鹼混合物は、特に好適である。

#### 【0022】

アニオン性界面活性剤の更なる群は、塩基性触媒の存在下にナトリウムクロロアセテートで脂肪アルコールエトキシレートを処理することによって得ることのできる、エーテルカルボン酸の群である。それらは一般式： $RO-(CH_2-CH_2-O)_p-CH_2-COOH$ 〔式中、 $R=C_1-C_{18}$ および $p=0.1\sim 20$ 〕を有する。エーテルカルボン酸は水の硬度に対して鈍感であり、優れた界面活性剤特性を有する。その製造と用途は、例えば、Seifen, Oele, Fette, Wachse 10 1, 37 (1975); 115, 235 (1989)およびTenside Deterg. 25, 308 (1988)に記載されている。

20

#### 【0023】

カチオンの活性な界面活性剤は、水溶液中で解離することによってカチオンにおける表面活性に必要な疎水性高分子基を含む。カチオン性界面活性剤の最も重要な代表例は、一般式： $(R^1R^2R^3R^4N^+)X^-$ の第4級アンモニウム化合物である。ここで、 $R_1$ は $C_1-C_8$ アルキル(アルケニル)を、 $R^2\sim R^4$ は、互いに独立して、 $C_nH_{2n+1-p-x}(Y^1(CO)R^5)_p-(Y^2H)_x$ 〔式中、 $n$ は0以外の自然数を表し、 $p$ および $x$ は自然数または0を表す〕。 $Y^1$ および $Y^2$ は、互いに独立して、 $O$ 、 $N$ または $NH$ を表す。 $R^5$ は $C_3-C_{23}$ アルキル(アルケニル)鎖を表す。 $X$ は対イオンであり、好ましくはハロゲン化物、アルキルスルフェートおよびアルキルカーボネートの群から選択される。窒素基が2個の長鎖アシル基と2個の短鎖アルキル(アルケニル)基で置換されたカチオン性界面活性剤は、特に好適である。

30

#### 【0024】

両性(amphotere)または両性電解質(ampholytische)の界面活性剤は、水溶液中でイオン化し、それによって(媒体の条件に応じて)化合物にアニオン性またはカチオン性を促し得る複数の官能基を有している(DIN 53900、1972年7月を参照)。等電点(pH4付近)の近くで、両性界面活性剤は内部塩を形成し、そのため水に難溶性または不溶性となる。両性界面活性剤は両性電解物質とベタインに細分化され、後者は溶液中で双性イオンとして存在する。両性電解質は両性の電解質であって、即ち、酸性並びに塩基性の両方の親水基を持ち、従って、条件に応じて酸として或いは塩基として挙動する化合物である。双性イオンの典型的な特性を示す原子団 $R_3N^+-CH_2-COO^-$ を有する化合物は、ベタインと表される。

40

#### 【0025】

添加される非イオン性界面活性剤は、好ましくはアルコキシ化及び／又はプロポキシ化された、特に好ましくは8~18個の炭素原子とアルコール1モル当たり平均1~12モルのエチレンオキシド(EO)及び／又は1~10モルのプロピレンオキシド(PO)を有する第1級アルコールである。 $C_8-C_{16}$ アルコールアルコキシレート、有利にはエトキシ化及び／又はプロポキシ化 $C_{10}-C_{15}$ アルコールアルコキシレート、特に $C_{12}-C_{14}$ アルコールアルコキシレートであって、2と10の間、好ましくは3と8の間のエトキシ化度、及び／又は1と6

50

の間、好ましくは1.5と5の間のプロポキシ化度を有するものが、特に好適である。前記のエトキシ化度とプロポキシ化度は、特定の生成物に対する全体または分数であり得る統計的平均値を構成する。好適なアルコールエトキシレートとプロポキシレートは、狭い類似体分布を有する(狭範囲エトキシレート/プロポキシレート、NRE/NRP)。これらの非イオン性界面活性剤に加えて、12EOより多く有する脂肪アルコールを使用することもできる。これらの例は、14EO、16EO、20EO、25EO、30EOまたは40EOの(獣脂)脂肪アルコールである。

