

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4315634号
(P4315634)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 D 3/34 (2006.01)

C 1 1 D 3/34

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2002-56352 (P2002-56352)	(73) 特許権者	597109656
(22) 出願日	平成14年3月1日(2002.3.1)		クラリアント・プロダクテ・(ドイツユ
(65) 公開番号	特開2002-338995 (P2002-338995A)		ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ
(43) 公開日	平成14年11月27日(2002.11.27)		レンクテル・ハフツング
審査請求日	平成17年2月28日(2005.2.28)		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
(31) 優先権主張番号	10110338.7		ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
(32) 優先日	平成13年3月3日(2001.3.3)		ラーセ、50
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100069556
(31) 優先権主張番号	10150724.0		弁理士 江崎 光史
(32) 優先日	平成13年10月13日(2001.10.13)	(74) 代理人	100092244
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一種またはそれ以上の色移り防止性染料固定剤を含むランドリー洗剤及びランドリー処理用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ポリアミン類とシアナミド類及びアミド硫酸を反応させる、
ことによって得られる色移り防止性染料固定剤を含む、ランドリー洗剤。

【請求項 2】

陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び無機または有機系のビルダーを含む、
請求項 1 のランドリー洗剤。

【請求項 3】

色移り防止剤を含む、請求項 1 のランドリー洗剤。

【請求項 4】

陽イオン性界面活性剤を含む、請求項 1 のランドリー洗剤。

【請求項 5】

ソイルリリース性ポリマーを含む、請求項 1 のランドリー洗剤。

【請求項 6】

セルラーゼを含む、請求項 1 のランドリー洗剤。

【請求項 7】

漂白剤を含む、請求項 1 のランドリー洗剤。

【発明の詳細な説明】

本発明は、色移り防止性染料固定剤(dye-transfer-inhibiting dye fixatives)を含むラ
ンドリー洗剤及びランドリー処理用組成物であって、この染料固定剤が、

- a) ポリアミン類をシアナミド類及びアミド硫酸と反応させるか、または
b) シアナミド類をアルデヒド類及びアンモニウム塩類と反応させるか、またはc) アミン類をエピクロロヒドリンと反応させる、
ことによって得られる上記ランドリー洗剤及びランドリー処理用組成物に関する。

【0001】

使用されるアミン類は、第一、第二及び第三アミン類であることができる。またこれらは、脂肪族アミン類、例えばシクロヘキシルアミン等の脂環式アミン類、及び例えばアニリン等の芳香族アミン類であることができる。しかし、使用されるアミン類は、これと同時に脂肪族、脂環式及び芳香族置換基を有することもできる。加えて、例えばピリジン等の複素環式化合物を使用することもできる。ここでポリアミン類という用語は、例えば、ジ

10

【0002】

これの例は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンチレンジアミン、ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びより高級のポリアミン類である。特に好ましいものは、ジエチレントリアミンである。アンモニウム塩は、アンモニアあるいは上記のアミン類及びポリアミン類と種々の無機もしくは有機酸との塩、または第四アンモニウム塩であることができる。

【0003】

シアナミド類は、シアナミドまたはジシアノジアミドであることができる。該色移り防止性染料固定剤の合成に使用できるアルデヒド類の例は、例えばホルムアルデヒド、アセト

20

【0004】

該染料固定剤は、繊維染料のブリードを低減させることによってその洗濯堅牢性を高めるために、本発明ランドリー洗剤に加えられる。

【0005】

これと同時に該染料固定剤は、染色された繊維製品の洗濯堅牢性が非常に低い場合には、洗浄液中のブリードした染料の残量を結合することで、一緒に洗濯されている白物布または別の色の布にそれが付着するのを防ぐことによって色移り防止作用をも有する。

30

【0006】

上記の色移り防止性染料固定剤を使用することができるランドリー洗剤調合物は、粉末、顆粒、ペースト、ゲル様または液体のものである。これの例は、重質洗剤、軽質洗剤、色物用洗剤(dye detergents)、ウール用洗剤、カーテン(drape)用洗剤、モジュラー洗剤、タブレット洗剤、固形石鹸(bar soap)、水溶性のフィルムに包装した洗剤調合物、及びしみ抜き剤(stain-removal salts)である。

