

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-511762

(P2010-511762A)

(43) 公表日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/37 (2006.01)	C 1 1 D 3/37	4 H 0 0 3
C 1 1 D 1/29 (2006.01)	C 1 1 D 1/29	
C 1 1 D 1/14 (2006.01)	C 1 1 D 1/14	
C 1 1 D 3/34 (2006.01)	C 1 1 D 3/34	
C 1 1 D 17/08 (2006.01)	C 1 1 D 17/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-539725 (P2009-539725)	(71) 出願人	391008825
(86) (22) 出願日	平成19年12月4日 (2007.12.4)		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
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月5日 (2009.8.5)		Henkel AG & Co. KGaA
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/063203		A
(87) 国際公開番号	W02008/068235		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
(87) 国際公開日	平成20年6月12日 (2008.6.12)		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(31) 優先権主張番号	102006057632.2	(74) 代理人	100081422
(32) 優先日	平成18年12月5日 (2006.12.5)		弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	102007039649.1		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成19年8月22日 (2007.8.22)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬表面のための洗浄組成物

(57) 【要約】

(a) 少なくとも1つのアルキルエーテル硫酸塩、(b) 少なくとも1つの、式(1) $(H-A)_n-Z-[A-B-Si(OR^1)_r(R^2)_3-r]_m$ [式中、Zは、少なくとも3個の炭素原子を有する(m+n)-価の基であり、Aは2価のポリオキシアルキレン基であり、Zに結合するm+nポリオキシアルキレン基は互いに異なっていてよく、1つのA基はZに属する酸素原子を介してZと結合し、かつ、Aに属する1つの酸素原子はBまたは水素と結合し、Bは化学結合または1~50個の炭素原子を有する2価の有機残基であり、OR¹は加水分解性基であり、R¹およびR²は、互いに独立して、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分枝状のアルキル基を表し、rは1~3の整数を表し、mは1以上(≥1)の整数であり、nは0または1以上(≥1)の整数であり、m+nは3~100の値を有する。]のマルチアームシリルポリアルコキシレート、(c) 0~50%の少なくとも1つのアルキル-および/またはアリアルスルホン酸塩、(d) 0~15%の少なくとも1つのアルキル硫酸塩、および/または(e) 0~20%の少なくとも1つの両性界面活性剤を含んでなる水性液状剤は、硬表面、特に食器の洗浄において乾燥および水はけ挙動の向上を生じる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 つのアルキルエーテル硫酸塩

(b) 少なくとも 1 つの、式 (1)



[式中、

Z は、少なくとも 3 個の炭素原子を有する $(m+n)$ - 価の基を表し、

A は 2 価のポリオキシアルキレン基を表し、Z に結合する $m+n$ ポリオキシアルキレン基は、互いに異なっていてよく、1 つの A 基は、Z に属する酸素原子を介して Z と結合し、かつ、A に属する 1 つの酸素原子は B または水素と結合し、

B は、化学結合または 1 ~ 50 個の炭素原子を有する 2 価の有機残基を表し、

OR^1 は、加水分解性基を意味し、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖または分枝状のアルキル基を表し、 r は 1 ~ 3 の整数を表し、

m は 1 以上 (≥ 1) の整数であり、 n は 0 または 1 以上 (≥ 1) の整数であり、 $m+n$ は 3 ~ 100 の値を有する。]

のマルチアームシリルポリアルコキシレート、

(c) 0 ~ 50 % の少なくとも 1 つのアルキル - および / またはアリアルスルホン酸塩

(d) 0 ~ 15 % の少なくとも 1 つのアルキル硫酸塩、および / または、

(e) 0 ~ 20 % の少なくとも 1 つの両性界面活性剤

を含んでなる水性液状剤。

【請求項 2】

式 (1) のシリルポリアルコキシレートの質量平均 (分子量の重量平均) が 500 ~ 50000 ののである、請求項 1 に記載の薬剤。

【請求項 3】

式 (1) において、Z が少なくとも 3 価、特に 3 価 ~ 8 価の、3 ~ 12 個の炭素原子を有する非環状または環状炭化水素基を表す、請求項 1 または 2 に記載の薬剤。

【請求項 4】

式 (1) において、 n が 0、1 または 2 を表し、かつ m が 3 ~ 8 の数を意味する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 5】

式 (1) において、A が $-(CHR^3 - CHR^4 - O)_p -$ を表し、 R^3 および R^4 が、互いに独立して、水素、メチルまたはエチルを意味し、 p が 2 ~ 10000 の整数を意味する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 6】

式 (1) において、B が結合または残基 $-C(O) - NH - (CH_2)_3 -$ を表す、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 7】

式 (1) において、 R^1 および R^2 が、互いに独立して、メチルまたはエチルを表す、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 8】

式 (1) において、 r が 3 である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 9】

少なくとも 2 つの異なる式 (1) のマルチアームシリルポリアルコキシレートの混合物を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 10】

少なくとも 2 つの異なるマルチアームシリルポリアルコキシレートがアームの数で異なる、請求項 9 に記載の薬剤。

【請求項 11】

混合物が、 $m = 3$ 、 $m = 6$ および $m = 8$ である式 (1) のマルチアームシリルポリアルコキシレートの群から選択され、 $n = 0$ である、少なくとも 2 つの異なる式 (1) のマル

10

20

30

40

50

チアームシリルポリアルコキシレートを含んでなる、請求項 9 または 10 に記載の薬剤。

【請求項 12】

2 つの異なるマルチアームシリルポリアルコキシレートが、99 : 1 ~ 1 : 99、好ましくは 49 : 1 ~ 1 : 49、特に 9 : 1 ~ 1 : 9 の比率で存在する、請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 13】

少なくとも 1 つの加水分解性ケイ酸誘導体、好ましくは少なくとも 1 つのオルトケイ酸のエステル、特に少なくとも 1 つのテトラアルコキシシラン、特に好ましくはテトラエトキシシランを含んでなる、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 14】

シリルポリアルコキシレートとケイ酸誘導体の量比が、90 : 10 ~ 10 : 90、好ましくは 50 : 50 ~ 10 : 90、特に 40 : 60 ~ 20 : 80 になる、請求項 13 に記載の薬剤。

【請求項 15】

少なくとも 1 つの式 (1) のシリルポリアルコキシレートを、薬剤の総重量に基づいて 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.05 ~ 5 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 2.5 重量%の量で含んでなる、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 16】

少なくとも 1 つまたはそれ以上の水溶性有機溶剤、1 つまたはそれ以上の添加剤、1 つまたはそれ以上の増粘剤、1 つまたはそれ以上のジカルボン酸塩および / または 1 つまたはそれ以上の助剤およびアジュバントを含んでなる、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 17】

前記薬剤の粘度が、10 ~ 5000 mPa s、好ましくは 50 ~ 2000 mPa s、特に 100 ~ 1000 mPa s、特に好ましくは 150 ~ 700 mPa s、最も好ましくは 200 ~ 500 mPa s である、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 18】

前記薬剤の pH が 4 ~ 9、好ましくは 5 ~ 8、特に 6 ~ 7 である、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 19】

1 つまたはそれ以上の緩衝物質、好ましくは錯形成またはキレート緩衝物質、特にクエン酸および / またはクエン酸塩を含んでなる、請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の薬剤。

【請求項 20】

硬表面、特に食卓用食器類を洗浄するための、請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の薬剤の使用。

【請求項 21】

乾燥および / または水はけ挙動の改善のための、請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の薬剤の使用。

【請求項 22】

個々の構成成分と一緒に混合する、請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の薬剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬表面、特に食器洗浄のための洗浄剤の分野にある。

【背景技術】

【0002】

家庭や産業において、水ベースの界面活性剤含有溶液を用いた硬表面の手動による水洗い後、湿ったまたは濡れた硬表面は、乾くまで単に放置されるか、または通常、吸水力のある布を用いて、さらなる段階で乾かされる。放置して乾燥させることは手間がかからな

10

20

30

40

50

いが、長時間かかり、例えばガラス、陶器、セラミック、プラスチックまたは金属のような光沢（鏡面仕上げ、反射を伴う）硬表面の場合には、通常、染み（水垢）または筋のような望ましくない目に見える残留物の形成を引き起こし、光沢の喪失またはさえない外観の原因となる。これは、まず食器が洗浄水（通常高温、例えば約45の界面活性剤含有薬剤の水溶性溶液）で洗浄され、その後空气中で放置して乾燥させる（即ち、吸水力のある布で拭き取らない）、特に食器、さらに特にガラスや他のガラス食器の手動洗浄に当てはまる。洗浄したガラスや皿が洗浄水から取り出される時、まず洗浄水が流し出されまたは水切りされ、ガラスや皿は乾くまで放置される。ガラスや皿の表面に残っている洗浄水の層は、最終的に水はけせず（自己の）乾燥により消えるほど薄くなるまで、ゆっくりと水はけする。乾燥は、水はけ（排水）の間も行われる。

10

【0003】

国際特許出願WO96/18717A1（Colgate-Palmolive社）は、脂肪および浴槽の汚れを効果的に除去し、未濯ぎの表面に輝く外観を残す、硬表面のための透明マイクロエマルジョン形態の肌にやさしい液状水ベース洗浄剤であって、14～24重量%のC12～18パラフィンスルホン酸塩のアルカリ金属塩、2～6重量%のエトキシ化C12～18アルキルエーテル硫酸塩のアルカリ金属塩および2～8重量%のベタイン界面活性剤および非イオン性界面活性剤、少なくとも1つの可溶化剤、共界面活性剤および不溶性炭化水素、香料または精油を含有する洗浄剤を開示する。このような薬剤の不利な点は、好ましくない乾燥挙動である。

20

【0004】

従って、改善された乾燥および輝き特性を示す、硬表面のための速乾性、界面活性剤含有洗浄剤を提供する必要がある。

【0005】

US6423661B1は、イソシアナトシランを8個までのアームを有し得るポリエーテルポリオールとのOH基と反応させることにより生成するシリル末端プレポリマーを記載する。上記化合物の得られるプレポリマーは、粘着剤に用いられている。洗浄剤における該プレポリマーの使用は開示されていない。

【0006】

末端アルコキシシラン基およびヒドロキシル基を有するポリウレタンプレポリマーが、US2003/0153712A1から既知である。これらの生成のために、初めにポリエーテルジオールを化学量論的に不足のジイソシアネートと反応させ、その後さらに、得られたイソシアネート-ヒドロキシ化合物をアミノシランにより処理することにより、シリル基を導入する。この開示されたプレポリマー形態の2アームのポリアルコキシレートは、シーリング剤および粘着剤を製造するために使用される。

30

【0007】

US2004/0096507A1は、6アームのポリエチレングリコール誘導体に関連し、また、主要な中心部分としてソルビトールから製造され得る完全にシリル末端化された誘導体を開示する。該文献に開示されるポリエチレングリコール誘導体は、生分解性の高分子ヒドロゲルの製造および、移植のための医学的/製薬学的分野における使用に相当であることを示す。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第96/18717号パンフレット

【特許文献2】米国特許第6423661号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2003/0153712号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2004/0096507号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

50

本発明の目的は、硬表面の洗浄のための、水性界面活性剤含有溶液の乾燥または水はけ挙動を改善すること、特に乾燥または水はけを促進することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本目的は、下記成分を含んでなる本発明の水性液状物質により達成される：

(a) 少なくとも1つのアルキルエーテル硫酸塩

(b) 少なくとも1つの、式(1)

$(H-A)_n - Z - [A - B - Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}]_m$ (1)

[式中、

Zは、少なくとも3個の炭素原子を有する(m+n)-価の基を表し、

Aは2価のポリオキシアルキレン基を表し、Zに結合するm+nポリオキシアルキレン基は互いに異なっていてよく、1つのA基はZに属する酸素原子を介してZと結合し、かつ、Aに属する1つの酸素原子はBまたは水素と結合し、

Bは、化学結合または1~50個の炭素原子を有する2価の有機残基を表し、

OR¹は加水分解性基を意味し、R¹およびR²は、互いに独立して、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分枝状のアルキル基を表し、rは1~3の整数を表し、

mは1以上(≥1)の整数であり、nは0または1以上(≥1)の整数であり、m+nは3~100の値を有する。]

のマルチアームシリルポリアルコキシレート、

(c) 0~50%の少なくとも1つのアルキル-および/またはアリアルスルホン酸塩；

(d) 0~15%の少なくとも1つのアルキル硫酸塩、および/または、

(e) 0~20%の少なくとも1つの両性界面活性剤。

【発明を実施するための形態】

【0011】

驚くべきことに、従来の洗浄剤処方への、式(1)のシリルポリアルコキシレートの添加が、一定の洗浄力に対する乾燥および水はけ特性のかなりの改善に貢献することがわかった。

【0012】

本発明の薬剤は、硬表面のための洗浄剤(洗浄剤と略す)、特に手動による食器洗浄剤(食器洗浄剤と略す)として好適である。少なくとも1つの式(1)のシリルポリアルコキシレートは、乾燥および水はけ特性を改善する。即ち、特に乾燥速度が速くなり、残留物の形成が減少する。

【0013】

さらに、本発明は、硬表面、特に食器洗浄のための本発明の薬剤の使用に関する。本発明の薬剤は、好ましくは、硬表面の手動洗浄、特に食器の手動洗浄のために使用される。食卓食器に加えて、硬表面とは、家庭および産業における全ての通常の硬表面、特にガラス、セラミック、プラスチックまたは金属も示す。本発明の薬剤および本発明の使用の主な優位点は、少なくとも1つの式(1)のシリルポリアルコキシレートにより付与される、かなり改善した乾燥および水はけ特性であり、特に、速い乾燥速度および短い乾燥時間、速い水はけ速度および短い水はけ時間ならびに残留物の低形成および輝きの保持である。本発明における乾燥は、特に表面上に視覚的にも触覚的にも水分が感じられなくなるまでの全体的な乾燥、ならびに特に水はけに続く乾燥のいずれをも意味すると理解される。従って、本発明の他の主題は、乾燥および/または水はけ特性を改善するための本発明の薬剤の使用である。

【0014】

本発明の薬剤または本発明の使用のさらなる優位点は、特に脂肪含有の染みにおける、高い洗浄性能(同義語：洗浄力または洗浄能力または濯ぎ性能、濯ぎ力または濯ぎ能力)である。