#### 【0026】

更に、追加的な非イオン性界面活性剤として、一般式 $RO(G)_x$ を満足するアルキルグリコシドを添加することができ、例えば化合物として、特にアニオン性界面活性剤と共に、式中、Rは8~22個、好ましくは12~18個の炭素原子を含有する第1級の線状またはメチル分枝状、特に2-メチル分枝状の脂肪族基を意味し、Gは5~6個の炭素原子を含有するグリコース単位、好ましくはグルコースを表すものが挙げられる。モノグリコシドとオリゴグリコシドの分布を定義するオリゴマー化度 $x$ は、1と10の間の、好ましくは1.1と1.4の間の任意の数である。

#### 【0027】

単独の非イオン性界面活性剤として、または他の非イオン性界面活性剤と、特にアルコキシ化脂肪アルコール及び/又はアルキルグリコシドと一緒に組み合わせて用いられる好適な非イオン性界面活性剤の別の群は、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル鎖中に含有する、アルコキシ化、好ましくはエトキシ化され、またはエトキシ化およびプロポキシレート化された脂肪酸アルキルエステル、とりわけ脂肪酸メチルエステルであって、これらは、例えば、日本国特許出願JP-A-58/217 598に記載され、若しくは、国際特許出願W0-A-90/13533に記載された方法によって好適に製造される。平均3~15EO、特に平均5~12EOを含有する $C_{12}$ - $C_{18}$ 脂肪酸のメチルエステルは、特に好適である。

#### 【0028】

アミノキシド型の非イオン性界面活性剤、例えばN-ココアルキル-N,N-ジメチルアミノキシドおよびN-獣脂アルキル-N,N-ジヒドロキシエチルアミノキシド、並びに脂肪酸アルカノールアミドもまた適当であり得る。これらの非イオン性界面活性剤の使用量は、エトキシ化脂肪アルコールの使用量以下、特にその量の半分以下であることが好ましい。

#### 【0029】

所謂ジェミニ界面活性剤は、更なる界面活性剤と考え得る。一般的に言えば、そのような化合物は、1分子あたり2個の親水性基と2個の疎水性基を有する化合物を意味すると理解される。通例、これらの基は、「スペーサ」によって相互に隔てられている。スペーサは、通常、親水性基が十分な距離離れて互いに独立して作用できるように、十分長く意図された炭化水素鎖である。この種の界面活性剤は、一般的に、著しく低い臨界ミセル濃度と、水の表面張力を強力に低下させる能力によって特徴付けられる。しかし、例外的なケースでは、二量体だけでなく三量体の界面活性剤をも、ジェミニ界面活性剤の用語は意味する。

#### 【0030】

適当なジェミニ界面活性剤は、例えば、ドイツ国特許出願DE-A-43 21 022に従う硫酸化ヒドロキシ混合エーテル、または国際特許出願W0-A-96/23768に従う二量体アルコールビス-および三量体アルコールトリスルフェート並びにエーテルスルフェートである。ドイツ国特許出願DE-A-195 13 391に従う封鎖末端基の二量体および三量体混合エーテルは、とりわけ、それらの多官能性および多官能性によって特徴付けられる。従って、前記の封鎖末端基界面活性剤は良好な湿潤性を有し、それ故に貧発泡剤であるため、それらは特に自動洗浄またはクリーニング工程における使用に適している。

#### 【0031】

しかし、国際特許出願W0-A-95/19953、W0-A-95/19954およびW095-A-/19955に記載されたような、ジェミニポリヒドロキシ脂肪酸アミドまたはポリヒドロキシ脂肪酸アミドも、

10

20

30

40

50

使用することができる。

#### 【0032】

本発明の組成物に含まれる界面活性剤の量は、有利には、0.1重量%～90重量%、とりわけ10重量%～80重量%、特に好ましくは20重量%～70重量%である。

#### 【0033】

これらの種類の界面活性剤は本発明の組成物の総液状部分を構成し得るが、好ましくは水混和性である他の有機溶媒によって全体的または部分的に置換または補充することもできる。最後のケースでは、依然として液状組成物を生じる量で、室温で固体状である前記界面活性剤の代表例を使用できる。

#### 【0034】

ポリジオール、エーテル、アルコール、ケトン、アミド及び／又はエステルは、0～90重量%、好ましくは0.1～70重量%、特に0.1～60重量%の量で、このための有機溶媒として好ましく使用される。例えばメタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、アセトン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、酢酸エチル、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルおよびジメチルホルムアミド、またはそれらの混合物などのような低分子量の極性物質は好適である。