【0007】

ランドリー処理用組成物は、例えば、ランドリースターチ及び糊料(stiffening agents)、並びにアイロン助剤である。

40

【0008】

加えて、上記色移り防止性染料固定剤は、洗濯物の清浄に寄与するのではなく、洗濯物のケア及び状態調整にのみ寄与しそして実際の洗浄作業の前または後に使用することができるランドリー前処理用組成物及びランドリー後処理用組成物にも使用できる。

【0009】

本発明のランドリー洗剤は、上記の色移り防止性染料固定剤を少なくとも0.1重量%、好ましくは0.1 ~ 10重量%、特に好ましくは0.5 ~ 5重量%の割合で含む。

【0010】

ランドリー前処理及び/または後処理用組成物として使用される調合物は、該染料固定剤を1 ~ 99重量%の割合で含み得る。

50

【 0 0 1 1 】

意図される用途に依存して、これらの調合物の組成は、洗浄する繊維製品の種類に適合される。

【 0 0 1 2 】

これらは、従来技術で慣用のランドリー洗剤組成物及び清浄剤組成物用の構成成分を含む。このようなランドリー洗剤組成物及び清浄剤組成物用構成成分の典型的な例を以下に挙げる。

【 0 0 1 3 】

完成品のランドリー洗剤調合物中での界面活性剤の全濃度は、1～99重量%、好ましくは5～80重量%であることができる。使用される界面活性剤は、陰イオン性、非イオン性、両性(amphoteric)及び陽イオン性であることができる。また、これらの界面活性剤の混合物を使用することもできる。好ましいランドリー洗剤調合物は、陰イオン性及び/または非イオン性界面活性剤、またはこれらと他の界面活性剤との混合物を含む。

10

【 0 0 1 4 】

適当な陰イオン性界面活性剤は、硫酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩及びこれらの混合物である。この際、好適なカチオンは、アルカリ金属、例えばナトリウムまたはカリウム、あるいはアルカリ土類金属、例えばカルシウムまたはマグネシウム、並びにアンモニウム、置換されたアンモニウム化合物、例えばモノ-、ジ- またはトリエタノールアンモニウムカチオン、及びこれらの混合物である。次ぎのタイプの陰イオン性界面活性剤が特に好ましい。すなわち、以下に述べるようなアルキルエステルスルホネート、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、アルカンスルホネート及び石鹸である。

20

【 0 0 1 5 】

アルキルエステルスルホネートは、中でも、“The Journal of the American Oil Chemists Society” 52 (1975), pp. 323-329に記載されるような、ガス状SO₃でスルホン化されたC₈-C₂₀-カルボン酸(すなわち脂肪酸)の線状エステルである。適当な原料は、天然の脂肪、例えば獣脂、ヤシ油及びパーム油であるが、合成のものでもよい。

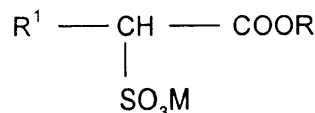
【 0 0 1 6 】

特にランドリー洗剤の用途に好ましいアルキルエステルスルホネートは、以下の式

【 0 0 1 7 】

30

【 化 1 】



【 0 0 1 8 】

[式中、R¹はC₈-C₂₀-炭化水素残基、好ましくはアルキルであり、そしてRはC₁-C₆-炭化水素残基、好ましくはアルキルである]

40

で表される化合物である。Mは、アルキルエステルスルホネートと水溶性の塩を形成するカチオンである。適当なカチオンは、ナトリウム、カリウム、リチウムまたはアンモニウムカチオン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンである。好ましくは、R¹はC₁₀-C₁₆-アルキルであり、そしてRはメチル、エチルまたはイソプロピルである。特に好ましいものは、R¹がC₁₀-C₁₆-アルキルであるメチルエステルスルホネートである。

【 0 0 1 9 】

ここでアルキルスルフェートは、式ROSO₃Mで表される水溶性塩または酸であり、式中、RはC₁₀-C₂₄-炭化水素残基、好ましくはC₁₀-C₂₀-アルキル成分を有するアルキルまたはヒドロキシアルキル基、特に好ましくはC₁₂-C₁₈-アルキルまたはヒドロキシアルキル基である