【0015】

さらに、本発明の薬剤の優位点は、高い貯蔵安定性である。

【 0 0 1 6 】

本発明において、ポリマーアームを含んでなるマルチアームシリルポリアルコキシレートは、原則的に、中心部分に星形または放射状に結合している。

【 0 0 1 7 】

本発明の好ましい実施態様において、式(1)のシリルポリアルコキシレートあるいは複数個のこれらの化合物の混合物が用いられており、その質量平均(分子量の重量平均)は、500~50000、好ましくは1000~20000、特に好ましくは2000~10000である。この場合、該シリルポリアルコキシレートは、シリルポリアルコキシレートの総重量に基づいて、好ましくは0.3~10重量%、特に好ましくは0.5~5重量%のケイ素を含有する。

10

【 0 0 1 8 】

Zは、好ましくは少なくとも3価の、特に3価~8価の非環状または環状の、3~12個の炭素原子を有する炭化水素基を表す。該基は飽和または不飽和の残基であることができ、特に芳香族である。特に好ましくは、Zがグリセロールの3価残基または糖の3価~8価の残基、例えばソルビトールの6価残基またはスクロースの8価残基を表す。前記ポリオールの中のx価残基は、xアルコール性またはフェノール性ヒドロキシル基から水素原子を除去した後に残る分子断片を意味すると理解される。原則として、Zは星型(ブレ)ポリマーの製造のための文献から既知である任意の中心部分であることができる。

【 0 0 1 9 】

さらに、式(1)において、nは0、1または2を表し、mは3~8の数を意味することが特に好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

Aは、好ましくは、ポリC₂~C₄アルキレンオキシド、特に好ましくはエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの(共)重合体、特に60重量%までの、好ましくは30重量%までの、特に好ましくは20重量%までのプロピレンオキシド含量を有する共重合体から選択される基を表し、該共重合はランダムおよび/またはブロックの共重合体であり得る。従って、本発明のさらに好ましい実施態様において、式(1)中のAは、-(CHR³-CHR⁴-O)_p-を表し、R³およびR⁴は、互いに独立して水素、メチルまたはエチルを表し、pは2~10000の整数を表す。

【 0 0 2 1 】

Bは、特に化学結合または、好ましくは1~50個の、特に2~20個の炭素原子を有する2価の低分子量有機残基を表す。例えば2価の低分子量有機残基は、短鎖脂肪族基およびヘテロ脂肪族基、例えば-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-C(O)-NH-(CH₂)₃-および-C(O)-NH-X-NH-C(O)-NH-(CH₂)₃-であり、Xは2価の芳香族基、例えばフェニレン基またはアルキリデン基を表す。Bは、特に好ましくは単結合または基-C(O)-NH-(CH₂)₃-を表す。

30

【 0 0 2 2 】

R¹およびR²は、好ましくは、互いに独立してメチルまたはエチルを表し、rは2または3を表す。-Si(OR¹)_r(R²)_{3-r}の例は、ジメチルエトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジイソプロピルエトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基またはトリ-t-ブトキシシリル基であり、特に好ましくはトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基である。

40

【 0 0 2 3 】

特に好ましくは、R¹およびR²は同一で、かつメチルまたはエチルを表す。

【 0 0 2 4 】

さらに、rが3であることが特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

m+nの合計は、好ましくは3~50、特に3~10、特に好ましくは3~8であり、化合物(1)中の中心部分Zへ結合するアームの数に一致する。従って、中心部分は、好

50

ましくは3～50個の、特に3～10個の、特に好ましくは3～8個の、アームに対する接続点である酸素原子を有する。

【0026】

1つの特定の実施態様において、 n は0である。 n が0より大きい($n > 0$)場合には、比 n/m は $99/1 \sim 1/99$ 、好ましくは $49/1 \sim 1/49$ 、特に $9/1 \sim 1/9$ の間である。

【0027】

本発明の他の好ましい実施態様において、少なくとも2つの混合物、特に2～4つの異なる式(1)のマルチアームシリルポリアルコキシレートが用いられる。

【0028】

この場合、少なくとも2つの異なるマルチアームシリルポリアルコキシレートは、それらのアームの数で異なることが、特に好ましい。ここで、3～6個のアームを有する1つ目のシリルポリアルコキシレートは、6～10個のアームを有する2つ目のシリルポリアルコキシレートと有利に結合する。

【0029】

特に好ましい混合物は、少なくとも2つの、 $n = 0$ である式(1)の異なるシリルポリアルコキシレートを含んでなり、それらは $m = 3$ 、 $m = 6$ および $m = 8$ である式(1)のマルチアームシリルポリアルコキシレートの群から選択される。

【0030】

2つの異なるマルチアームシリルポリアルコキシレートが用いられた場合、一般的に、それらは $99:1 \sim 1:99$ 、好ましくは $49:1 \sim 1:49$ 、特に好ましくは $9:1 \sim 1:9$ の比で存在する。

【0031】

さらに、本発明の他の特に好ましい実施態様において、本発明の薬剤は、加水分解性ケイ酸誘導体を含む。

【0032】

加水分解性ケイ酸誘導体は、特に、オルトケイ酸のエステル、特にテトラアルコキシシラン、特に好ましくはテトラエトキシシランを意味すると理解される。

【0033】

この実施態様において、シリルポリアルコキシレートまたはシリルポリアルコキシレート混合物と少なくとも1つの加水分解性ケイ酸誘導体の量比が、 $90:10 \sim 10:90$ 、好ましくは $50:50 \sim 10:90$ 、特に $40:60 \sim 20:80$ である場合が、特に有利である。

【0034】

少なくとも1つの式(1)のシリルポリアルコキシレートは、通常、薬剤の総重量に基づいて、 $0.01 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 5$ 重量%、特に好ましくは $0.1 \sim 2.5$ 重量%の量で添加される。

【0035】

本発明で使用する式(1)のマルチアームシリルポリアルコキシレートが、文献からは既知でない場合、それらは先行技術から既知の官能化法に類推して、好適なマルチアームポリアルコキシレート中間体を官能化することによって製造され得る。

【0036】

US 2003/0153712 A1に記載された末端アルコキシシランおよびヒドロキシル基を有する2アームのポリウレタンプレポリマーは、初めにポリエーテルジオールを化学量論的に不足のジイソシアネートにより処理し、その後さらに得られたイソシアネート/ヒドロキシ化合物を、アミノシランにより処理することでシリル基が導入されることにより製造される。この米国の文献において利用される合成原理は、基本的に、本発明の教示によるマルチアームのポリアルコキシレートの製造に転換し得る。

【0037】

US 6423661 B1は、イソシアナトシランと、8個までのアームを含むし得るポ

10

20

30

40

50

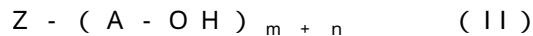
リエーテルポリオールのOH基を反応させて製造する、シリル末端プレポリマーを記載する。この文献の教示は、本発明の一般式(1)に含まれるプレポリマーを含んでなる。

【0038】

US2004/0096507A1は、6アームのポリエチレングリコール誘導体に関連し、本発明の一般式(1)に含まれる、中心部分としてソルビトールから製造し得る完全にシリル末端化された誘導体を開示する。

【0039】

本発明に使用されるシリルポリアルコキシレートを製造するための好適なポリアルコキシレート中間体は、それ自身も、上述したマルチアーム構造をすでに含有し、各ポリマーアームの末端にヒドロキシル基(一部または全てを、 $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_3-r$ 基に変換されてもよい)を含有するマルチアームポリアルコキシレートである。シリルポリアルコキシレートを加えた本発明のポリアルコキシレート前駆体は、一般式(11)によって示すことができる。



式中、Z、A、mおよびnは、式(1)の化合物に対して前述したものと同様の意味を有する。

【0040】

例えば、適当なポリアルコキシレート前駆体は、星形またはマルチアームのポリエーテルポリマーの称号により、文献から既知である。これらのポリアルコキシレート前駆体は、適当なモノマー、特にエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを、例えばグリセリンまたはソルビトールのような多官能性小分子を開始剤として使用して重合することにより製造される。マルチアームポリエーテルポリオールの例としては、米国特許第6423661に記載されたような、グリセリン、スクロースおよびソルビトールのエトキシレートまたはプロポキシレートを挙げ得る。重合化反応の統計的性質のために、本発明に使用されるシリルポリアルコキシレートのポリマーアーム、特にアームの長さおよびアームの数(m+n)に関する上記意味は、いずれも統計的平均である。

【0041】

いくつかの適当なポリアルコキシレート前駆体は市販品を入手することもできる。この一例は、DOW ChemicalsからのVoranol 4053(ポリエーテルポリオール[ポリ(エチレンオキシドコ-プロピレンオキシド)])である。これは、2つの異なるポリエーテルポリオールの混合物であり、中心部分としてグリセリンを有する3アームのポリエーテルポリオール、および中心部分として甘蔗糖を有する8アームのポリエーテルポリオールからなる。該アームは、約75%EOおよび約25%POの、約12000の質量平均(分子量の重量平均)に対するOH官能基(ヒドロキシル末端基)の平均数が6.9である共重合体によって表される。この結果、約78%の8アームポリエーテルポリオールおよび約22%の3アームポリエーテルポリオールの比となる。他の例は、WANHUA社(中国)からのWanol R420である。これは、直鎖のポリ(プロピレン/エチレン)ジエチレングリコールおよび8アームポリエーテルポリオール[ポリ(プロピレンオキシ/エチレンオキシ)スクロース]の、約15~25:85~75の比率での混合物である。同様に、Dow ChemicalsからのポリエーテルポリオールVoranol CP 1421が入手可能である。これは、約75/25のEO/PO比および約5000の質量平均(分子量の重量平均)を有する3アームの統計的ポリ(エチレンオキシドコ-プロピレンオキシド)である。

【0042】

マルチアームポリアルコキシレート中間体のヒドロキシル末端基を $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_3-r$ 基に転化するための出発物質としては、原則として、ポリアルコキシレート中間体のヒドロキシル末端基に対して反応する官能基を含有する、全ての機能性シランが考えられる。例えばテトラメチルケイ酸塩およびテトラエチルケイ酸塩のようなテトラアルコキシシラン、例えば(3-メタクリルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタクリルオキシメチル)トリエトキシシラン、(メタクリルオキシメチル)メチルジ

10

20

30

40

50

メトキシシランおよび(3-アクリルオキシプロピル)トリメトキシシランのような(メタ)アクリレートシラン、(3-イソシアナトプロピル)トリメトキシシラン、(3-イソシアナトプロピル)トリエトキシシラン、(イソシアナトメチル)メチルジメトキシシランおよび(イソシアナトメチル)トリメトキシシランのようなイソシアナトシラン、トリエトキシシリルウンデカナールおよびトリエトキシシリルブチルアルデヒドのようなアルデヒドシラン、(3-グリシドオキシプロピル)トリメトキシシランのようなエポキシシラン、3-(トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物のようなシラン無水物、クロロメチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシランのようなハロゲンシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシランのようなヒドロキシシラン、ならびにテトラエチルシリケート(TEOS)であり、それらは例えば、Wacker Chemie GmbH (Burghausen)、Gelest, Inc. (Morrisville、米国)、またはABC R GmbH & Co. KG (Karlsruhe)から市販されており、または既知の方法を用いて製造され得る。テトラアルコキシシラン、イソシアナトシランまたはシラン無水物、特にテトラアルコキシシランを、一般式(II)のマルチアームのポリアルコキシレート中間体により処理することが、特に好ましい。官能性シランによるヒドロキシル末端基の完全な転化は、もっぱらアームの末端に-B-Si(OR¹)_r(R²)_{3-r}基を有する、即ち、n=0である、本発明に使用されるマルチアームシリルポリアルコキシレートを生じる。そのような場合、B基はもっぱら結合からなるか、または、イソシアナトシランが官能性シランとして用いられる場合には、A基の末端酸素原子とともに、例えばウレタン基を、出発イソシアナトシランにおいてイソシアナト基とシリル基との間に位置する原子基とともに含む。全てのヒドロキシル末端のシラン無水物、例えば3-(トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物による完全な転化は、もっぱら-B-Si(OR¹)_r(R²)_{3-r}基を有する、マルチアームシリルポリアルコキシレートを生じる。そのような場合、B基は、A基の末端酸素原子とともにエステル基を、出発シラン無水物において無水物基とシリル基との間に位置する原子の基を含有する。

10

20

30

40

50

【0043】

本発明に使用される場合、アームの末端にヒドロキシ基ならびに-B-Si(OR¹)_r(R²)_{3-r}基の両方を有する一般式(I)のマルチアームのシリルポリアルコキシレートは、好ましくは以下のような手順で製造される：一般式(II)のポリアルコキシレート中間体を半化学量論的な量(ヒドロキシル基末端の総数に基づいて)の官能性シランと反応させる。即ち、前記-B-Si(OR¹)_r(R²)_{3-r}基を初めに導入することにより、マルチアームのポリアルコキシレート中間体中の全ての末端ヒドロキシル基が反応するわけではない。この方法において、ヒドロキシル基および-B-Si(OR¹)_r(R²)_{3-r}基の両方の基を有するマルチアームのポリアルコキシレートが得られる。例えば、マルチアームのポリエーテルポリオール(ヒドロキシル末端とイソシアナトシランの部分的な転化において、末端シリル基およびOH基を有する、マルチアームのポリアルコキシレートが得られる。さらなる段階において、残りのまたは一部の残りのヒドロキシル基は、上述したように、得られた-B-Si(OR¹)_r(R²)_{3-r}基に修飾され得る。

【0044】

少なくとも1つのシリルポリアルコキシレートに加えて、本発明の水性薬剤に含まれる添加剤成分は、種類および使用量に関して、シリルポリアルコキシレートと望まれない相互作用を生じないように選択される。

【0045】

本発明において、脂肪酸または脂肪アルコールあるいはそれらの誘導体は、特に規定がない限り、好ましくは、5~26個の炭素原子を有する分枝状または非分枝状のカルボン酸またはアルコールあるいはその誘導体を表す。本発明の教示が制限されるものではないが、それが植物由来であるために、ならびに再生可能な原料に基づいているために、環境上の立場から特に好ましい。特に、例えばローレンオキソ合成から得られるオキソアルコ

ールやその誘導体も、好適に用いることができる。適当なアルコールは、L i a l (登録商標)タイプならびに低分枝N e o d o l (登録商標)タイプ(S h e l l 社)である。脂肪酸基や獣脂基のアルキルエステルが言及される場合、それらはそれぞれ水素化された酸に由来するアルキル基を意味すると理解される。

【0046】

以下において、アルカリ土類金属が一価の陰イオンに対する対イオンとして命名される場合はいつでも、当然に、アルカリ土類金属が陰イオンの半分の量、即ち、電化を等しくするのに十分な量だけ存在することを意味する。