#### 【0035】

適当な酵素には、特に、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼまたは脂肪分解酵素、アミラーゼ、セルラーゼまたは他のグリコシル加水分解酵素、およびそれらの混合物などの加水分解酵素の群からの酵素が含まれる。洗浄剤において、タンパク質、脂肪または澱粉の汚れのような汚れを除去するためにおよび灰色化に対して、これら全ての加水分解酵素が寄与する。その上、セルラーゼおよび他のグリコシル加水分解酵素は、ピリングと微小繊維を除去することによって、繊維製品の増進された柔軟さと色保留に寄与し得る。漂白剤へ、または色移りを抑制するために、酸化還元酵素を添加することもできる。

#### 【0036】

枯草菌、リケニホルミス菌、放線菌およびフミコーラ・インソレンスなどの細菌源または菌類から得られる酵素活性物質は、特に適切である。スプチリシン型プロテアーゼおよび特にbacillus lentus細菌から得られるプロテアーゼは、好適に用いられる。ここで、酵素混合物は特に興味深く、例えばプロテアーゼおよびアミラーゼまたはプロテアーゼおよびリパーゼまたは脂肪分解酵素またはプロテアーゼおよびセルラーゼ、またはセルラーゼおよびリパーゼまたは脂肪分解酵素、またはプロテアーゼ、アミラーゼおよびリパーゼまたは脂肪分解酵素またはプロテアーゼ、リパーゼまたは脂肪分解酵素およびセルラーゼ、特にプロテアーゼ及び／又はリパーゼ含有混合物または脂肪分解酵素との混合物が挙げられる。そのような脂肪分解酵素の例は、既知のクチナーゼである。ペルオキシダーゼまたはオキシダーゼも、ある場合に適当であることが判明している。適当なアミラーゼはとりわけ、 $\alpha$ -アミラーゼ、イソ-アミラーゼ、プルランナーゼおよびベクチナーゼを含む。セロビオ加水分解酵素、エンドグルカナーゼおよび $\beta$ -グルコシダーゼまたはそれらの混合物であってセロビアーゼとも称されるものは、好適なセルラーゼである。異なるセルラーゼ型ではそれらのCMCaseとアビセラーゼ活性が相違するため、セルラーゼの制御された混合物によって所要の活性を調節し得る。

#### 【0037】

酵素または酵素混合物の含有量は、例えば、約0.1～5重量%であってよく、好ましくは0.1～約3重量%である。

#### 【0038】

ビルダー、コビルダー、汚れ除去剤、アルカリ塩並びに泡抑制剤、金属イオン封鎖剤、酵素安定剤、灰色化抑制剤、蛍光増白剤およびUV吸収剤を、追加的な洗剤成分として含ませることができる。

#### 【0039】

結合水を含む微結晶性の合成ゼオライトをビルダーとして使用することができ、例

10

20

30

40

50

えば、好ましくはゼオライトA及び／又はPが挙げられる。ゼオライトMAP（登録商標）（Crosfield社の市販生成物）は、ゼオライトPとして特に好適である。しかし、ゼオライトXおよびA、X、Y及び／又はPの混合物もまた適当である。VEGOBOND AX（登録商標）（Condea Augusta S.p.A.による市販生成物）として入手可能な、ゼオライトAとゼオライトXに由来する共結晶化ナトリウム/カリウムケイ酸アルミニウムも、特に興味深い。好ましくは、ゼオライトは噴霧乾燥粉末として使用し得る。ゼオライトを懸濁液として添加する場合、これは、安定剤として少量の非イオン性界面活性剤、例えばゼオライトを基準に1~3重量%の、2~5個のエチレンオキシド基を有するエトキシ化 $C_{12}$ - $C_{18}$ 脂肪アルコール、4~5個のエチレンオキシド基を有する $C_{12}$ - $C_{14}$ 脂肪アルコールまたはエトキシ化イソトリデカノールを含み得る。適当なゼオライトは、 $10\mu m$ （容積分布；試験方法：コールター・カウンター）より小さな平均粒度を有し、好ましくは18~22重量%、特に20~22重量%の結合水を含む。これとは別に、ホスフェートをビルダーとして使用することもできる。