50

。Mは、水素またはカチオン、例えばアルカリ金属カチオン（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム）またはアンモニウムもしくは置換されたアンモニウム、例えばメチル-、ジメチル- 及びトリメチルアンモニウムカチオン並びに第四アンモニウムカチオン、例えばテトラメチルアンモニウム及びジメチルピペリジニウムカチオン、並びにエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンもしくはこれらの混合物などのアルキルアミン類から誘導される第四アンモニウムカチオンである。炭素原子数が12～16のアルキル鎖は、洗浄温度が低い場合（例えば約50 以下）に好ましく、そして炭素原子数が16～18のアルキル鎖は、洗浄温度が高い場合（例えば約50 以上）に好ましい。

【0020】

アルキルエーテルスルフェートは、式 $RO(A)_mSO_3M$ で表される水溶性塩または酸であり、式中、R は、置換されていない C_{10} - C_{24} -アルキルまたはヒドロキシアルキル基、好ましくは C_{12} - C_{20} -アルキルまたはヒドロキシアルキル基、特に好ましくは C_{12} - C_{18} -アルキルまたはヒドロキシアルキル基である。A は、エトキシまたはプロポキシ単位であり、mは0より大きい数、好ましくは約0.5 ～約6の数、特に好ましくは約0.5 ～約3の数であり、そしてMは、水素原子またはカチオン、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウムまたは置換されたアンモニウムカチオンである。置換されたアンモニウムカチオンの具体的な例は、メチル-、ジメチル-、トリメチルアンモニウム及び第四アンモニウムカチオン、例えばテトラメチルアンモニウム及びジメチルピペリジニウムカチオン、並びにエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンまたはこれらの混合物などのアルキルアミン類から誘導される第四アンモニウムカチオンである。挙げ得る例は、EOの含有量が1モル当たり1、2、2.5、3または4モルで、Mがナトリウムまたはカリウムである C_{12} - C_{18} -脂肪アルコールエーテルスルフェートである。

【0021】

第二アルカンスルホネートにおいては、そのアルキル基は、飽和もしくは不飽和で分枝状もしくは線状のものであることができ、また更に場合によってはヒドロキシル基で置換されていてもよい。スルホ基は、炭素鎖上でいかなる所望の位置にでも存在することができるが、但しこの際、炭素鎖の最初と最後にある第一メチル基はスルホネート基を持たない。好ましい第二アルカンスルホネートは、約9～25個の炭素原子、好ましくは約10～約20個の炭素原子、特に好ましくは約13～17個の炭素原子を有する線状アルキル鎖を含む。カチオンは、例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノ-、ジ- またはトリエタノールアンモニウム、カルシウムまたはマグネシウム、及びこれらの混合である。ナトリウムがカチオンとして好ましい。

【0022】

第二アルカンスルホネートの他、本発明のランドリー洗剤には第一アルカンスルホネートを使用することもできる。

【0023】

好ましいアルキル鎖及びカチオンは、第二アルカンスルホネートについて挙げたものと同様である。

【0024】

界面活性剤として有効な対応するスルホネートを与える第一アルカンスルホン酸の製造方法は、例えば、ヨーロッパ特許出願公開第854 136 号(A1)に記載されている。

【0025】

更に別の適当な陰イオン性界面活性剤は、アルケニル- 及びアルキルベンゼンスルホネートである。そのアルケニルまたはアルキル基は分枝状または線状であることができ、そして場合によってはヒドロキシル基によって置換されていてもよい。好ましいアルキルベンゼンスルホネートは、約9～25個の炭素原子、好ましくは約10～約13個の炭素原子を有する線状アルキル鎖を含み、そしてそのカチオンは、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノ-、ジ- またはトリエタノールアンモニウム、カルシウムまたはマグネシウム、及びこれらの混合である。穏和な界面活性剤系には、マグネシウムがカチオンとして好ましく、一方、標準的な洗剤の用途にはナトリウムが好ましい。これと同じことが、アルケニ

ルベンゼンスルホネートの場合にも当てはまる。

【 0 0 2 6 】

陰イオン性界面活性剤という用語には、 C_8 - C_{24} -、好ましくは C_{14} - C_{16} - オレフィンを三酸化硫黄でスルホン化し、次いで中和することによって得られるオレフィンスルホネートも包含される。この製造方法の結果、これらのオレフィンスルホネートは、比較的少量のヒドロキシアルカンスルホネート及びアルカンジスルホネートを含み得る。 - オレフィンスルホネートの具体的な混合物は米国特許第3,332,880 号に記載されている。