【0047】

以下で使用される化粧品の成分として用いられる物質は、International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI)に従って命名されている。英語のINCI名を有する化学化合物、植物成分は、もっぱらラテン語のL i n n eに従って記載される。「水」、「蜂蜜」または「海塩」のような慣用名も、ラテン語で付与される。INCI名は、Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA: 米国、20036、ワシントンDC、スイート300、NWストリート17番1101)により出版されている、9000以上のINCI名ならびに37000以上の商品名および31カ国以上の販売業者を含む専門的名称からなる、International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook第7版(1997年)により探し出せる。International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbookは、成分を、1つまたはそれ以上の化学的分類(例えば「ポリマーエーテル」)に分類し、また1つまたはそれ以上の機能的分類(例えば「界面活性剤-洗浄剤」)に分類し、さらに詳細に記載する。これらの参考書籍は、必要に応じて、以下でも使用される。

10

20

【0048】

CAS表示は、Chemical Abstracts Serviceによる名称に関連する一連の番号を意味する。

【0049】

特に他に記載がない限り、量の記載は、全薬剤の重量%をいう。

【0050】

30

界面活性剤

本発明の薬剤は、通常0.5~60重量%、有利には1~55重量%、特に5~50重量%、特に好ましくは10~45重量%、最も好ましくは15~40重量%の量の界面活性剤を含んでなる。例えば18、25、32および/または36重量%の割合が特に好ましい。

【0051】

アルキルエーテル硫酸塩および必要に応じてアルキルおよび/またはアリアルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩および/または両性界面活性剤に加えて、本発明の薬剤は、特に洗浄力、乾燥性および/または水はけ性を改良するための、1つまたはそれ以上のさらなる陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および/または陽イオン性界面活性剤を含

40

【0052】

アルキルエーテル硫酸塩、アルキルおよび/またはアリアルスルホン酸塩および/またはアルキル硫酸塩および他の陰イオン界面活性剤は、通常、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩および/またはモノ-、ジ-またはトリアルカノールアンモニウム塩の形態で、および/または、対応するアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物および/またはモノ-、ジ-またはトリアルカノールアミンによりインサイチュで中和された対応する塩の形態で使用される。好ましいアルカリ金属はカリウムおよび特にナトリウムであり、好ましいアルカリ土類金属はカルシウムおよび特にマグネシウムであり、好ましいアルカノールアミンはモノ-、ジ-またはトリアルカノールアミンである。ナトリウム塩が特

50

に好ましい。

【0053】

アルキルエーテル硫酸塩（脂肪アルコールエーテル硫酸塩、INCI名：アルキルエーテル硫酸塩）は、アルコキシ化されたアルコールの硫酸化反応の生成物である。アルコキシ化されたアルコールは、一般的に、アルキレンオキシド、好ましくはエチレンオキシドとアルコール（本発明では、好ましくは比較的長鎖のアルコール、即ち、脂肪族直鎖または単分枝または複数分枝の、非環状または環状、飽和あるいはモノ-またはポリ不飽和の、好ましくは6～22個、好ましくは8～18個、より好ましくは10～16個最も好ましくは12～14個の炭素原子を有する直鎖非環状飽和アルコール）の反応性生物であると、当業者に理解される。反応条件によって、一般的に、 n モルのエチレンオキシドおよび1モルのアルコール（ $n = 1 \sim 30$ 、好ましくは0.3～20、より好ましくは0.3～10、最も好ましくは0.3～5）から、エトキシ化度の異なる付加生成物の複合混合物が形成される。アルコキシ化の他の実施態様は、アルキレンオキシドの混合物、好ましくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物を使用する。本発明において、0.3～4のエチレンオキシド単位（EO）、より好ましくは0.3～20EO、例えば0.5EO、1.0EO、1.3EOおよび/または2.0EO、例えば $\text{NaC}_{12 \sim 14}$ 脂肪アルコール+0.5EO硫酸塩、 $\text{NaC}_{12 \sim 14}$ 脂肪アルコール+1.3EO硫酸塩、 $\text{NaC}_{12 \sim 14}$ 脂肪アルコール+2.0EO硫酸塩および/または $\text{MgC}_{11 \sim 14}$ 脂肪アルコール+1.0EO硫酸塩のような低エトキシ化度の脂肪アルコールが、最も好ましい。

10

20

【0054】

本発明の薬剤は、通常、1～50重量%、好ましくは3～40重量%、特に6以上～30重量%、特に好ましくは8～20重量%、とりわけ10～16重量%の量で、1つまたはそれ以上のアルキルエーテル硫酸塩を含んでなる。

【0055】

アルキルおよび/またはアリアルスルホン酸塩

アルキルスルホン酸塩（INCI名：スルホン酸）は、通常、脂肪族、直鎖または単分枝または複数分枝の、非環状または環状、飽和あるいはモノ-またはポリ不飽和の、6～22個、好ましくは9～20個、より好ましくは11～18個、最も好ましくは13～17個の炭素原子を有する分枝非環状飽和アルキル基を含有する。

30

【0056】

従って、適当なアルキルスルホン酸塩は、飽和アルカンスルホン酸塩、不飽和オレフィンスルホン酸塩およびエーテルスルホン酸塩（アルキルエーテルスルホン酸塩にも基づくアルコキシ化されたアルコールに由来する）であり、それらは、ポリエーテル鎖に結合するスルホン酸塩機能を有する末端エステルスルホン酸塩（ n -エーテルスルホン酸塩）と、アルキル基に結合するスルホン酸塩機能を有する内部エステルスルホン酸塩（ i -エステルスルホン酸塩）に分けられる。

【0057】

本発明によれば、アルカンスルホン酸塩、より特に分枝状のアルカンスルホン酸塩、好ましくは2級アルキル基、例えば2級アルカンスルホン酸塩、 $\text{sec-C}_{13 \sim 17}$ アルカンスルホン酸 Na （INCI名： $\text{C}_{14 \sim 17}$ アルキル sec -スルホン酸ナトリウム）が好ましい。

40

【0058】

好ましいアリアルスルホン酸塩はアルキルベンゼンスルホン酸塩であり、アルキル基は1～20個、好ましくは2～18個、より好ましくは6～16個、最も好ましくは8～12個の炭素原子を有する分枝鎖または非分枝鎖である。特に好ましくは、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）および/またはクメンスルホン酸塩である。

【0059】

好ましい実施態様において、本発明の薬剤は、通常、0.1～50重量%以下、好ましくは0.1～30重量%以下、より好ましくは1～14重量%以下、最も好ましくは2～

50

10重量%、特に最も好ましくは4～8重量%の量で1つまたはそれ以上のアルキルおよび/またはアリールスルホン酸塩を含んでなる。

【0060】

アルキル硫酸塩

例えば脂肪アルコール硫酸塩のようなアルキル硫酸塩も、本発明に使用し得る。適当なアルキル硫酸塩は、飽和または不飽和C₆～22、好ましくはC₁₀～16、より好ましくはC₁₁～16脂肪アルコールである。特に好ましいアルキル硫酸塩は、天然C₁₂～14～16Cカットおよび/または石油化学性のC₁₂～13、C₁₄～15Cカットのアルキル硫酸塩で、本発明の薬剤に有利には0～15%、好ましくは0～10%および最も好ましくは0～8%の量を含有し得る。

10

【0061】

両性界面活性剤

本発明に使用し得る両性界面活性剤(双性イオン性界面活性剤)は、ベタイン、アルキルアミドアルキルアミン、アルキル置換アミノ酸、アシル化アミノ酸および生物界面活性剤であり、本発明の教示においてはベタインが好ましい。

【0062】

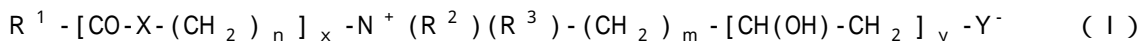
好ましい実施態様において、本発明の薬剤は、通常0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、より好ましくは2～12重量%、最も好ましくは3～10重量%、特に最も好ましくは4～8重量%の量で1つまたはそれ以上の両性界面活性剤を含んでなる。

【0063】

20

ベタイン

適当なベタインは、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、イミダゾリウムベタイン、スルホベタイン(INCI名: S u l t a i n e s)およびホスホベタインならびに式(1)を満たすベタインである。



[式中、R¹は、飽和または不飽和C₆～22のアルキル基、好ましくはC₈～18のアルキル基、より好ましくは飽和C₁₀～16のアルキル基、例えば飽和C₁₂～14のアルキル基を表し、

Xは、NH、C₁～4のアルキル基R⁴を有するNR⁴、OまたはSであり、

nは、1～10の数、好ましくは2～5、より好ましくは3であり、

30

xは、0または1、好ましくは1であり、

R²、R³は、互いに独立して、必要に応じてヒドロキシ置換されたC₁～4のアルキル基、例えばヒドロキシエチル基、特にメチル基を表し、

mは、1～4の数、特に1、2または3であり、

yは、0または1であり、かつ

Yは、COO、SO₃、OPO(OR⁵)OまたはP(O)(OR⁵)O[式中、R⁵は水素原子HまたはC₁～4のアルキル基である]である。]

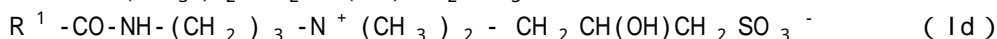
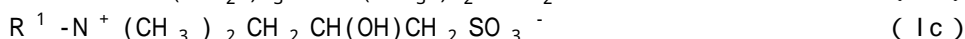
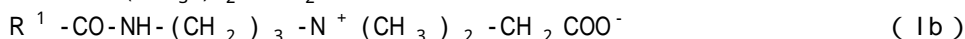
【0064】

カルボキシレート基(Y⁻ = COO⁻)を有する式Iで示されるアルキルベタインおよびアルキルアミドベタインは、カルボベタインとしても既知である。

40

【0065】

好ましい両性界面活性剤は、式(1a)で示されるアルキルベタイン、式(1b)で示されるアルキルアミドベタイン、式(1c)で示されるスルホベタインおよび式(1d)で示されるアミドスルホベタインである。



[式中、R¹は、式Iと同じ意味を有する。]

【0066】

50

特に好ましい両性界面活性剤はカルボベタインであり、より好ましくは式 (1a) および (1b) で示されるカルボベタインであり、式 (1d) で示されるアルキルアミドベタインが特に好ましい。

【0067】

適当なベタインおよびスルホベタインの例は、以下のINCI名の化合物である：アーモンドアミドプロピルベタイン、アプリコットアミドプロピルベタイン、アボカドアミドプロピルベタイン、ババスアミドプロピルベタイン、ベヘンアミドプロピルベタイン、ベヘニルベタイン、ベタイン、キャノールアミドプロピルベタイン、カプリル/カプリンアミドプロピルベタイン、カルニチン、セチルベタイン、ココミドエチルベタイン、ココミドプロピルベタイン、ココミドプロピルヒドロキシスルタイン、ココベタイン、ココヒドロキシスルタイン、ココ/オレアミドプロピルベタイン、ココスルタイン、デシルベタイン、ジヒドロキシエチルオレイルグリシネート、ジヒドロキシエチルソイグリシネート、ジヒドロキシエチルステアリルグリシネート、ジヒドロキシエチル獣脂グリシネート、ジメチコンプロピルPG-ベタイン、エルカミドプロピルヒドロキシスルタイン、水素化獣脂ベタイン、イソステアラミドプロピルベタイン、ラウラミドプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ラウリルヒドロキシスルタイン、ラウリルスルタイン、ミルクアミドプロピルベタイン、ミンクアミドプロピルベタイン、ミリストアミドプロピルベタイン、ミリスチルベタイン、オレアミドプロピルベタイン、オレアミドプロピルヒドロキシスルタイン、オレイルベタイン、オリーブアミドプロピルベタイン、パームアミドプロピルベタイン、パルミトアミドプロピルベタイン、パルミトイルカルニチン、パームカーネルアミドプロピルベタイン、ポリテトラフルオロエチレンアセトキシプロピルベタイン、リシノールアミドプロピルベタイン、セサミドプロピルベタイン、ソイアミドプロピルベタイン、ステアラミドプロピルベタイン、ステアリルベタイン、獣脂アミドプロピルベタイン、獣脂アミドプロピルヒドロキシスルタイン、獣脂ベタイン、獣脂ジヒドロキシエチルベタイン、ウンデシレンアミドプロピルベタインおよび小麦胚アミドプロピルベタイン。好ましいベタインは、例えばココミドプロピルベタイン (Cocoamidopropyl betaine) である。

10

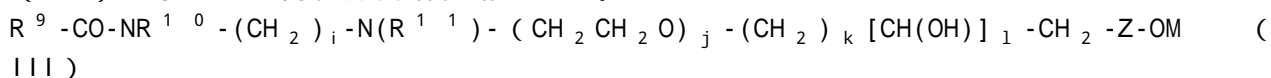
20

【0068】

アルキルアミドアルキルアミン

アルキルアミドアルキルアミン (INCI名：アルキルアミドアルキルアミン) は、式 (III) で示される両性界面活性剤である。

30



[式中、 R^9 は、飽和または不飽和 $C_6 \sim 22$ のアルキル基、好ましくは $C_8 \sim 18$ のアルキル基、より好ましくは飽和 $C_{10} \sim 16$ のアルキル基、例えば飽和 $C_{12} \sim 14$ のアルキル基を表し、

R^{10} は、水素原子Hまたは $C_1 \sim 4$ のアルキル基、好ましくはHであり、

i は、1～10、好ましくは2～5、特に2または3の数であり、

R^{11} は、水素原子Hまたは CH_2COOM (Mは下記参照) であり、

40

j は、1～4の数、好ましくは1または2、特に1であり、

k は、0～4の数、好ましくは0または1であり、

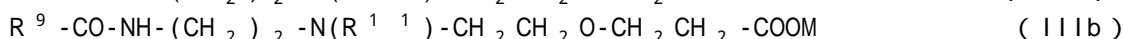
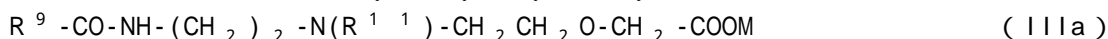
l は、0または1 ($l=1$ の場合に $k=1$) であり、

Z は、 CO 、 SO_2 、 $OPO(OR^{12})$ または $P(O)(OR^{12})$ 、[式中、 R^{12} は $C_1 \sim 4$ のアルキル基またはM (下記参照) である] であり、かつ、

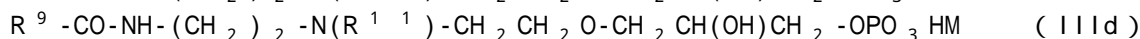
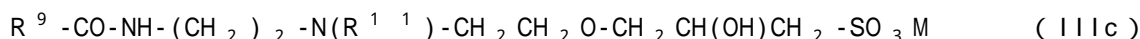
Mは、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはプロトン化したアルカノールアミン、例えばプロトン化したモノ-、ジ-またはトリエタノールアミンである。]