10

#### 【0040】

ホスフェートとゼオライトの適当な代替物または部分的な代替物は、一般式 $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ 〔式中、Mはナトリウムまたは水素であり、xは1.9~4の数であり、yは0~20の数、xの好適な値は2、3または4である〕で示される結晶質の層状ケイ酸ナトリウムである。これらの種類の結晶質層状シリケートは、例えば、欧州特許出願EP-A-0 164 514に記載されている。所定の式の好適な結晶質層状シリケートは、Mがナトリウムを表し、xが値2または3を取るものである。 $\beta$ -および $\delta$ -二ケイ酸ナトリウム $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ は、いずれも特に好適であって、 $\beta$ -ケイ酸ナトリウムは、例えば国際特許出願WO-A-91/08171に記載された方法から得ることができる。

20

#### 【0041】

好適なビルダーは、係数( $Na_2O:SiO_2$ 比率)が1:2~1:3.3、好ましくは1:2~1:2.8、より好ましくは1:2~1:2.6の非晶質ケイ酸ナトリウムも含み、これは、遅れて溶解し多重洗浄サイクル特性を示す。通常の非晶質ケイ酸ナトリウムと比較した溶解の遅れは、様々な方法で、例えば表面処理、コンパウンド、圧縮/固めによってまたは過乾燥によって、得ることができる。本発明では、用語「非晶質」は「X線非晶質」をも意味する。換言すると、シリケートはX線回折実験における結晶質物質に特有のシャープなX線反射を何ら生じさせず、せいぜい、数度の回折角を有する散乱したX線の1以上の最大値を生じる。しかし、電子線回折実験において、シリケート粒子が不明瞭なまたはシャープでさえある回折最大値を生じさせる場合には、特に良好なビルダー特性を達成し得ることさえある。これは、サイズが10nmと数百nmの間の微結晶質領域を生成物が有することを意味すると解釈できるが、大きくて50nmまで、とりわけ大きくて20nmの値が好適である。通例の水ガラスと比較して遅延した溶解を同様に有する、この種のX線非晶質シリケートは、例えばドイツ国特許出願DE-A-44 00 024に記載されている。圧縮/高密度化非晶質シリケート、配合非晶質シリケートおよび過乾燥X線非晶質シリケートは、特に好適である。

30

#### 【0042】

もちろん、一般的に知られているホスフェートも、その使用が環境上の理由で避けるべきものでない限り、ビルダーとして添加することができる。オルトリン酸、ピロリン酸およびとりわけトリポリリン酸のナトリウム塩は、特に適当である。それらの含有量は、それぞれ最終組成物を基準にして、一般に25重量%以下、好ましくは20重量%以下である。ある場合には、特に、最終組成物を基準にして既に最大10重量%までの少量を他のビルダーと組み合わせたトリポリリン酸塩が二次的洗浄力の相乗的向上をもたらすことが示されている。ホスフェートの好適な量は、10重量%未満、とりわけ0重量%である。

40

#### 【0043】

有用な有機コビルダーは、例えば、ポリカルボン酸のナトリウム塩として用い得るポリカルボン酸であって、ここでポリカルボン酸は、1を超える酸度関数（Saeurefunktion）を持つカルボン酸であると理解される。これらは、例えば、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、糖酸、アミノカルボン酸、ニトリロ三酢酸（NTA）およびその誘導体、並びにそれらの混合物を含む。好適な塩は、

50



クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、糖酸およびこれらの混合物などのポリカルボン酸の塩である。

【0044】

酸それ自体を使用することもできる。酸は、そのビルダー作用に加えて、通常は酸性化成分の性質も有しており、従って、洗剤または洗浄組成物中で比較的低くて弱いpHを構築するようにも働く。クエン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコン酸およびそれらの任意の混合物を、この点で特記する。更なる適当な酸性化剤は、炭酸水素ナトリウムおよび硫酸水素ナトリウムなどのような既知のpH調整剤である。

【0045】

他の適当なビルダーは、ポリカルボキシレートポリマー、即ち、例えばポリアクリル酸またはポリメタクリル酸のアルカリ金属塩であって、例えば500~70 000 g/molの相対分子量を有するものである。