【 0 0 2 7 】

更に別の好ましい陰イオン性界面活性剤は、カルボン酸塩、例えば脂肪酸石鹸及びこれと類似の界面活性剤である。石鹸は飽和もしくは不飽和のものであることができ、そして様々な置換基、例えばヒドロキシル基または - スルホネート基を含むことができる。好ましいものは、疎水性部分として約 6 ~ 約30個、好ましくは約10 ~ 約18個の炭素原子を有する線状の飽和または不飽和炭化水素基である。

【 0 0 2 8 】

また、アシルアミノカルボン酸の塩； アルカリ性媒体中で脂肪酸塩化物をサルコシン酸ナトリウムと反応させることによって生成されるアシルサルコシネート； 脂肪酸塩化物をオリゴペプチドと反応させることによって得られる脂肪酸- タンパク質縮合生成物； アルキルスルファミドカルボン酸の塩； アルキル- 及びアルキルアリアルエーテルカルボン酸の塩； 例えば英国特許出願公開第1,082,179 号に記載されるような、アルカリ土類金属クエン酸塩の熱分解生成物をスルホン化することによって製造されるスルホン化されたポリカルボン酸； アルキル- 及びアルケニルグリセロールスルフェート、例えばオレイルグリセロールスルフェート、アルキルフェノールエーテルスルフェート、アルキルホスフェート、アルキルエーテルホスフェート、イセチオネート類、例えばアシルイセチオネート類、N-アシルタウリド類、アルキルスクシネート、スルホスクシネート類、スルホスクシネート類のモノエステル（特に、飽和及び不飽和 C_{12} - C_{18} -モノエステル）及びスルホスクシネート類のジエステル（特に、飽和及び不飽和 C_{12} - C_{18} -ジエステル）、アシルサルコシネート類、アルキルポリサッカライドのスルフェート、例えばアルキルポリグリコシドのスルフェート、分枝状第一アルキルスルフェート及びアルキルポリエトキシカルボキシレート、例えば式 $RO(CH_2CH_2)_k CH_2COO^- M^+$ （式中、R は C_8 - C_{22} - アルキルであり、k は 0 ~ 10の数であり、そしてMはカチオンである）で表されるものも好適な陰イオン性界面活性剤である。

【 0 0 2 9 】

更に別の例は、“Surface Active Agents and Detergents” (Vol.I 及びII、Schwartz, Perry 及びBerch)に記載されている。

【 0 0 3 0 】

適当な非イオン性界面活性剤の例は以下の化合物である。

・ 脂肪族アルコールとエチレンオキシド約 1 ~ 約25モルとの縮合生成物

脂肪族アルコールのアルキル鎖は、線状または分枝状で、第一または第二の性状であることができ、そして一般的に約 8 ~ 約22個の炭素原子を含む。特に好ましいものは、 C_{10} - C_{20} -アルコールと、アルコール 1 モル当たり約 2 モル ~ 約18モルのエチレンオキシドとの縮合生成物である。そのアルキル鎖は、飽和または不飽和であることができる。このアルコールエトキシレートは、エチレンオキシドの狭い同族体分布[狭範エトキシレート(narrow range ethoxylates)] またはエチレンオキシドの広い同族体分布[広範エトキシレート(broad range ethoxylates)]を有することができる。商業的に入手可能なこれらの種の非イオン性界面活性剤の例は、Tergitol(テルギトール)^(R) 15-S-9 (線状第二 C_{11} - C_{15} -アルコールとエチレンオキシド 9 モルとの縮合生成物)、Tergitol^(R) 24-L-NMW (分子量分布が狭い場合の線状第一 C_{12} - C_{14} -アルコールとエチレンオキシド 6 モルとの縮合生成物)である。この部類の製品には、クラリアントGmbHのGenapol (ゲナポール)^(R) グレード品も包含される。

・ プロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合によって生成される疎水性基本部

とエチレンオキシドとの縮合生成物

これらの化合物の疎水性部分は、好ましくは、約1500～約1800の分子量を有する。この疎水性部分へのエチレンオキシドの付加は水溶性の向上を導く。この化合物は、その全重量に対しポリオキシエチレンの含有量が約50%までは液状であり、これは、約40モルまでのエチレンオキシドと縮合することに相当する。この部類の化合物の商業的に入手が可能なものの例は、BASF社のPluronic (プルロニック)^(R) グレード品及びクラリアントGmbHの^(R) Genapol (ゲナポール)PF グレード品である。