【0069】

好ましい代表例は、式 (IIIa) ～ (III d) を満たす。



50



[式中、 R^{11} および M は、式 (III) と同じ意味を有する。]

【 0070 】

適当なベタインおよびアルキルアミドアルキルアミンの例は、以下のINCI名の化合物である：ココアンホニプロピオン酸、アンホプロピオン酸ココベタインアミド、DEA - ココアンホニプロピオン酸塩、カプロアンホニ酢酸二ナトリウム、カプロアンホニプロピオン酸二ナトリウム、カプリロアンホニ酢酸二ナトリウム、カプリロアンホニプロピオン酸二ナトリウム、ココアンホカルボキシエチルヒドロキシプロピルスルホン酸二ナトリウム、ココアンホニ酢酸二ナトリウム、ココアンホニプロピオン酸二ナトリウム、イソステアロアンホニ酢酸二ナトリウム、イソステアロアンホニプロピオン酸二ナトリウム、ラウレス - 5 カルボキシアニホニ酢酸二ナトリウム、ラウロアンホニ酢酸二ナトリウム、ラウロアンホニプロピオン酸二ナトリウム、オレオアンホニプロピオン酸二ナトリウム、PPG - 2 - イソデセス - 7 カルボキシアニホニ酢酸二ナトリウム、ステアロアンホニ酢酸二ナトリウム、獣脂アンホニ酢酸二ナトリウム、小麦胚アンホニ酢酸二ナトリウム、ラウロアンホニプロピオン酸、クオタニウム - 85、カプロアンホ酢酸ナトリウム、カプロアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、カプロアンホプロピオン酸ナトリウム、カプリロアンホ酢酸ナトリウム、カプリロアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、カプリロアンホプロピオン酸ナトリウム、ココアンホ酢酸ナトリウム、ココアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、ココアンホプロピオン酸ナトリウム、コーンアンホプロピオン酸ナトリウム、イソステアロアンホ酢酸ナトリウム、イソステアロアンホプロピオン酸ナトリウム、ラウロアンホ酢酸ナトリウム、ラウロアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、ラウロアンホPG - 酢酸リン酸ナトリウム、ラウロアンホプロピオン酸ナトリウム、ミリストアンホ酢酸ナトリウム、オレオアンホ酢酸ナトリウム、オレオアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、オレオアンホプロピオン酸ナトリウム、リシノオレオアンホ酢酸ナトリウム、ステアロアンホ酢酸ナトリウム、ステアロアンホヒドロキシプロピルスルホン酸ナトリウム、ステアロアンホプロピオン酸ナトリウム、獣脂アンホプロピオン酸ナトリウム、獣脂アンホ酢酸ナトリウム、ウンデシレノアンホ酢酸ナトリウム、ウンデシレノアンホプロピオン酸ナトリウム、小麦胚アンホ酢酸ナトリウムおよびラウロアンホPG - 酢酸塩化リン酸ナトリウム。

10

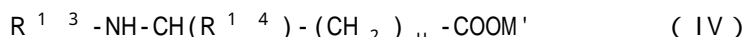
20

30

【 0071 】

アルキル置換アミノ酸

本発明によると、好ましいアルキル置換アミノ酸 (INCI名: Alkyl - Substituted Amino Acid) は、式 (IV) で示されるモノアルキル置換アミノ酸、



[式中、 R^{13} は、飽和または不飽和 C_{6-22} のアルキル基、好ましくは C_{8-18} のアルキル基、より好ましくは飽和 C_{10-16} のアルキル基、例えば飽和 C_{12-14} のアルキル基を表し、

R^{14} は、水素原子 H または C_{1-4} のアルキル基、好ましくは H であり、

u は、 $0 \sim 4$ の数、好ましくは 0 または 1 、特に 1 であり、かつ、

M' は、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはプロトン化したアルカノールアミン、例えばプロトン化したモノ -、ジ - またはトリエタノールアミンである。]

40

【 0072 】

式 (V) で示されるアルキル置換イミノ酸、



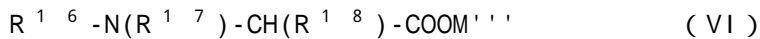
[式中、 R^{15} は、飽和または不飽和 C_{6-22} のアルキル基、好ましくは C_{8-18} のアルキル基、より好ましくは飽和 C_{10-16} のアルキル基、例えば飽和 C_{12-14} のアルキル基を表し、

v は、 $1 \sim 5$ の数、好ましくは 2 または 3 、特に 2 であり、かつ

50

M' は、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはプロトン化したアルカノールアミン、例えばプロトン化したモノ - 、ジ - またはトリエタノールアミンである。二つのカルボキシル基における M' は同一でも異なっていてよく、例えば水素とナトリウムであることも二つともナトリウムであることもできる。]

および、式 (VI) で示されるモノ - またはジアルキル置換天然アミノ酸である。



[式中、 R^{16} は、飽和または不飽和 C_{6-22} のアルキル基、好ましくは C_{8-18} のアルキル基、より好ましくは飽和 C_{10-16} のアルキル基、例えば飽和 C_{12-14} のアルキル基を表し、

R^{17} は、水素原子または C_{1-4} のアルキル基 (場合によりヒドロキシまたはアミン置換される) であり、例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基またはアミノプロピル基であり、

R^{18} は、20個の天然 - アミノ酸 $H_2NCH(R^{18})COOH$ の1つの置換基であり、かつ、

M' は、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはプロトン化したアルカノールアミン、例えばプロトン化したモノ - 、ジ - またはトリエタノールアミンである。]

【0073】

特に好ましいアルキル置換アミノ酸は、式 (IVa) で示されるアミノプロピオネートである。



[式中、 R^{13} および M' は、式 (IV) と同じ意味を有する。

【0074】

アルキル置換アミノ酸の例は、以下のINCI名の化合物である：アミノプロピルラウリルグルタミン、ココミノ酪酸、ココミノプロピオン酸、DEA - ラウラミノプロピオン酸塩、ココミノプロピルイミノニ酢酸二ナトリウム、ジカルボキシエチルココプロピレンジアミン二ナトリウム、ラウラミノニプロピオン酸二ナトリウム、ステアリミノニプロピオン酸二ナトリウム、獣脂イミノニプロピオン酸二ナトリウム、ラウラミノプロピオン酸、ラウリルアミノプロピルグリシン、ラウリルジエチレンジアミノグリシン、ミリストアミノプロピオン酸、 C_{12-15} アルコキシプロピルイミノニプロピオン酸ナトリウム、ココミノプロピオン酸ナトリウム、ラウラミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリミノニプロピオン酸ナトリウム、ラウロイルメチルアミノプロピオン酸ナトリウム、TEA - ラウラミノプロピオン酸塩およびTEA - ミリストアミノプロピオン酸塩。

【0075】

アシル化アミノ酸

アシル化アミノ酸は、アミノ窒素原子に飽和または不飽和脂肪酸 $R^{19}COOH$ のアシル基 $R^{19}CO$ を有するアミノ酸、特に20個の天然 - アミノ酸である。式中、 R^{19} は、飽和または不飽和 C_{9-22} のアルキル基、好ましくは C_{8-18} のアルキル基、特に飽和 C_{10-16} のアルキル基、例えば飽和 C_{12-14} のアルキル基である。アシル化アミノ酸は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアルカノールアンモニウム塩、例えばモノ - 、ジ - またはトリエタノールアミンの形態で使用することもできる。アシル化アミノ酸の例は、アミノ酸のINCI名によりまとめて既知であるアシル誘導体、例えばココイルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタミン酸、カプリロイルグリシンまたはミリストイルメチルアラニンである。

【0076】

両性界面活性剤の組み合わせ

本発明の1つの好ましい実施態様は、2つまたはそれ以上の両性界面活性剤、より好ましくは2成分の両性界面活性剤の組み合わせの使用を特徴とする。

【0077】

両性界面活性剤の組み合わせは、好ましくは、少なくとも1つのベタイン、より好ましくは少なくとも1つのアルキルアミドベタイン、最も好ましくはココアミドプロピルベタ

10

20

30

40

50

インを含んでなる。

【0078】

さらに、両性界面活性剤の組み合わせは、好ましくは、カルボキシエチルココホスホエチルイミダゾリンナトリウム（Phosphoteric（登録商標）TC-6）、 $C_{8/10}$ アミドプロピルベタイン（INCI名：Capryl/Capramido propyl Betaine；Tego（登録商標）Betaine 810）、N-2-ヒドロキシエチル-N-カルボキシメチル脂肪酸アミドエチルアミンNa（Rewoteric（登録商標）AMV）およびN-カプリル/カブラミドエチル-N-エチルエーテルプロピオン酸Na（Rewoteric（登録商標）AMVSF）およびベタイン3-（3-ココアミド-プロピル）-ジメチルアンモニウム-2-ヒドロキシプロパンスルホネート（INCI名：Sultaine；Rewoteric（登録商標）AMCAS）およびアルキルアミドアルキルアミンN-[N'（N''-2-ヒドロキシエチル-N''-カルボキシエチルアミノエチル）-酢酸アミド]-N,N-ジメチル-N-ココアンモニウムベタイン（Rewoteric（登録商標）QAM50）からなる群からの少なくとも1つの両性界面活性剤を含有し、より好ましくはココアミドプロピルベタインと一緒に含むものである。

10

【0079】

他の特別な実施態様において、本発明の薬剤は、1～15重量%、特に5～10重量%の量で、1つまたはそれ以上の両性界面活性剤を含んでなる。

【0080】

20

さらなる陰イオン性界面活性剤

本発明の薬剤は、さらに、通常0.001～5重量%、好ましくは0.01～4重量%、特に0.1～3重量%、特に好ましくは0.2～2重量%、最も好ましくは0.5～1.5重量%、例えば1重量%の量で、1つまたはそれ以上のさらなる陰イオン性界面活性剤を含んでなる。

【0081】

適当なさらなる陰イオン性界面活性剤は、特に脂肪族硫酸塩、例えばモノグリセリド硫酸塩およびスルホン酸エステル（スルホ脂肪酸エステル）、リグニンスルホン酸塩、脂肪酸シアナミド、陰イオン性スルホコハク酸界面活性剤、脂肪酸イセチオネート、アシルアミノアルカンスルホン酸塩（脂肪酸タウリド）、脂肪酸サルコシネート、エーテルカルボン酸およびアルキル（エーテル）リン酸塩である。

30

【0082】

適当なさらなる陰イオン性界面活性剤は、ジフェニルオキシドベースの構造であって、式 $O_3S(C_6H_3R)O(C_6H_3R')SO_3^-$ [式中Rは、例えば6、10、12または16個の炭素原子を有するアルキル基を表し、R'はRまたはHを表す]で示される1つまたは両方のベンゼン環上に、2つのスルホン酸基および1つのアルキル基を有する陰イオン性ジェミニ界面活性剤（ C_{16} アルキル基を有するDowfax（登録商標）乾燥ヒドロトロップ粉末；INCI名：ヘキシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、デシルフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム、ラウリルフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム、セチルフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム）および、フッ素化陰イオン性界面活性剤、特にペルフルオロ化アルキルスルホン酸塩、例えばアンモニウム $C_{9/10}$ ペルフルオロアルキルスルホン酸塩（Fluorad（登録商標）FC120）およびペルフルオロオクタンスルホン酸のカリウム塩（Fluorad（登録商標）FC95）である。

40

【0083】

陰イオン性スルホコハク酸界面活性剤

特に好ましいさらなる陰イオン性界面活性剤は、陰イオン性スルホコハク酸界面活性スルホコハク酸塩、スルホスクシナメートおよびスルホスクシナミド、特にスルホコハク酸塩およびスルホスクシナメート、最も好ましくはスルホコハク酸塩である。スルホコハク酸塩は、単体またはスルホコハク酸 $HOOCCH(SO_3H)CH_2COOH$ のジエス

50

テルの塩であり、スルホスクシナメートは、スルホコハク酸のモノアミドの塩を意味し、スルホスクシンアミドはスルホコハク酸のジアミドの塩であると理解される。これらの既知の陰イオン性界面活性剤の詳細は、A. DomschおよびB. Irrgangによる、陰イオン性界面活性剤：有機化学（H. W. Staechleにより出版される；Surfactant science series；第56巻；ISBN 0-8247-9394-3；Marcel Dekker, Inc., New York 1996, pp. 501～549）により得られる。

【0084】

塩は、好ましくはアルカリ金属塩、アンモニウム塩ならびにモノ-、ジ-またはトリアルカノールアンモニウム塩、例えばモノ、ジまたはトリエタノールアンモニウム塩、特にリチウム、ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム塩、特に好ましくはナトリウムまたはアンモニウム塩、最も好ましくはナトリウム塩である。

【0085】

スルホコハク酸塩において、スルホコハク酸の一方または両方のカルボキシル基はエステル化され、有利には1つまたは2つの同じまたは異なる、直鎖または分枝状の、飽和または不飽和の、非環状または環状の、4～22個、好ましくは6～20個、特に8～18個、特に好ましくは10～16個、最も好ましくは12～14個の炭素原子を含む場合によってアルコキシル化されたアルコールを有する。特に好ましいエステルは、直鎖状および/または飽和のおよび/または非環状のおよび/またはアルコキシル化されたアルコール、特に直鎖、飽和の脂肪アルコールおよび/または、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド、好ましくはエチレンオキシドによりアルコキシル化された1～20の、有利には1～15の、特に1～10の、特に好ましくは1～6の、最も好ましくは1～4のアルコキシル化度を有する直鎖飽和脂肪アルコールである。本発明において、モノエステルはジエステルよりも好ましい。特に好ましいスルホコハク酸塩は、スルホコハク酸のラウリルポリグリコールエステルの二ナトリウム塩（ラウリル-EO-スルホコハク酸二ナトリウム塩；INCI名：ラウレススルホコハク酸二ナトリウム）であり、これは例えば、30重量%のスルホコハク酸塩含量を有するTego（登録商標）Sulfosuccinat F30（Goldschmidt）として入手できる。

【0086】

スルホコハク酸塩またはスルホスクシンアミドにおいて、一方または両方のスルホコハク酸のカルボキシル基はカルボン酸アミドを形成し、有利には、1つまたは2つの同じまたは異なる直鎖状または分枝状の、飽和または不飽和の、非環状または環状の、4～22個の、好ましくは6～20個の、特に8～18個の、特に好ましくは10～16個の、最も好ましくは12～14個の炭素原子を有する、場合によってアルコキシル化されたアルキル基を有する1級または2級アミンを有するカルボン酸アミドを形成する。直鎖および/または飽和および/または非環状アルキル基、特に直鎖飽和脂肪アルキル基が好ましい。