【0046】

ポリカルボキシレートポリマーに対して本明細書中に述べる分子量は、基本的には、UV検出器を装備したゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定した、特定の酸形態の重量平均分子量Mwである。測定は、検討するポリマーとその構造的類似性があるという理由で現実の分子量値を与えるポリアクリル酸外部標準に対して行なった。これらの値は、標準としてのポリスチレンスルホン酸に対して測定された分子量と著しく相違する。ポリスチレンスルホン酸に対して測定された分子量は、一般的には、本明細書に記載された分子量よりも著しく高い。

【0047】

特に適当なポリマーは、ポリアクリレートであって、好ましくは2000~20 000 g/molの分子量を有するものである。この群の好適な代表例は、その優れた溶解度のため、やはり短鎖ポリアクリレートであって、2000~10 000 g/mol、とりわけ、3000~5000 g/molの分子量を有するものである。

【0048】

適当なポリマーは、ビニルアルコール単位から部分的または全体的に構成される物質、またはその誘導体をも含み得る。

【0049】

更に適当なポリカルボキシレートコポリマーは、特に、アクリル酸とメタクリル酸の、およびアクリル酸またはメタクリル酸とマレイン酸とのポリカルボキシレートコポリマーである。50~90重量%のアクリル酸と50~10重量%のマレイン酸を含んでなるアクリル酸とマレイン酸のコポリマーは、特に適当であることが判明した。遊離酸に基づくそれらの相対分子量は、一般的に2000~70 000 g/mol、好ましくは20 000~50 000 g/mol、とりわけ30 000~40 000 g/molの範囲をとる。(コ)ポリカルボキシレートポリマーは、水溶液として、または、好ましくは粉末としてのいずれかによって添加することができる。

【0050】

水溶性を高めるために、ポリマーは、モノマーとしてアリルスルホン酸、例えば、EP-B-0 727 448に記載されたようなアリルオキシベンゼンスルホン酸およびメタリルスルホン酸なども含み得る。

【0051】

2個を超える異なるモノマー単位を含む生分解性ポリマーは特に好適であり、例えばDE-A-43 00 772に記載されたような、モノマーとして、アクリル酸塩およびマレイン酸塩、並びにビニルアルコールまたはビニルアルコール誘導体を含むもの、若しくは、DE-C-42 21 381に記載されたような、モノマーとして、アクリル酸塩および2-アルキルアリルスルホン酸塩、並びに糖誘導体を含むものが挙げられる。

【0052】

更なる好適なコポリマーは、ドイツ国特許出願DE-A-43 03 320およびDE-A-44 17 734に記載され、好ましくはアクロレインとアクリル酸/アクリル酸塩、またはアクロレインと酢酸ビニルを、モノマーとして含むものである。

## 【0053】

同様に、他の好適なビルダーは、アミノジカルボン酸ポリマー、それらの塩または前駆体である。ドイツ国特許出願DE-A 195 40 086に開示された、コビルダー特性に加えて漂白剤安定化作用を有する、ポリアスパラギン酸、またはそれらの塩および誘導体は、特に好適である。

## 【0054】

更なる適当なビルダーは、5〜7個の炭素原子と少なくとも3個のヒドロキシル基を持つポリオールカルボン酸でジアルデヒドを処理することによって得ることのできるポリアセタールであって、欧州特許出願EP-A-0 280 223に記載されている。好適なポリアセタールは、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、並びにそれらの混合物のようなジアルデヒドから、およびグルコン酸及び／又はグルコヘプトン酸のようなポリカルボン酸から得られる。

10

## 【0055】

更なる適当な有機ビルダーは、デキストリン、例えば澱粉の部分加水分解によって得ることのできる炭水化物のオリゴマーまたはポリマーである。加水分解は、標準的な方法、例えば酸性または酵素触媒化方法を用いて行うことができる。加水分解生成物は、好ましくは、400〜500 000 g/molの範囲内の平均分子量を有する。0.5〜40、とりわけ、2〜30のデキストロス当量(DE)を有する多糖類は好適であり、該DEは、DEが100であるデキストロスと比較した、多糖類の還元作用(reduzierende Wirkung)の認められた指標である。3と20の間のDEを有するマルトデキストリン、および20と37の間のDEを有するドライグルコースシロップ、並びに2000〜30 000 g/molの比較的高い分子量を有する所謂黄色デキストリンおよび白色デキストリンを、どちらも使用してよい。好適なデキストリンは、英国特許出願第94 19 091号に記載されている。