・プロピレンオキシドとエチレンジアミンとの反応生成物とエチレンオキシドとの縮合生成物

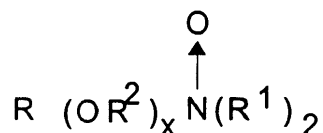
これらの化合物の疎水性部分は、エチレンジアミンと過剰のプロピレンオキシドとの反応生成物から構成され、そして一般的に約2500～3000の分子量を有する。この疎水性部分に対し、ポリオキシエチレンの重量の約40～約80重量%の含有量及び約5000～11000の分子量までエチレンオキシドが付加される。この部類の化合物の商業的に入手が可能なものの例は、BASF社の^(R) Tetronic (テトロニック) グレード品及びクラリアントGmbHの^(R) Genapol PNグレード品である。

半極性非イオン性界面活性剤

このカテゴリーの非イオン性化合物には、それぞれ炭素原子数が約10～約18個のアルキル基を有する、水溶性アミノオキシド類、水溶性ホスフィンオキシド類及び水溶性スルホキシド類が包含される。以下の式で表されるアミノオキシド類も半極性非イオン性界面活性剤である。

【0031】

【化2】



【0032】

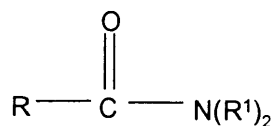
式中、R は、約8～約22個の炭素原子の鎖長を有するアルキル、ヒドロキシアルキルまたはアルキルフェノール基であり、R²は、約2～3個の炭素原子を有するアルキレンもしくはヒドロキシルアルキレン基またはこれらの混合であり、各々の基R¹は、約1～約3個の炭素原子を有するアルキルまたはヒドロキシアルキル基であるか、あるいは約1～約3個のエチレンオキシド単位を有するポリエチレンオキシド基であり、そしてxは0～約10の数である。各基R¹は、酸素または窒素原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。この種のアミノオキシド類は、特に、C₁₀-C₁₈-アルキルジメチルアミノオキシド及びC₈-C₁₂-アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミノオキシドである。

脂肪酸アミド

脂肪酸アミドは以下の式を有する。

【0033】

【化3】



【0034】

式中、R は、約7～約21個、好ましくは約9～約17個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてそれぞれの基R¹は、水素、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-ヒドロキシアルキルまたは

10

20

30

40

50

$(C_2H_4O)_x H$ であり、ここで x は約 1 ~ 約 3 である。好ましいものは、 C_8-C_{20} - アミド、 C_8-C_{20} - モノエタノールアミド、 C_8-C_{20} - ジエタノールアミド及び C_8-C_{20} - イソプロパノールアミドである。

【 0 0 3 5 】

更に別の好適な非イオン性界面活性剤は、アルキル及びアルケニルオリゴグリコシド、及び脂肪アルキル基中に 8 ~ 20個、好ましくは 12 ~ 18個の炭素原子を有する脂肪酸ポリグリコールエステルもしくは脂肪アミンポリグリコールエステル、アルコキシ化されたトリグリカミド、混合エーテルもしくは混合ホルマール、アルキルオリゴグリコシド、アルケニルオリゴグリコシド、脂肪酸N-アルキルグルカミド、ホスフィンオキシド類、ジアルキルスルホキシド及びタンパク質加水分解物である。

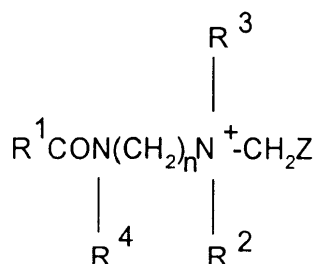
アルキルフェノールのポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンオキシド縮合物
これらの化合物には、線状または分枝状のいずれかであることができる C_6-C_{20} - アルキル基を有するアルキルフェノールとアルケンオキシドとの縮合生成物が包含される。好ましいものは、アルキルフェノール 1 モル当たり約 5 ~ 25モルのアルケンオキシドを有する化合物である。商業的に入手可能なこの種の界面活性剤は、例えば、Igepal (アイゲパル) ^(R) CO-630、Triton (トリトン) ^(R) X-45、X-114、X-100 及びX-102、及びクラリアントGmbHの ^(R) Arkopal (アルコパル)-N グレード品である。これらの界面活性剤は、アルキルフェノールアルコキシレート、例えばアルキルフェノールエトキシレートと称される。