【0087】

さらに適当なスルホコハク酸塩およびスルホスクシナメート（INCI名）は、International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbookにより詳細に記載されている下記の例である：ジノニルスルホコハク酸アンモニウム、ラウリルスルホコハク酸アンモニウム、ジメチコンコポリオールスルホコハク酸二アンモニウム、ラウラミド-MEAスルホコハク酸二アンモニウム、ラウリルスルホコハク酸二アンモニウム、オレアミドPEG-2スルホコハク酸二アンモニウム、スルホコハク酸ジamilナトリウム、スルホコハク酸ジカプリルナトリウム、スルホコハク酸ジシクロヘキシルナトリウム、スルホコハク酸ジヘプチルナトリウム、スルホコハク酸ジヘキシルナトリウム、スルホコハク酸ジイソブチルナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、セテアリルスルホコハク酸二ナトリウム、ココミドMEA-スルホコハク酸二ナトリウム、ココミドMIPA-スルホコハク酸二ナトリウム、ココミドPEG-3スルホコハク酸二ナトリウム、ココグルコシドスルホコハク酸二ナトリウム

ム、ココイルブチル 10 スルホコハク酸二ナトリウム、C 12 ~ 15 パレススルホコハク酸二ナトリウム、デセス - 5 スルホコハク酸二ナトリウム、デセス - 6 スルホコハク酸二ナトリウム、ジヒドロキシエチルスルホスクシニルウンデシレン酸二ナトリウム、ジメチコンコポリオールスルホコハク酸二ナトリウム、水素化綿実グリセリドスルホコハク酸二ナトリウム、イソデシルスルホコハク酸二ナトリウム、イソステアラミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、イソステアラミド M I P A - スルホコハク酸二ナトリウム、イソステアシルスルホコハク酸二ナトリウム、ラウレス - 5 - スルホコハク酸二ナトリウム、ラウラミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、ラウラミド P E G - 2 - スルホコハク酸二ナトリウム、ラウラミド P E G - 5 - スルホコハク酸二ナトリウム、ラウレス - 6 - スルホコハク酸二ナトリウム、ラウレス - 9 - スルホコハク酸二ナトリウム、ラウレス - 12 - スルホコハク酸二ナトリウム、ラウリル - スルホコハク酸二ナトリウム、ミリストアミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、ノンオキシノール - 10 スルホコハク酸二ナトリウム、オレアミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、オレアミド M I P A - スルホコハク酸二ナトリウム、オレアミド P E G - 2 スルホコハク酸二ナトリウム、オレス - 3 スルホコハク酸二ナトリウム、オレイルスルホコハク酸二ナトリウム、パルミトアミド P E G - 2 スルホコハク酸二ナトリウム、パルミトオレアミド P E G - 2 スルホコハク酸二ナトリウム、P E G - 4 コカミド M I P A - スルホコハク酸二ナトリウム、P E G - 5 ラウリルクエン酸スルホコハク酸二ナトリウム、P E G - 8 パームグリセリドスルホコハク酸二ナトリウム、リノレアミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、シトステアレス - 14 スルホコハク酸二ナトリウム、ステアラミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、二ナトリウムステアシルスルホスクシナメート、ステアシルスルホコハク酸二ナトリウム、タルアミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、獣脂アミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、二ナトリウム獣脂スルホスクシナメート、トリデシルスルホコハク酸二ナトリウム、ウンデシレンアミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、ウンデシレンアミド P E G - 2 スルホコハク酸二ナトリウム、小麦胚アミド M E A - スルホコハク酸二ナトリウム、小麦胚アミド P E G - 2 スルホコハク酸二ナトリウム、ジ - T E A - オレアミド P E G - 2 スルホコハク酸、スルホコハク酸ジトリデシルナトリウム、ビスグリコールリノスルホコハク酸ナトリウム、ナトリウム / M E A ラウレス - 2 スルホコハク酸およびテトラナトリウムジカルボキシエチルステアシルスルホスクシナメート。さらに適当なスルホスクシナメートは、C₁₆ - C₁₈ アルコキシプロピレンスルホスクシナメート二ナトリウムである。

【0088】

好ましい陰イオン性スルホコハク酸界面活性剤は、イミドコハク酸塩、モノ - Na スルホコハク酸ジイソブチルエステル (Monawet (登録商標) MB 45)、モノ - Na スルホコハク酸ジオクチルエステル (Monawet (登録商標) MO - 84 R 2 W、Rewopol (登録商標) SB DO 75)、モノ - Na スルホコハク酸ジ - トリデシルエステル (Monawet (登録商標) MT 70)、脂肪アルコールポリグリコールスルホコハク酸 Na - NH₄ 塩 (sulfosuccinate、S - 2)、ジ - Na スルホコハク酸モノ - C₁₂ ~ C₁₄ 3 EO エステル (Texapon (登録商標) SB - 3) ナトリウムスルホコハク酸ジイソオクチルエステル (Texin (登録商標) DOS 75) およびジ - Na スルホコハク酸モノ - C₁₂ / C₁₈ エステル (Texin (登録商標) 128 - P) であり、特にモノ - Na スルホコハク酸ジオクチルエステルであって、水はけおよび / または乾燥挙動に関する本発明の 3 成分の界面活性剤の組み合わせと相乗的に共動するものである。

【0089】

好ましい実施態様において、本発明の薬剤は 1 つまたは複数のスルホコハク酸塩、スルホスクシナメートおよび / またはスルホスクシンアミド、好ましくはスルホコハク酸塩および / またはスルホスクシナメート、特にスルホコハク酸を陰イオン性界面活性剤として、通常 0.001 ~ 5 重量%、有利には 0.01 ~ 4 重量%、特に 0.1 ~ 3 重量%、特に好ましくは 0.2 ~ 2 重量%、最も好ましくは 0.5 ~ 1.5 重量%、例えば 1 重量%

の量で含んでなる。

【0090】

非イオン性界面活性剤

本発明の薬剤は、さらに1つまたはそれ以上の非イオン性界面活性剤を、通常0.001～5重量%、有利には0.01～4重量%、特に0.1～3重量%、特に好ましくは0.2～2重量%、最も好ましくは0.5～1.5重量%、例えば1重量%の量で含んでなる。

【0091】

本発明の非イオン性界面活性剤は、アルコキシレート、例えばポリグリコールエーテル、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、アルキルフェノールポリグリコールエーテル、末端キャップポリグリコールエーテル、混合エーテルおよびヒドロキシ混合エーテルならびに脂肪酸ポリグリコールエステルである。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックポリマーならびに脂肪酸アルカノールアミドおよび脂肪酸ポリグリコールエーテルも適当である。本発明の非イオン性界面活性剤の重要な分類は、アミノオキシドおよび糖界面活性剤であり、より好ましくはアルキルポリグルコシドである。

【0092】

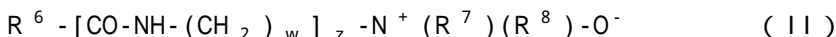
脂肪アルコールポリグリコールエーテル

本発明において、脂肪アルコールポリグリコールエーテルは、30までのアルコキシル化度を有するエチレンオキシド(EO)および/またはプロピレンオキシド(PO)によりアルコキシル化された非分枝状または分枝状の、飽和または不飽和のC₁₀～C₁₂アルコール、好ましくは30未満のエトキシル化度、好ましくは1～20のエトキシル化度、より好ましくは1～12、最も好ましくは1～8、1つの最も特に好ましい実施態様においては2～5のエトキシル化度を有するエトキシル化されたC₁₀～C₁₈脂肪アルコール、例えば2、3または4EOを有するC₁₂～C₁₄脂肪アルコールエトキシレートまたは3および4EOを有するC₁₂～C₁₄脂肪アルコールエトキシレートの混合物(重量比1:1)あるいは5、8または12EOを有するイソトリデシルアルコールエトキシレートである。

【0093】

アミノオキシド

本発明によれば、適当なアミノオキシドは、アルキルアミノオキシド、特にアルキルジメチルアミノオキシド、アルキルアミドアミノオキシドおよびアルコキシアリルアミノオキシドを含む。好ましいアミノオキシドは、式IIを満たす。



[式中、R⁶は、飽和または不飽和C₆～C₂₂のアルキル基、好ましくはC₈～C₁₈のアルキル基、特に飽和C₁₀～C₁₆のアルキル基、例えば飽和C₁₂～C₁₄のアルキル基であり、これはカルボニルアミドアルキレン基-CO-NH-(CH₂)_z-を介してアルキルアミドアミノオキシドの窒素原子Nと結合し、かつオキサアルキレン基-O-(CH₂)_z- [式中、zは1～10の数、好ましくは2～5、特に3である]を介してアルコキシアリルアミノオキシドの窒素原子Nと結合し、

R⁷、R⁸は、互いに独立し、ヒドロキシ置換されていてよいC₁～C₄アルキル基、例えばヒドロキシエチル基、特にメチル基である。]

【0094】

適当なアミノオキシドの例は、下記のINCI名の化合物である：アーモンドアミドプロピルアミノオキシド、ババスアミドプロピルアミノオキシド、ベヘンアミノオキシド、ココミドプロピルアミノオキシド、ココミドプロピルアミノオキシド、ココアミノオキシド、ココモルホリンオキシド、デシルアミノオキシド、デシルテトラデシルアミノオキシド、ジアミノピリミジンオキシド、ジヒドロキシエチルC₈～C₁₀アルコキシプロピルアミノオキシド、ジヒドロキシエチルC₉～C₁₁アルコキシプロピルアミノオキシド、ジヒドロキシエチルC₁₂～C₁₅アルコキシプロピルアミノオキシド、ジヒドロキシエチルコカ

ミンオキシド、ジヒドロキシエチルラウラミンオキシド、ジヒドロキシエチルステアラミンオキシド、ジヒドロキシエチル獣脂アミンオキシド、水素化パームカーネルアミンオキシド、水素化獣脂アミンオキシド、ヒドロキシエチルヒドロキシプロピルC₁₂～C₁₅アルコキシプロピルアミンオキシド、イソステアラミドプロピルアミンオキシド、イソステアラミドプロピルモルホリンオキシド、ラウラミドプロピルアミンオキシド、ラウラミンオキシド、メチルモルホリンオキシド、ミルクアミドプロピルアミンオキシド、ミンクアミドプロピルアミンオキシド、ミリストアミドプロピルアミンオキシド、ミリストアミンオキシド、ミリスチルノセチルアミンオキシド、オレアミドプロピルアミンオキシド、オレアミンオキシド、オリーブアミドプロピルアミンオキシド、パルミトアミドプロピルアミンオキシド、パルミトアミンオキシド、PEG-3ラウラミンオキシド、ジヒドロキシエチルコカミンオキシドリン酸カリウム、カリウムトリスホスホノメチルアミンオキシド、セサミドプロピルアミンオキシド、ソイアミドプロピルアミンオキシド、ステアラミドプロピルアミンオキシド、ステアラミンオキシド、獣脂アミドプロピルアミンオキシド、獣脂アミンオキシド、ウンデシレンアミドプロピルアミンオキシドおよび小麦胚アミドプロピルアミンオキシド。好ましいアミンオキシドは、例えばコカミドプロピルアミンオキシド(cocoamidopropylamine oxide)である。

10

【0095】

糖界面活性剤

糖界面活性剤は、例えばアルキルグルコースエステル、アルドピオンアミド、グルコンアミド(糖酸アミド)、グリセロールアミド、グリセロール糖脂質、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド糖界面活性剤(糖アミド)およびアルキルポリグリコシドの糖界面活性剤分類を含む既知の界面活性化合物である。それらは例えば、WO97/00609(Henkel社)およびその中で引用された公報(4～12頁)に記載されており、上記に関してこれらを参照することにより、その開示が本出願に組み込まれるものとする。本発明の教示において、好ましい糖界面活性剤は、アルキルポリグリコシドおよび糖アミドならびにそれらの誘導体、特にそれらのエーテルおよびエステルである。エーテルは、1つまたはそれ以上の、好ましくは1つの糖ヒドロキシル基と1つまたはそれ以上のヒドロキシル基を有する化合物、例えばエチレンおよび/またはプロピレングリコールのようなC₁～C₂₂アルコールまたはグリコール(糖ヒドロキシル基はポリエチレングリコールおよび/またはプロピレングリコール残基を有していてもよい)との反応生成物である。エステルは、1つまたはそれ以上の、好ましくは1つの糖ヒドロキシル基とカルボン酸、より好ましくはC₆～C₂₂脂肪酸との反応生成物である。

20

30

【0096】

糖アミド

特に好ましい糖アミドは、式R'¹C(O)N(R'')²[Z]³である。式中、R'¹は、直鎖または分枝状の、飽和または不飽和アシル基、好ましくは5～21個の、好ましくは5～17個の、より好ましくは7～15個の、最も好ましくは7～13個の炭素原子を有する直鎖不飽和アシル基であり、R''²は、直鎖または分枝状の、飽和または不飽和アルキル基、好ましくは6～22個の、好ましくは6～18個の、より好ましくは8～16個の、最も好ましくは8～14個の炭素原子を有する直鎖不飽和アルキル基、C₁～C₅アルキル基、特にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert.-ブチル基またはn-ペンチル基あるいは水素であり、Z³は糖単位である。即ち、単糖単位である。特に好ましい糖アミドは、グルコースのアミド、グルカミド、例えばラウロイルメチルグルカミドである。

40

【0097】

アルキルポリグリコシド

アルキルポリグリコシド(APG)は、本発明の目的のために特に好ましい糖界面活性剤であって、好ましくは一般式R'¹O(AO)_a[G]_xで示される。式中、R'¹は、6～22個の、好ましくは6～18個の、より好ましくは8～14個の炭素原子を有する直鎖または分枝状、飽和または不飽和アルキル基であり、[G]はグリコシドの糖単位であ

50

り、 x は 1 ~ 10 の数であり、AO はアルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基を表し、 a は 0 ~ 20 のアルコキシル化度を意味する。基 (AO)_a は、例えばエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位のような様々なアルキレンオキシド単位を含有し、その場合には全アルコキシル化度を意味する。即ち、エトキシル化度およびプロポキシル化度の合計を意味する。以下において、より詳細にまたは他の記載がない限り、APG の基 R¹ は、記載された炭素数を有する直鎖の不飽和基である。