20

## 【0056】

そのようなデキストリンの酸化誘導体は、サッカリド環の少なくとも1つのアルコール機能をカルボン酸機能へ酸化させることのできる酸化剤組成物との反応生成物に関する。そのような酸化デキストリンおよびそれらの製造方法は、例えば欧州特許出願EP-A-0 232 202、EP-A 0 427 349、EP-A 0 472 042およびEP-A 0 542 496によって、並びに国際特許出願WO-A-92/18542、WO-A-93/08251、WO-A-93/16110、WO-A-94/28030、WO-A-95/07303、WO-A-95/12619およびWO-A-95/20608によって知られている。ドイツ国特許出願DE-A 196 00 018による酸化オリゴ糖も適当である。サッカリド環のC<sub>6</sub>で酸化された生成物は、特に有利であり得る。

30

## 【0057】

オキシジスクシネートおよびジスクシネートの他の誘導体、好ましくはエチレンジアミンジスクシネートも更なる適当なコビルダーである。ここで、例えばUS-A 3,158,615にその合成が記載されているエチレンジアミン-N,N'-ジスクシネート(EDDS)は、そのナトリウム塩またはマグネシウム塩の形態で好ましく用いられる。これに関連して、グリセリンジスクシネートおよびグリセリントリスクシネートも特に好適であって、例えば米国特許US 4 524 009、US 4 639 325、欧州特許出願EP-A 0 150 930および日本国特許出願JP-A-93/339 896に記載されたようなものが挙げられる。ゼオライト含有の及び／又はシリケート含有の調製物における適当な添加量は、3〜15重量%の範囲をとる。

40

## 【0058】

他の有用な有機コビルダーは、例えば、アセチル化ヒドロキシカルボン酸およびそれらの塩であって、これらは必要に応じてラクトン型で存在してもよく、および少なくとも4個の炭素原子、少なくとも1個のヒドロキシル基および多くて2個酸性基を含有する。そのようなコビルダーは、例えば、国際特許出願WO 95/20029に記載されている。

## 【0059】

更に、該組成物は、洗浄の間に繊維製品からの油脂の除去に好ましい影響を及ぼす成分(所謂汚れ除去剤)を含むこともできる。この効果は、繊維製品が汚れており、既に以前に数回、この油除去成分または脂肪除去成分を含む本発明の洗剤で洗浄された場合、特に顕

50

著である。好適な油脂除去成分には、例えば、非イオン性セルロースエーテル、例えばメチルセルロースおよびそれぞれ非イオン性セルロースエーテルを基準にしてメトキシ基15～30重量%とヒドロキシプロポキシ基1～15重量%の含有量を有するメチルヒドロキシプロピルセルロース、並びにフタル酸及び／又はテレフタル酸のポリマーまたはそれらの先行技術から既知の誘導体、特にエチレンテレフタレート及び／又はポリエチレングリコールテレフタレートのポリマー、またはそれらのアニオンの及び／又は非イオンのに変性された誘導体が含まれる。これらの中で、フタル酸ポリマーとテレフタル酸ポリマーのスルホネート化誘導体は、特に好適である。

#### 【0060】

該組成物の更なる適当な成分は、水溶性無機塩、例えば重炭酸塩、炭酸塩、非晶質シリケートまたはこれらの混合物であり、炭酸アルカリおよび非晶質シリケートがとりわけ用いられ、第一に、モル比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ が1:1～1:4.5、好ましくは1:2～1:3.5であるケイ酸ナトリウムが挙げられる。

#### 【0061】

好適な組成物は、アルカリ塩、ビルダー及び／又はコビルダー、好ましくは炭酸ナトリウム、ゼオライト、結晶質、層状ケイ酸ナトリウム及び／又はクエン酸三ナトリウムを、0.5～70重量%、好ましくは0.5～50重量%、特に0.5～30重量%の無水物質量で含む。