【 0 0 3 6 】

両性(amphoteric)または両性イオン性(zwitterionic)界面活性剤の典型例は、以下の式で表されるアルキルベタイン類、アルキルアミドベタイン類、アミノプロピオネート類、アミノグリシネート類または両性イミダゾリニウム化合物である。

【 0 0 3 7 】

【化 4】



【 0 0 3 8 】

式中、 R^1 は、 C_8-C_{22} - アルキルまたは- アルケニルであり、 R^2 は水素または CH_2CO_2M であり、 R^3 は、 CH_2CH_2OH または $CH_2CH_2OCH_2CH_2CO_2M$ であり、 R^4 は水素、 CH_2CH_2OH または CH_2CH_2COOM であり、 Z は、 CO_2M または CH_2CO_2M であり、 n は 2 または 3、好ましくは 2 であり、 M は、水素またはカチオン、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。

【 0 0 3 9 】

この式の好ましい両性界面活性剤は、モノカルボキシレート及びジカルボキシレートである。これの例は、ココアンフォ(cocoampho) カルボキシプロピオネート、ココアミドカルボキシプロピオン酸、ココアンフォカルボキシグリシネート(ココアンフォジアセレートとも称される)及びココアンフォアセレートである。

【 0 0 4 0 】

更に別の好ましい両性界面活性剤は、線状かまたは分枝状であることができる約 8 ~ 約 22 個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは 8 ~ 18個の炭素原子、特に好ましくは約 12 ~ 約 18個の炭素原子を有するアルキル基を持つアルキルジメチルベタイン及びアルキルジポリエトキシベタインである。これらの化合物は、例えば、^(R) Genagen (ゲナーゲン) LA

B の商品名でクラリアントGmbHから販売されている。

【0041】

適当な陽イオン性界面活性剤は、 $R^1N(CH_3)_3 + X^-$ 、 $R^1R^2N(CH_3)_2 + X^-$ 、 $R^1R^2R^3N(CH_3) + X^-$ または $R^1R^2R^3R^4N + X^-$ のタイプの置換されたもしくは置換されていない直鎖状または分枝状第四アンモニウム塩である。基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、互いに独立して、8～24個の炭素原子、特に10～18個の炭素原子の鎖長を有する置換されていないアルキル基、約1～約4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル、フェニル、 C_2-C_{18} -アルケニル、 C_7-C_{24} -アラルキル、 $(C_2H_4O)_xH$ (x は約1～約3である)、一つまたはそれ以上のエステル基を含むアルキル基、または環状第四アンモニウム塩であることができる。 X は、適当なアニオンである。

10

【0042】

本発明において存在し得る更に別のランドリー洗剤構成成分には、水の硬度を低下させるための無機及び/または有機系ビルダーが包含される。

【0043】

これらのビルダーは、該ランドリー洗剤組成物及び清浄剤組成物中に約5重量%～約80重量%の割合で存在することができる。無機ビルダーには、例えば、以下のもののアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルカノールアンモニウム塩、すなわちポリリン酸塩、例えばトリポリリン酸塩、ピロリン酸塩及びガラス様ポリマー性メタリン酸塩、ホスホン酸塩、ケイ酸塩、重炭酸塩及びセスキ炭酸塩を含む炭酸塩、硫酸塩及びアルモケイ酸塩が包含される。

20

【0044】

ケイ酸塩ビルダーの例は、アルカリ金属ケイ酸塩、特に1.6:1～3.2:1の $SiO_2:Na_2O$ 比を有するもの、及びフィロケイ酸塩、例えば、クラリアントGmbHからSKS^(R)の商品名で入手することができる米国特許第4,664,839号に記載されるようなフィロケイ酸ナトリウムである。SKS-6^(R)が特に好ましいフィロケイ酸塩ビルダーである。

【0045】

アルモケイ酸塩ビルダーは、本発明にとって特に好ましい。これらは、特に、式 $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y] \cdot xH_2O$ (式中、 z 及び y は、少なくとも6の整数であり、 y に対する z の比率は1.0～約0.5であり、そして x は約15～約264の整数である)を有するゼオライトである。