【0098】

APG は非イオン性界面活性剤であり、調合有機化学の適当な方法で得ることができる物質として既知である。指数 x は、オリゴマー化度 (DP 度) を示す。即ち、単糖および多糖の配分を示し、1 ~ 10 の数である。所定の化合物における x は常に整数 (とりわけ 1 ~ 6 の値をとり得る) でなければならないのに対して、特定のアルキルオリゴグリコシドに対する値 x は、解析的に決定される計算量であって通常分数である。1 . 1 ~ 3 . 0 の平均オリゴマー化度 x を有するアルキルグリコシドが好ましく用いられる。1 . 7 未満、より好ましくは 1 . 2 ~ 1 . 6 のオリゴマー化度のアルキルグリコシドが、適用の観点から好ましい。用いられるグリコシドの糖は、好ましくはキシロース、特にグルコースである。

【0099】

アルキルまたはアルケニル基 R' は、8 ~ 18 個の、好ましくは 8 ~ 14 個の炭素原子を有する 1 級アルコールに由来してよい。典型的な例は、カブロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコールおよびウンデシルアルコールならびに、例えば工業的脂肪酸メチルエステルの水素化またはローレンオキシソ合成によるアルデヒドの水素化で得られるそれらの工業的混合物である。

【0100】

しかしながら、アルキルまたはアルケニル基 R' は、好ましくはラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトオレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコールまたはオレイルアルコールに由来するものが好ましい。エライジルアルコール、ペトロセリニルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコールおよびそれらの混合物も挙げられる。

【0101】

特に好ましい APG は、アルコキシル化されていない ($a = 0$) 式 RO [G]_x で示される。式中、R は 4 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖または分枝状の、飽和または不飽和アルキル基を表し、[G] はグリコシドの糖、好ましくはグルコースであり、 x は 1 ~ 10、好ましくは 1 . 1 ~ 3、より好ましくは 1 . 2 ~ 1 . 6 の数である。従って、好ましいアルキルポリグリコシドは、例えば 1 . 4 ~ 1 . 5 の DP 度を有する C_{8 ~ 10} および C_{12 ~ 14} アルキルポリグリコシドであり、より好ましくは C_{8 ~ 10} アルキル - 1, 5 - グルコシドおよび C_{12 ~ 14} アルキル - 1, 4 - グルコシドである。

【0102】

陽イオン性界面活性剤

さらに、本発明の薬剤は、通常 0 . 001 ~ 5 重量%、好ましくは 0 . 01 ~ 4 重量%、より好ましくは 0 . 1 ~ 3 重量%、最も好ましくは 0 . 2 ~ 2 重量%、特に 0 . 5 ~ 1 . 5 重量%、例えば 1 重量% の量で、1 つまたはそれ以上の陽イオン性界面活性剤 (陽イオン性界面活性剤; INCI 名 4 級アンモニウム化合物) を含んでなる。

【0103】

好ましい陽イオン性界面活性剤は、4 級界面活性化合物であり、より好ましくはアンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ヨードニウム基またはアルソニウム基を含有する。それらは抗菌剤として、例えば K . H . Walhaeuser の「Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung: Keimidentifizierung - Betriebshygiene」(第 5 版、Stuttgart / New York: Thieme, 1995 年)

に記載されている。抗菌活性を有する４級界面活性化合物の添加により、薬剤に抗菌活性を与えることができ、または薬剤の他の成分の存在による既存の抗菌活性を向上させることができる。

【０１０４】

乾燥用および輝き用添加剤として使用される式Ⅰの４級アンモニウム化合物に加えて、特に好ましい陽イオン界面活性剤は、一般式 $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+X^-$ で示される４級アンモニウム化合物（ＱＵＡＴＳ；ＩＮＣＩ名：４級アンモニウム化合物）である。式中、 $R^I \sim R^{IV}$ は、同一または異なって、 $C_{1 \sim 22}$ アルキル基、 $C_{7 \sim 28}$ アラキル基または複素環基を表し、２つまたは（ピリジンのような芳香族化合物の場合には）３つの基が窒素原子とともに複素環（例えばピリジニウムまたはイミダゾリウム化合物）を形成し、 X^- はハロゲンイオン、硫酸イオン、水酸化物イオンまたは同様の陰イオンを表す。最適な抗菌活性のために、少なくとも１つの構成成分は、好ましくは８～１８の鎖長を有し、より好ましくは１２～１６個の炭素原子を有する。

10

【０１０５】

ＱＵＡＴＳは、３級アミンとアルキル化剤、例えば塩化メチル、塩化ベンジル、硫酸ジメチル、臭化ドデシルとの反応により、またエチレンオキシドとの反応により得ることができる。１つの長いアルキル鎖および２つのメチル基を有する３級アミンのアルキル化が、特に容易である。２つの長鎖および１つのメチル基を有する３級アミンの４級化も、塩化メチルを用いて穏やかな条件下で行うことができる。３つの長いアルキル鎖またはヒドロキシ置換アルキル鎖は反応性を欠き、好ましくは硫酸ジメチルにより４級化される。

20

【０１０６】

適当なＱＵＡＴＳは、例えば塩化ベンザルコニウム（Ｎ－アルキル－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ＣＡＳ Ｎｏ．８００１－５４－５）、ベンザルコンＢ（ｍ，ｐ－ジクロロベンジルジメチル－ C_{12} アルキルアンモニウムクロリド、ＣＡＳ Ｎｏ．５８３９０－７８－６）、塩化ベンゾキシニウム（ベンジルドデシル－ビス－（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムクロリド）、臭化セトリモニウム（Ｎ－ヘキサデシル－Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムブロミド、ＣＡＳ Ｎｏ．５７－０９－０）、塩化ベンゼトニウム（Ｎ，Ｎ－ジ－メチル－Ｎ－〔２－〔２－〔ｐ－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－フェノキシ〕－エトキシ〕－エチル〕－ベンジルアンモニウムクロリド、ＣＡＳ Ｎｏ．１２１－５４－０）、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、例えば塩化ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウム（ＣＡＳ Ｎｏ．７１７３－５１－５－５）、臭化ジデシルジメチルアンモニウム（ＣＡＳ Ｎｏ．２３９０－６８－３）、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化１－セチルピリジニウム（ＣＡＳ Ｎｏ．１２３－０３－５）およびヨウ化チアゾリン（ＣＡＳ Ｎｏ．１５７６４４８－１）ならびにそれらの混合物である。好ましいＱＵＡＴＳは、 $C_{8 \sim 18}$ アルキル基を含有する塩化ベンザルコニウム、特に $C_{12 \sim 14}$ 塩化アルキルベンジルジメチルアンモニウムである。特に好ましいＱＵＡＴは、ココペンタエトキシメチルアンモニウムメトスルフェート（ＩＮＣＩ名：ＰＥＧ－５ココモニウムメトスルフェート；Ｒewoquat（登録商標）ＣＰＥＭ）である。

30

【０１０７】

抗菌性陽イオン性界面活性剤と本発明に含まれる陰イオン性界面活性剤の不適合性を回避するため、陽イオン性界面活性剤は最も相溶性の陰イオン性界面活性剤と用いるか、または最小限の陽イオン性界面活性剤を用い、あるいは本発明の特別な実施態様においては、抗菌性陽イオン性界面活性剤は全く用いられない。パラベン、安息香酸および／または安息香酸エステル、乳酸および／または乳酸塩を、抗菌活性界面活性剤として添加し得る。安息香酸および／または乳酸が特に好ましい。

40

【０１０８】

溶剤

本発明の水性剤の水分含量は、通常２０～９９重量％、好ましくは４０～９０重量％、特に５０～８５重量％、特に好ましくは５５～８０重量％である。

50

【0109】

本発明の薬剤は、さらに有利には、1つまたはそれ以上の水溶性有機溶剤を、通常0.1～30重量%、有利には1～20重量%、特に2～15重量%、特に好ましくは4～12重量%、最も好ましくは6～10重量%の量で含有することができる。

【0110】

本発明の教示によれば、溶剤は必要に応じて、屈水性剤、粘度調整剤および/または低温安定化剤として用いられる。該溶剤は特に界面活性剤および電解質ならびに香料や染料に対して可溶化効果を有し、従って、これらの混入や液晶相の形成の防止に貢献し、透明生成物の形成に貢献する。本発明の薬剤の粘度は、溶剤含有量の増加に伴い低下する。しかしながら、過剰な溶剤は粘度を過剰に低下し得る。最終的に、本発明の冷曇り点および透明点は、溶剤含有量の増加に伴い低下する。

10

【0111】

適当な溶剤の例は、少なくとも1つのヒドロキシル基および場合により1つまたはそれ以上のエーテル機能C-O-Cを含有する飽和または不飽和の、好ましくは飽和の、分枝状または非分枝状C₁～C₂₀炭化水素、好ましくはC₂～C₁₅炭化水素である。即ち、炭素原子鎖が酸素原子により分断されている。

【0112】

好ましい溶剤は、C₂～C₆アルキレン基およびポリ-C₂～C₃アルキレングリコールエーテル（必要に応じて片側をC₁～C₆アルカノールでエーテル化されている）である。平均1～9個の同一または異なる、好ましくは同一の、分子あたりアルキレングリコール基ならびにC₁～C₆アルコール、好ましくはエタノール、n-プロパノールまたはイソ-プロパノール、特にエタノールを含んでなる。

20

【0113】

溶剤の例は、下記のINCI名の化合物である：アルコール（エタノール）、ブテス-3、ブトキシジグリコール、ブトキシエタノール、ブトキシイソプロパノール、ブトキシプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ブチレングリコール、ブチルオクタノール、ジエチレングリコール、ジメトキシジグリコール、ジメチルエーテル、ジプロピレングリコール、エトキシジグリコール、エトキシエタノール、エチルヘキサジオール、グリコール、ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ヘキシルアルコール、ヘキシレングリコール、イソブトキシプロパノール、イソペンチルジオール、イソプロピルアルコール（イソプロパノール）、3-メトキシブタノール、メトキシジグリコール、メトキシエタノール、メトキシイソプロパノール、メトキシメチルブタノール、メトキシPEG-10、メチラール、メチルアルコール、メチルヘキシルエーテル、メチルプロパジオール、ネオペンチルグリコール、PEG-4、PEG-6、PEG-7、PEG-8、PEG-9、PEG-6メチルエーテル、ペンチレングリコール、PPG-7、PPG-2-ブテス-3、PPG-2ブチルエーテル、PPG-3ブチルエーテル、PPG-2メチルエーテル、PPG-3メチルエーテル、PPG-2プロピルエーテル、プロパジオール、プロピルアルコール（n-プロパノール）、プロピレングリコール、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコール、トリメチルヘキサノール。

30

40

【0114】

特に好ましい溶剤は、片側をC₁～C₆アルカノールによりエーテル化された、平均1～9個の、好ましくは2～3個のエチレングリコール基またはプロピレングリコール基を有するポリ-C₂～C₃アルキレングリコールエーテルであり、例えばPPG-2メチルエーテル（ジプロピレングリコールモノメチルエーテル）である。

【0115】

最も特に好ましい溶剤は、C₂～C₃アルコールのエタノール、n-プロパノールおよび/またはイソ-プロパノール、特にエタノールである。

【0116】

上述した溶剤とは別に、適当な可溶化剤（特に香料および染料に対する）は、例えば1

50

～ 3 個の炭素原子をアルキル基に有するアルカノールアミンおよびアルキルベンゼンスルホン酸塩である。

【 0 1 1 7 】

添加剤

本発明によると、本発明の薬剤は、より乾燥および／または水はけ挙動を改善するために、式 (1) のシリルポリアルコキシレート他に、界面活性剤、ポリマーおよびビルダーの群からの 1 つまたはそれ以上の添加剤を、通常 0.001 ～ 5 重量％、有利には 0.01 ～ 4 重量％、特に 0.1 ～ 3 重量％、特に好ましくは 0.2 ～ 2 重量％、最も好ましくは 0.5 ～ 1.5 重量％、例えば 1 重量％の量で含有し得る。

【 0 1 1 8 】

添加剤として適当な界面活性剤は、前述した特定の両性界面活性剤、他の陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤であり、以下に繰り返し述べる。界面活性添加剤の含有量は、好ましくは全界面活性剤含有量が上述した量の範囲に入るように選択されるべきである。

【 0 1 1 9 】

個々の添加剤の下、1 つまたはそれ以上の商品名とともに下記に記載するいくつかの添加剤は、市販品を購入することができる。

【 0 1 2 0 】

添加剤として適当な両性界面活性剤は、特にカルボキシエチルココホスホエチルイミダゾリンナトリウム (Phosphoteric (登録商標) TC-6)、C₈/10 アミドプロピルベタイン (INCI 名: カプリル/カブラミドプロピルベタイン; Tego (登録商標) Betaine 810)、N-2-ヒドロキシエチル-N-カルボキシメチル脂肪酸アミドエチルアミン Na (Rewoteric (登録商標) AMV) および N-カプリル/カプリンアミドエチル-N-エチルエーテルプロピオン酸 Na (Rewoteric (登録商標) AMVSF) およびベタイン 3-(3-ココアミドプロピル)-ジメチルアンモニウム-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸塩 (INCI 名: Sultaine; Rewoteric (登録商標) AM-CAS) ならびにアルキルアミドアルキルアミン N-[N'(N''-2-ヒドロキシエチル-N''-カルボキシエチルアミノエチル)-酢酸アミド]-N,N-ジメチル-N-ココアンモニウムベタイン (Rewoteric (登録商標) QAM50) である。

【 0 1 2 1 】

適当なさらなる陰イオン性界面活性剤は、ジフェニルオキシドベースの構造であって、式 O₃S(C₆H₃R)O(C₆H₃R')SO₃⁻ [式中 R は、例えば 6、10、12 または 16 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、R' は R または H を表す] で示される 1 つまたは両方のベンゼン環上に、2 つのスルホン酸基および 1 つのアルキル基を有する陰イオン性ジェミニ界面活性剤 (C₁₆ アルキル基を有する Dowfax (登録商標) 乾燥ヒドロトロップ粉末; INCI 名: ヘキシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、デシルフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム、ラウリルフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム、セチルフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム) および、フッ素化陰イオン性界面活性剤、特にペルフルオロ化アルキルスルホン酸塩、例えばアンモニウム C₉/10 ペルフルオロアルキルスルホン酸塩 (Fluorad (登録商標) FC120) およびペルフルオロオクタンスルホン酸のカリウム塩 (Fluorad (登録商標) FC95) ならびにスルホコハク酸界面活性イミドコハク酸、モノ-Na スルホコハク酸ジイソブチルエステル (Monawet (登録商標) MB45)、モノ-Na スルホコハク酸ジオクチルエステル (Monawet (登録商標) MO-84 R2W、Rewopol (登録商標) SBDO75)、モノ-Na スルホコハク酸ジ-トリデシルエステル (Monawet (登録商標) MT70)、脂肪アルコールポリグリコールスルホコハク酸 Na-NH₄ 塩 (スルホコハク酸塩、S-2)、ジ-Na スルホコハク酸モノ-C₁₂～C₁₄ 3EO エステル (Texapon (登録商標) SB-3)、ナトリウムスルホコハク酸ジイソオクチルエステル (Texin (登録商標) DOS75) およびジ-N