#### 【0062】

自動洗浄工程で使用する場合には、通常の泡抑制剤を該組成物に添加することが有利であり得る。適当な泡抑制剤には、例えば、 $\text{C}_{18}$ - $\text{C}_{24}$ 脂肪酸含量の高い天然または合成由来の石鹼が含まれる。適当な非表面活性型の泡抑制剤は、例えば、オルガノポリシロキサンおよびそれらと微粒の必要に応じてシリル化されたシリカとの混合物、並びにパラフィン、ワックス、微結晶ワックスおよびそれらとシリル化されたシリカまたはビスステアリルエチレンジアミドとの混合物である。様々な泡抑制剤の混合物、例えばシリコーン、パラフィンまたはワックスの混合物も、有利に用いられる。好ましくは、泡抑制剤、とりわけシリコーン含有の及び／又はパラフィン含有の泡抑制剤を、粒状の水溶性または分散性のキャリア物質上に添加する。特にこの場合、パラフィンおよびビスステアリルエチレンジアミドの混合物は好適である。

#### 【0063】

ポリホスホン酸の塩は、重金属イオンに対して感応性の、特にペルオキシ化合物および酵素に対する金属イオン封鎖剤または安定剤と見なすことができる。ここで、例えば、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホネート、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネートまたはエチレンジアミンテトラメチレンホスホネートのナトリウム塩を、0.1～5重量%の量で使用する。

#### 【0064】

灰色化抑制剤は、洗浄液中に懸濁した繊維から除去された汚れを保持し、それによって汚れが再定着するのを妨げる機能を有する。多くは有機性である水溶性コロイドはこれに適しており、例えばカルボン酸(コ)ポリマーの水溶性塩、のり、ゼラチン、澱粉またはセルロースのエーテルカルボン酸またはエーテルスルホン酸の塩、またはセルロースまたは澱粉の酸性硫酸エステル塩が挙げられる。水溶性の酸性基含有ポリアミドも、この目的に適している。更に、溶解性澱粉調製物および他のものを上記の澱粉生成物として使用することができ、例えば分解澱粉、アルデヒド澱粉などが挙げられる。ポリビニルピロリドンも使用できる。しかし、セルロースエーテル、例えばカルボキシメチルセルロース(Na塩)、メチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースおよび混合エーテル、例えばメチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルカルボキシメチルセルロースおよびそれらの混合物、並びにポリビニルピロリドンを使用することが好適であり、これらは、例えば組成物を基準にして0.1～5重量%の量で添加され得る。

#### 【0065】

組成物は、例えば、ジアミノスチルベンジスルホン酸またはそのアルカリ金属塩の誘導

10

20

30

40

50

体を、蛍光増白剤として含んでよい。適当な蛍光増白剤は、例えば、4,4'-ビス-(2-アニリノ-4-モルホリノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸の塩またはモルホリノ基に代えてジエタノールアミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基または2-メトキシエチルアミノ基を含有する同様構造の化合物である。置換ジフェニルスチリル型の増白剤も存在してよく、例えば4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ジフェニル、4,4'-ビス(4-クロロ-3-スルホスチリル)ジフェニルまたは4-(4-クロロスチリル)-4'-(2-スルホスチリル)ジフェニルのアルカリ金属塩が挙げられる。上記増白剤の混合物も使用してよい。

#### 【0066】

更に、UV吸収剤を添加してもよい。これらは紫外線に対する明確な吸収能を有する化合物であって、UV安定剤として寄与すると共に、布を侵入する紫外線から保護することによって、紡織繊維並びに繊維製品を着用する者の皮膚の両者に対し、着色剤と顔料の光安定性を向上させる。一般に、効果的な無放射失活化合物は、多くは2位及び／又は4位でヒドロキシル基及び／又はアルコキシ基で置換された、ベンゾフェノン誘導体である。置換ベンゾトリアゾール、更には、3位でフェニル置換され(桂皮酸誘導体)、必要に応じて2位でシアノ基置換されたアクリレート、サリチレート、有機Ni錯体、並びに天然物質、例えばウンベリフェロンおよび内生ウロカニン酸も適当である。好適な態様では、UV吸収剤はUV-AとUV-B放射線並びに潜在的なUV-C放射線および青色波長の再発光を吸収して、更に蛍光増白作用を有する。好適なUV吸収剤は、欧州特許出願EP-A-0 374 751、EP-A-0 659 877、EP-A-0 682 145、EP-A-0 728 749およびEP-A-0 825 188に記載された、トリアジン誘導体などのUV吸収剤でもあり、例えばヒドロキシアリール-1,3,5-トリアジン、スルホン化1,3,5-トリアジン、o-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールおよび2-アリール-2H-ベンゾトリアゾール、並びにビス(アニリノトリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸およびそれらの誘導体が挙げられる。チタンジオキシドのような紫外線吸収性顔料を、UV吸収剤として使用することもできる。