10

20

30

40

50

a スルホコハク酸モノ - C₁₂/18 エステル (Texin (登録商標) 128 - P) である。

【0122】

適当な添加剤である非イオン性界面活性剤は、特に C₁₀ ジメチルアミンオキシド (Ammonyx (登録商標) DO)、C₁₀/14 脂肪アルコール + 1.2 PO + 6.4 EO (Dehydol (登録商標) 980)、C₁₂/14 脂肪アルコール + 6 EO (Dehydol (登録商標) LS6)、C₈ 脂肪アルコール + 1.2 PO + 9 EO (Dehydol (登録商標) O10)、FAEO C₁₂ ~ 18 7 EO (Dehydol (登録商標) LT7)、FAEO C₁₂ ~ 16 5.5 EO (Dehydol (登録商標) LS5.5)、FAEO C₉ ~ 13 5 EO、FAEO C₁₀ ~ 14 1.2 PO + 6.4 EO、n - ブチル末端キャップ C₁₆/20 ゲルベアルコール + 8 EO (Dehypon (登録商標) G2084)、複数の n - ブチル末端キャップ非イオン性界面活性剤の混合物および C₈/10 APG (Dehypon (登録商標) Ke 2555)、C₈/10 脂肪アルコール + 1 PO + 22 EO - (2 - ヒドロキシデシル) エーテル (Dehypon (登録商標) Ke 3447)、C₁₂/14 脂肪アルコール + 5 EO + 4 EO (Dehypon (登録商標) LS 54 G)、メチル末端キャップ C₁₂ ~ 14 脂肪アルコール + 5 EO + 3 EO (Dehypon (登録商標) LS 531)、n - ブチル末端キャップ C₁₂ ~ 14 脂肪アルコール + 10 EO (Dehypon (登録商標) LS 104 L)、C₁₁ オキソアルコール + 8 EO (Genapol (登録商標) UD 088)、C₁₃ オキソアルコール + 8 EO (Genapol (登録商標) X 089)、n - ブチル末端キャップ C₁₃/15 脂肪アルコール - EO 付加物 (Plurafac (登録商標) LF 221) およびアルコキシル化された脂肪アルコール (Tegotens (登録商標) EC - 11) である。

【0123】

添加剤として適当な陽イオン性界面活性剤は、特に陰イオン性界面活性剤と相溶性のある陽イオン性界面活性剤であり、例えば 4 級アンモニウム化合物、例えばココペンタエトキシメチルアンモニウムメトスルフェート (INCI 名: PEG - 5 ココモニウムメトスルフェート; Rewoquat (登録商標) CPEM) である。

【0124】

添加剤として適当なポリマーは、特に、マレイン酸 / アクリル酸共重合体ナトリウム塩 (Sokalan (登録商標) CP5)、修飾ポリアクリル酸ナトリウム塩 (Sokalan (登録商標) CP10)、修飾ポリカルボキシレートナトリウム塩 (Sokalan (登録商標) HP25)、ポリアルキレンオキシド、修飾ヘプタメチルトリシロキサン (Silwet (登録商標) L - 77)、ポリアルキレンオキシド、修飾ヘプタメチルトリシロキサン (Silwet (登録商標) L - 7608)、ポリエーテルシロキサン (ポリメチルシロキサンとエチレンオキシド / プロピレンオキシド断片の共重合体 (ポリエーテルブロック)、好ましくは水溶性直鎖ポリエーテルシロキサンと末端ポリエーテルブロック、Tegopren (登録商標) 5840、Tegopren (登録商標) 5843、Tegopren (登録商標) 5847、Tegopren (登録商標) 5851、Tegopren (登録商標) 5863 および Tegopren (登録商標) 5878 である) である。

【0125】

添加剤として適当なビルダーは、特にポリアスパラギン酸ナトリウム塩、エチレンジアミントリアセテートココアルキルアセトアミド (Rewopol (登録商標) CHT12)、メチルグリシン二酢酸三ナトリウム塩 (Trilon (登録商標) ES9964) およびアセトホスホン酸塩 (Turpinal (登録商標) SL) である。

【0126】

界面活性またはポリマー添加剤との混合物は、Monawet (登録商標) MO - 84 R2W、Tegopren (登録商標) 5843 および Tegopren (登録商標) 5863 の場合に相乗効果を示す。しかしながら、ガラスの硬表面、特にガラス製食器で

使用される本発明の薬剤において、Tegoprenタイプ5843および5863の使用は勧めない。これらのシリコン界面活性剤はガラス上で吸収され得るからである。

【0127】

本発明の1つの好ましい実施態様では、上記添加剤を全く使用しない。

【0128】

本発明の薬剤に対する好ましい粘度(20、剪断速度30 s⁻¹、ブルックフィールド L V D V II 粘度計、スピンドル25)は10~5000 mPa sの範囲、好ましくは50~2000 mPa sの範囲、より好ましくは100~1000 mPa sの範囲、最も好ましくは150~700 mPa sの範囲、最も特に好ましくは200~500 mPa sの範囲であり、例えば300~400 mPa sである。

10

【0129】

このために、特に界面活性剤低含有量である場合および/または溶剤によって減少する場合、特に界面活性剤高含有量である場合に、増粘剤によって本発明の薬剤の粘度を上昇させることができる。

【0130】

増粘剤

増粘剤として、本発明の薬剤は1つまたはそれ以上の電解質塩および/または1つまたはそれ以上のポリマー増粘剤を含有し得る。

【0131】

電解質塩

20

本発明における電解質塩は、本発明の水性薬剤中のイオン成分とかわからない塩である。

【0132】

好ましい塩は、塩、特に無機酸のアルカリ塩および/またはアルカリ金属塩、好ましくはハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸の群からの無機酸、より好ましくは塩化物および硫酸塩である。

【0133】

特に好ましい電解質塩は、硫酸マグネシウム、より好ましくはエプソム塩として既知であり、鉱物エプソマイトとして生じるMgSO₄·7H₂Oである。

【0134】

30

本発明の教示によると、電解質塩は、例えば塩化ナトリウムの代わりに塩酸および水酸化ナトリウムのような、対応する酸/塩基対の形態で使用してもよい。

【0135】

電解質塩の含有量は、通常8重量%以下、好ましくは0.1~6重量%の間、より好ましくは0.2~4重量%の間、最も好ましくは0.3~2重量%の間、最も特に好ましくは0.5~1重量%の間、例えば0.7重量%である。

【0136】

ポリマー増粘剤

本発明のポリマー増粘剤は、増粘剤としてはたらく高分子電解質としてのポリカルボキシレートであり、好ましくはアクリル酸の単独(ホモ)重合体および共重合体、特にアクリル酸-メタクリル酸共重合体のようなアクリル酸共重合体、および多糖類、特にヘテロ多糖類、ならびに従来の増粘ポリマーである。

40

【0137】

適当な多糖類およびヘテロ多糖類は、多糖ゴム、例えばアラビアゴム、寒天、アルギン酸塩、カラギーンおよびその塩、グァー、ガラナ、トラガカント、ゲラン、ラムザン、デキストランまたはキサンタンおよびこれらの誘導体、例えばプロポキシ化グァーおよびこれらの混合物である。他の多糖増粘剤、例えばデンプンまたはセルロース誘導体を代替として使用することができるが、好ましくは多糖ゴムに加えて使用し得る。これらは、例えば異なる起源のデンプンおよびデンプン誘導体、例えばヒドロキシエチルデンプン、リン酸デンプンエステルおよび酢酸デンプン、あるいはカルボキシメチルセルロースまたは

50

そのナトリウム塩、メチル - 、エチル - 、ヒドロキシエチル - 、ヒドロキシプロピル - 、ヒドロキシプロピルメチル - またはヒドロキシエチルメチルセルロースまたは酢酸セルロースである。

【0138】

特に好ましいポリマー増粘剤は、微生物性の陰イオン性ヘテロ多糖キサンタンゴムであり、これは、*Xanthomonas campestris* およびいくつかの他の種によって好気性条件下で製造され、 $2 \sim 15 \times 10^6$ の分子量を有する。このポリマーは Kelco から、例えば Keltrol (登録商標)、例えばクリーム色の粉末 Keltrol (登録商標) T (透明) または白色顆粒 Keltrol (登録商標) RD (易分散性) の名称のもと入手できる。

10

【0139】

ポリマー増粘剤として適当なアクリル酸ポリマーは、例えばポリアルケニルポリエーテルにより架橋するアクリル酸の高分子量単独重合体であり、特にスクロース、ペンタエリスリトールのアリルエーテルまたはカルボキシビニルポリマーとして既知のプロピレン (INCI 名: カルボマー) である。これらのポリアクリル酸は、とりわけ B. F. Goodrich から Carbopol (登録商標)、例えば Carbopol (登録商標) 940 (分子量約 400000)、Carbopol (登録商標) 941 (分子量約 125000) または Carbopol (登録商標) 934 (分子量約 300000) の名称のもと入手できる。

【0140】

20

しかしながら、特に適当なポリマー増粘剤は、下記のアクリル酸共重合体である: (i) アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの単純エステル (好ましくは C_{1-4} アルカノールにより形成される) の群からの 2 つまたはそれ以上のモノマーの共重合体 (INCI 名: アクリレートコポリマー) であり、これらには例えばメタクリル酸、アクリル酸ブチルおよびメタクリル酸メチルの共重合体 (CAS 25035-69-2) またはアクリル酸ブチルおよびメタクリル酸メチル (CAS 25852-37-3) が含まれ、例えば Rohm & Haas から Aculyn (登録商標) および Acusol (登録商標)、例えば陰イオン性非会合性ポリマー Aculyn (登録商標) 22、Aculyn (登録商標) 28、Aculyn (登録商標) 33 (架橋)、Acusol (登録商標) 810 および Acusol (登録商標) 830 (CAS 25852-37-3) の商品名のもと入手可能である; (ii) 架橋した高分子量アクリル酸共重合体としては、例えばスクロースまたはペンタエリスリトールのアリルエーテルと架橋した、 C_{10-30} アルキルアクリレートとアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの単純エステル (好ましくは C_{1-4} アルカノールにより形成される) の群からの 1 つのまたはそれ以上のモノマーとの共重合体 (INCI 名: アクリレート/ C_{10-30} アルキルアクリレートクロスポリマー) が含まれ、これらは、例えば B. F. Goodrich から Carbopol (登録商標)、例えば疎水性化 Carbopol (登録商標) EDT 2623 および Carbopol (登録商標) 1382 (INCI 名: アクリレート/ C_{10-30} アルキルアクリレートクロスポリマー) ならびに Carbopol (登録商標) AQUA 30 (以前は Carbopol (登録商標) EX 473) の商品名のもと入手可能である。

30

40

【0141】

ポリマー増粘剤の含有量は、通常 8 重量% 以下、好ましくは 0.1 ~ 7 重量% の間、より好ましくは 0.5 ~ 6 重量% の間、最も好ましくは 1 ~ 5 重量% の間、最も特に好ましくは 1.5 ~ 4 重量% の間、例えば 2 ~ 2.5 重量% の間である。

【0142】

しかしながら、本発明の好ましい実施態様においては、本発明の薬剤はポリマー増粘剤を含まない。

【0143】

ジカルボン酸 (塩)

本発明の薬剤、特に高界面活性剤含量を有する薬剤を安定化するため、1 つまたはそれ

50

以上のジカルボン酸および／またはその塩、特にアジピン酸、コハク酸およびグルタミン酸のナトリウム塩の薬剤（例えばSokalar（登録商標）DSCとして入手可能）を、有利には0.1～8重量%の量、好ましくは0.5～7重量%、より好ましくは1.3～6重量%、特に2～4重量%の量で添加し得る。

【0144】

特に2%以上の量のジカルボン酸（塩）含有量の変更は、成分の透明溶解に影響し得る。混合物の粘度も、該成分により一定の限度内で影響を受け得る。さらに、該成分は混合物の溶解性にも影響する。該成分は、特に好ましくは界面活性剤の含有量が高い場合、特に30重量%以上の場合に用いられる。

【0145】

しかしながらこれらの成分の存在は必須ではなく、本発明の薬剤は好ましくはジカルボン酸（塩）を含まない。

【0146】

助剤および添加剤

さらに、特に手動食器洗剤および硬表面のための洗浄剤において、1つまたはそれ以上の典型的な助剤および添加剤、特にUV安定剤、香料、pearlizer（INCI名：乳白剤（Opacifying Agents）；例えばグリコールジステアレート、例えばHenkel KGaAのCutina（登録商標）AGSまたはそれを含む混合物、例えばHenkel KGaAのEuperlans（登録商標））、SRPs（汚れ忌避ポリマー）、PEGテレフタレート、染料、漂白剤（例えば過酸化水素）、腐食防止剤、防腐剤（例えば、Myacide（登録商標）BTとしてまたはBootsからBoots Bronopol Bとして入手可能な、Bronopol（CAS 52-51-7）として既知の工業用2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール）および皮膚感触改良剤またはスキンケア添加剤（例えば、皮膚科学的活性物質、例えばビタミンA、ビタミンB2、ビタミンB12、ビタミンC、ビタミンE、D-パンテノール、セリセリン（sericerin）、コラーゲン部分加水分解物、各種植物性タンパク質部分加水分解物、タンパク質加水分解物／脂肪酸凝縮物、リボソーム、ポリプロピレングリコール、Nutrilan（登録商標）、Chitosan（登録商標）、コレステロール、例えばレシチン、大豆油等の植物性油および動物性油、例えばアロエベラ、アズレン、ハメリス抽出物、藻類抽出物等の植物抽出物、アラントイン、AHA複合体）が、本発明の薬剤中に、通常5重量%を超えない量で存在し得る。少量の酵素を、性能を上げるために加えることができる。好ましくは0.001～1.5%、特に好ましくは0.5%未満の量のプロテアーゼ（例えばBLAP（Henkel）、Savinase（NOVO）、Durazym（NOVO）、Maxapemm等）、アミラーゼ（例えばFermamy1（NOVO）等）、リパーゼ（例えばLipolase（NOVO）等）、ペルオキシダーゼ、グルコナーゼ、セルラーゼ、マンナーゼ等が好ましい。