#### 【0067】

組成物は、通常の増粘剤および抗沈着組成物並びに粘度調節剤、例えばポリアクリレート、ポリカルボン酸、多糖類およびそれらの誘導体、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、ヒマシ油誘導体、ポリアミン誘導体、例えば四級化及び／又はエトキシ化ヘキサメチレンジアミン、並びにそれらの任意の混合物を含むこともできる。好適な組成物は、ブルックフィールド粘度計によって温度20℃および剪断速度50min<sup>-1</sup>で測定される10 000 mPa sより低い粘度を有する。

#### 【0068】

組成物は、更なる通常の洗剤および洗浄組成物成分、例えば香料及び／又は着色剤を含むことができるが、洗浄される布上に全くまたはごく僅かな着色しか残さないような着色剤が好適である。添加される着色剤の好適な総量は、組成物を基準にして、1重量%より少なく、好ましくは0.1重量%より少ない。組成物は、例えばTiO<sub>2</sub>などの白色顔料を含むこともできる。

#### 【0069】

好適な組成物の密度は、0.5~2.0 g/cm<sup>3</sup>、特に0.7~1.5 g/cm<sup>3</sup>である。カプセル化ペルオキシカルボン酸粒子と組成物の液相の間の密度差は、好ましくは一方または両方の密度の10%以下であって、とりわけ小さいため、カプセル化ペルオキシカルボン酸粒子、および必要に応じて組成物中に含まれる好ましくは様々な固体粒子が液相中に浮かぶ。前記の増粘剤の1つを必要に応じて使用することによって、これを助長し得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 1 1 D 3/37 (2006.01) C 1 1 D 3/37

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 ヘルマン・ヨンケ

ドイツ連邦共和国デー 4 0 2 3 1 デュッセルドルフ、ズーデテンシュトラッセ 2 6 番

(72)発明者 ルカ・ベッローミ

ドイツ連邦共和国デー 4 0 2 1 9 デュッセルドルフ、ユルゲンスプラッツ 3 4 番

(72)発明者 ヨハネス・ツィプフェル

ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 2 4 ヒルデン、ケーターコルヴィッツ-ヴェーク 1 番

(72)発明者 ヘルガ・ヴェルナー

ドイツ連邦共和国デー 4 1 5 6 9 ロンメルスキルヒェン、ハウプトシュトラッセ 1 1 4 番

(72)発明者 ホルスト・ディーター・シュベックマン

ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、アイヒェンフェルトシュトラッセ 2 4 アー  
番

(72)発明者 ザビーネ・シューマン

ドイツ連邦共和国デー 4 1 4 7 0 ノイス、フェーレンシュトラッセ 3 0 番

(72)発明者 ディーター・パウアー

ドイツ連邦共和国デー 4 0 5 9 3 デュッセルドルフ、ヘンデルシュトラッセ 1 番

(72)発明者 エヴァ・マリア・ヴィッカー

ドイツ連邦共和国デー 4 0 2 2 3 デュッセルドルフ、フレーアー・シュトラッセ 2 5 0 番

(72)発明者 フランク・マイヤー

ドイツ連邦共和国デー 4 0 5 8 9 デュッセルドルフ、アム・シュタイネブリュック 1 7 ツェー 番

(72)発明者 ゲオルク・アスマン

ドイツ連邦共和国デー 4 1 3 6 3 ユーヘン、デヒャントーケーニヒス-シュトラッセ 9 番

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特表平 1 1 - 5 1 4 0 2 7 (J P, A)

特開昭 5 0 - 0 1 8 3 6 9 (J P, A)

特開平 0 4 - 2 2 7 6 9 6 (J P, A)

特開昭 5 8 - 0 6 9 8 6 2 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/00-19/00