【0147】

本発明の薬剤のpHは、例えば酸（例えば鉱酸またはクエン酸）、および／またはアルカリ（例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム）のような一般的なpH調整剤により調整することができ、4～9の範囲、好ましくは5～8の範囲、より好ましくは6～7の範囲のpHであることが好ましく、何よりも手との親和性が要求される。

【0148】

pH値を調整および／または安定化するために、本発明の薬剤は1つまたはそれ以上の緩衝剤（INCI名：Buffering Agents）を、通常0.001～5重量%、好ましくは0.005～3重量%、より好ましくは0.01～2重量%、最も好ましくは0.05～1重量%、最も特に好ましくは0.1～0.5重量%、例えば0.2重量%の量で含有し得る。錯化剤やキレート剤（INCI名：Chelating Agents）をも含む緩衝剤が好ましい。特に好ましい緩衝剤はクエン酸またはクエン酸塩であり、より好ましくはクエン酸ナトリウムおよびクエン酸カリウム、例えばクエン酸三ナトリウム $2H_2O$ およびクエン酸三カリウム H_2O である。

10

20

30

40

50

【0149】

生成物

本発明の薬剤は、個々の成分を一緒にまたは別々に攪拌することにより製造し得る。連続的な投入は、該薬剤の製造にとって重要ではない。

【0150】

さらに、本発明の主題は、上記実施態様に記載した本発明の薬剤の1つを製造するための、個々の成分を一緒に混合する方法である。

【0151】

水、界面活性剤、本発明の式(1)のシリルポリアルコキシレートおよび必要に応じて上述した成分を、好ましくは一緒に攪拌する。香料および/または染料を使用する場合、それらは得られた液体に後で加える。その後、pHを上述したように調整する。

10

【実施例】

【0152】

例1：6-アームトリエトキシシリル末端ポリアルコキシレートの製造

80/20のEO/PO比および12000g/molの分子量を有する6-アームの統計的ポリ(エチレンオキシドコ-プロピレンオキシド)に相当するポリエーテルポリオールを出発物質として用いた。それは開始剤としてソルビトールを使用して、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの陰イオン性開環重合により製造された。さらなる反応の前に、ポリエーテルポリオールを、真空下で攪拌しながら80で1時間加熱した。ポリエーテルポリオール(3g、0.25mmol)、トリエチレンジアミン(9mg、0.081mmol)とジブチル錫ジラウレート(9mg、0.041mmol)の無水トルエン(25ml)溶液に、(3-イソシアナトプロピル)トリエトキシシラン(0.6ml、2.30mmol)の無水トルエン(10ml)溶液を滴下した。この溶液を50で一晩攪拌した。真空下でトルエンを除去した後、粗生成物を無水エーテルで繰り返し濯いだ。真空乾燥後、星形プレポリマーのポリマーアームの遊離末端それぞれにトリエトキシシリル基を有している生成物が、無色粘性液として得られた。IR(フィルム、 cm^{-1}): 3349(m, -CO-NH-), 2868(s, -CH₂-, -CH₃), 1719(s, -C=O), 1456(m, -CH₂-, -CH₃), 1107(s, -C-O-C-), 954(m, -Si-O-)。¹H-NMR(ベンゼン-d₆, ppm): 1.13(d, ポリマーアームの-CH₃), 1.21(t, シラン末端基の-CH₃), 3.47(s, ポリマーアームの-CH₂), 3.74(q, シラン末端基の-CH₂)。トリエトキシシリル末端ポリアルコキシレートの分子量は、13500であった。

20

30

【0153】

例2：3-アームのトリエトキシシリル末端ポリアルコキシレートの製造

Voranol CP 1421(Dow Chemicals)を、真空下で攪拌しながら80で1時間乾燥させた。317mg(1.0当量)の(3-イソシアナトプロピル)-トリエトキシシランを、2.04g(0.41mmol)の乾燥させたポリエーテルポリオールにゆっくりと加えた。反応混合物を、不活性ガス下、100で2日間、特徴的なNCO基のIRピークが消失するまで攪拌した。真空乾燥後、ポリエーテルポリオールのポリマーアームの遊離末端それぞれにトリエトキシシリル基を有している生成物が、無色粘性液として得られた。

40

【0154】

例3：3-アームおよび8-アームのトリエトキシシリル末端ポリアルコキシレート混合物の製造

Voranol 4053(Dow Chemicals)を真空下で攪拌しながら80で1時間乾燥させた。20.9mg(0.01%)のジブチル錫ジラウレートおよび30.3g(1.0当量)の(3-イソシアナトプロピル)トリエトキシシランを、209g(16.9mmol)の乾燥させたポリエーテルポリオールにゆっくりと加えた。反応混合物を、不活性ガス下、室温で2日間、特徴的なNCO基のIRピークが消失するまで攪拌した。ポリエーテルポリオールのポリマーアームの遊離末端それぞれにトリエトキ

50

シシリル基を有し、約 20 / 80 比で 3 - アームおよび 8 - アームのポリアルコキシレートの混合物を構成している生成物が、無色粘性液として得られた。

【 0 1 5 5 】

4 . 薬 剤

本発明の薬剤 E 1 ~ 3 ならびに比較用非発明薬剤 V 1 を生成した。

薬 剤 (重量%)	V 1	E 1	E 2	E 3
Na C _{12~14} 脂肪アルコール + 1 . 3 E O 硫酸塩	1 0	1 0	1 0	1 0
s e c . Na C _{13~17} アルカン スルホン酸塩 ¹⁾	1 6	1 6	1 6	1 6
ココアミドプロピルベタイン	5	5	5	5
シリルポリアルコキシレート ²⁾	—	0 . 1	0 . 5	5
エタノール	8	8	8	8
クエン酸 H ₂ O	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1
香料	0 . 4 5	0 . 4 5	0 . 4 5	0 . 4 5
水	1 0 0 に なるまで 加える	1 0 0 に なるまで 加える	1 0 0 に なるまで 加える	1 0 0 に なるまで 加える

10

¹⁾ H o s t a p u r (登録商標) S A S 6 0 (C l a r i a n t)

²⁾ 例 1 のシリルポリアルコキシレート

20

【 0 1 5 6 】

シリルポリアルコキシレートは、初めに溶液の形態 (薬剤 : 5 g のシリルポリアルコキシレート、2 . 5 g の水、2 . 5 g の酢酸、エタノールを 1 0 0 g になるまで加える) で製造した。示される量の該溶液を、それぞれ薬剤 E 1 ~ E 3 の他の成分と混合した。

【 0 1 5 7 】

5 . 濯ぎ試験 (スポンジを使用)

ワイングラス、黒色ガラス皿および黒色陶器皿を被験物質として用いた。試験する薬剤をスポンジ上にのせ (1 ~ 2 g)、その後このスポンジで被験物質を洗浄した。洗浄後、被験物質をぬるま湯で濯いだ。その後、表面が乾くまでの時間を測定し、石灰カスの汚れや沈着を視覚的に測定し、それぞれ基準値との比較で評価した。薬剤 V 1 で洗浄したものを基準値として用いる。下記のスケールを評価に用いた :

30

- + + + 基準より、かなり著しくよい¹⁾
- + + 基準より、著しくよい
- + 基準より、多少よい
- 基準と差異がない

¹⁾ 「よい」は、以下の場合を意味する。

- a) 乾燥時間 : 乾燥時間が短縮
- b) 汚れの形成 : 汚れ度合いが低い

【 0 1 5 8 】

40

結果 :

【表 1】

薬 剤	乾 燥 時 間	汚 れ の 形 成
E 1	+	+
E 2	+++	+++

【 0 1 5 9 】

6 . 洗浄試験 (洗浄液の使用)

6 . 1 乾燥時間

該薬剤に対して、乾燥速度を試験するため、時間とともに洗浄剤溶液により濡れている

50

ガラス皿の重量の減少を追った。洗浄剤溶液（洗浄液）の温度および皿の温度は20℃で、使用する洗浄液は1つのガラス皿あたり少なくとも0.05gであり、洗浄剤の濃度は洗浄剤1リットルあたり0.4gであった。初めに、あらかじめ乾燥重量を測定した平らなガラス皿（内径16.5cm）に、圧縮駆動エアスプレーノズルを使用して、ジェット噴霧に対して皿の角度を90°にしたまま、10秒間、洗浄液を紙のように薄い層で細かく噴霧した。少なくとも0.05gの洗浄液を皿に塗布する約10秒間の噴霧時間は、予備試験で決定した。その後皿をコンピューターにつながった量りの上に置き、0.05gの洗浄液によりまだ濡れている皿の状態から開始して、毎秒コンピューターにより皿の重さを記録した。即ち、乾燥した皿の重量より0.05g重い状態から、皿が完全に乾くまで、即ち、乾燥した皿の重量になるまで記録した。空気の湿度は、量りに直接隣接して置かれた湿度計により決定され、相対湿度は35～45%であった。それぞれの洗浄液に対して、6回の測定を行った。6回の測定の平均値の比較は、以下のような結果となる：本発明の薬剤E3の乾燥速度は、より速い乾燥速度であった。即ち、比較薬剤V1より、より速い乾燥またはより良好な乾燥挙動を有する。

10

【0160】

別の試験においては、試験する洗浄剤を使用中の濃度（2ml溶液/5000ml水、16°dH）になるよう溶解させ、その後黒色皿を約60秒間温かい洗浄液（40℃）に浸し、その後素早く引き上げた。乾燥挙動は、デジタルカメラ/ビデオカメラを使用して時間とともに記録した。平均乾燥時間は約3分であり、本発明の処方E3は、比較薬剤V1よりも、明らかにより速く乾燥する。

20

【0161】

6.2 水はけ（Drainage）速度

薬剤E3およびV1に対して、水はけ速度を試験するため、洗浄剤溶液（洗浄液）で満たした後乾ききるまで放置した、排水口を有するシャンパンフルートの重量の減少を時間とともに追った。

【0162】

シャンパンフルートの充填面は素早く下がるが、速度を試験する洗浄液の水はけは、充填面の低下より上で開始する。充填面が、排水口の高さにまで下がりゼロになった時、その後もっぱら興味深い水はけが生じる。ガラス表面上の洗浄液の層がもはや消失するほど薄くなり、乾燥によって減少し始める時に水はけは終了する。

30

【0163】

このために、気密性プラスチックボックスの中に量りを設置した。接合部を経て、コンピューターにより重量の減少を5分間、毎秒記録した。水はけのみを測定するために、最初の12秒は考慮に入れなかった。シャンパンフルートをポンプにより45°に保った洗浄液で満たした。濃度は洗浄液1リットルあたり洗浄剤0.4gであった。シャンパンフルートの底に位置するチューブ状の排水口は、直径15mmであり、量りから離れたところで洗浄液を流した。温度および空気の湿度は、測定中、湿度計により測定した。それぞれの洗浄液に対して、10回測定を行った。

【0164】

10回の測定の平均は、本発明の薬剤E3が高い水はけ速度を示すことを明らかにした。即ち、比較薬剤V1より、より速いまたはより良い水はけ挙動を示す。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D1/29 C11D1/94 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/096507 A1 (KWANG NHO ET AL) 20 May 2004 (2004-05-20) cited in the application claims; example 9	1-22
A	US 6 255 434 B1 (MCGRAW PHILIP W ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) example 4	1-22
A	EP 0 679 653 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2 November 1995 (1995-11-02) claims	1-22
A	WO 02/22770 A (HENKEL KGAA) 21 March 2002 (2002-03-21) page 3, last paragraph - page 4, line 4; claims	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 März 2008

Date of mailing of the international search report

09/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063203

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004096507	A1	20-05-2004	KR 20040040782 A	13-05-2004
US 6255434	B1	03-07-2001	US 6362140 B1	26-03-2002
			US 6448362 B1	10-09-2002
			US 6420320 B1	16-07-2002
			US 6423661 B1	23-07-2002
			US 6432865 B1	13-08-2002
EP 0679653	A	02-11-1995	DE 4415556 C1	01-06-1995
			US 5475127 A	12-12-1995
WO 0222770	A	21-03-2002	AT 356861 T	15-04-2007
			AU 1220402 A	26-03-2002
			DE 10045289 A1	28-03-2002
			EP 1317522 A1	11-06-2003
			ES 2282305 T3	16-10-2007
			US 2003171247 A1	11-09-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/063203

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D1/29 C11D1/94 C11D3/37		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/096507 A1 (KWANG NHO ET AL) 20. Mai 2004 (2004-05-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 9 -----	1-22
A	US 6 255 434 B1 (MCGRAW PHILIP W ET AL) 3. Juli 2001 (2001-07-03) Beispiel 4 -----	1-22
A	EP 0 679 653 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2. November 1995 (1995-11-02) Ansprüche -----	1-22
A	WO 02/22770 A (HENKEL KGAA) 21. März 2002 (2002-03-21) Seite 3, letzter Absatz - Seite 4, Zeile 4; Ansprüche -----	1-22
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. März 2008		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 09/04/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004096507 A1	20-05-2004	KR 20040040782 A	13-05-2004
US 6255434 B1	03-07-2001	US 6362140 B1	26-03-2002
		US 6448362 B1	10-09-2002
		US 6420320 B1	16-07-2002
		US 6423661 B1	23-07-2002
		US 6432865 B1	13-08-2002
EP 0679653 A	02-11-1995	DE 4415556 C1	01-06-1995
		US 5475127 A	12-12-1995
WO 0222770 A	21-03-2002	AT 356861 T	15-04-2007
		AU 1220402 A	26-03-2002
		DE 10045289 A1	28-03-2002
		EP 1317522 A1	11-06-2003
		ES 2282305 T3	16-10-2007
		US 2003171247 A1	11-09-2003

フロントページの続き

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

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 ハイタオ・ロング

ドイツ連邦共和国デー - 6 4 2 8 7 ダルムシュタット、エアバッハー・シュトラッセ 7 2 番

(72)発明者 マティアス・シュヴァインスベルク

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、モニカシュトラッセ 2 1 番

(72)発明者 ハイイツ - ディーター・ゾルダンスキ

ドイツ連邦共和国デー - 4 5 2 1 9 エッセン、ネッカーシュトラッセ 6 4 番

(72)発明者 マリーナ・グレジウス

ドイツ連邦共和国デー - 6 4 2 9 1 ダルムシュタット、ブルックナーシュトラッセ 9 0 番

F ターム(参考) 4H003 AB14 AB27 AB31 AD04 BA12 DA05 DA17 EB08 EB22 EB37

ED02 ED28 FA28 FA29 FA30