30

【0046】

アルモケイ酸塩に基づく好適なイオン交換体は商業的に入手が可能である。これらのアルモケイ酸塩は結晶性のまたは非結晶性の構造を持つことができ、そして天然に存在し得るかまたは合成して製造することもできる。アルモケイ酸塩に基づくイオン交換体の製造方法は、米国特許第3,985,669号及び米国特許第4,605,509号に記載されている。合成の結晶性アルモケイ酸塩に基づく好ましいイオン交換体は、ゼオライトA、ゼオライトP(B)(ヨーロッパ特許出願公開第0 384 070号に記載のものも含む)及びゼオライトXの名称で入手できる。好ましいものは、0.1～10 μm の粒径を有するアルモケイ酸塩である。

【0047】

適当な有機系ビルダーには、ポリカルボキシル化合物、例えばエーテルポリカルボキシレート及びオキシジスキネート、例えば米国特許第3,128,287号及び米国特許第3,635,830号に記載のこれらのものが包含される。米国特許第4,663,071号から公知の“TMS/TDS”ビルダーも考慮される。

40

【0048】

他の好適なビルダーには、エーテルヒドロキシポリカルボキシレート、無水マレイン酸とエチレンもしくはビニルメチルエーテルとのコポリマー、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸及びカルボキシメチルオキシコハク酸、ポリ酢酸のアルカリ金属-、アンモニウム-及び置換されたアンモニウム塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸及びニトリロトリ酢酸のこのような塩、及びポリカルボン酸、例えばメリト酸、コハク酸、オキシジコハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸、カルボキシメ

50

チルオキシコハク酸、及びこれらの可溶性の塩が包含される。また、アクリル酸及びマレイン酸に基づくポリカルボキシレート、例えばBASF社のSokalan（ソカラン）CPグレード品も重要な有機ビルダーである。

【0049】

シトレート、例えばクエン酸及びその可溶性塩、特にナトリウム塩に基づくビルダーが好ましいポリカルボン酸系ビルダーであり、これは、特にゼオライト及び/またはフィロケイ酸塩と一緒に、顆粒状の調合物で使用することもできる。

【0050】

他の適当なビルダーは、米国特許第4,566,984号に記載の3,3-ジカルボキシ-4-オキサ-1,6-ヘキサンジオエート及びこれと類似の化合物である。

10

【0051】

リンに基づくビルダーが使用できる場合及び特に手洗い用の固形石鹼を配合するべき場合は、様々なアルカリ金属リン酸塩、例えばトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム及びオルトリン酸ナトリウムを使用することができる。ホスホン酸塩系ビルダー、例えばエタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸塩及び例えば米国特許第3,159,581号、米国特許第3,213,030号、米国特許第3,422,021号、米国特許第3,400,148号及び米国特許第3,422,137号に開示されるような他の公知のホスホン酸塩も同様に使用することができる。

【0052】

本発明のランドリー洗剤組成物及びランドリー処理用組成物は、清浄作用を高めるか、洗浄する繊維材料の処理またはケアに寄与するかまたは洗剤組成物の性能特性を変化させる慣用の助剤または他の材料を含むことができる。

20

【0053】

適当な助剤には、米国特許第3,936,537号に記載の物質、例えば、酵素、特にプロテアーゼ類、リパーゼ類、セルラーゼ類及びアミラーゼ類、マンナーゼ類(mannanases)、酵素安定化剤、発泡促進剤、抑泡剤、変色防止剤(antitarnish)及び/または腐食防止剤、懸濁剤、染料、フィラー、蛍光増白剤、消毒剤、アルカリ剤、ヒドロトロップ化合物、酸化防止剤、香料、溶剤、可溶化剤、再付着防止剤、分散剤、加工助剤(processing auxiliaries)、柔軟剤、帯電防止性助剤及びソイルリリース性ポリマー、例えばクラリアント社のTexCare（テックスケア）グレード品、ローディア社のRepel-O-Tex（レップル-オー-テックス）グレード品またはBASF社のSokalan（ソカラン）SR-100が包含される。

30

【0054】

色移り防止性染料固定剤を含む本発明のランドリー洗剤組成物及び清浄剤組成物は、追加的に、商業的に入手が可能な公知の色移り防止剤を含んでいてもよい。

【0055】

これらの色移り防止剤の例は、ポリアミンN-オキシド、例えばポリ-(4-ビニルピリジンN-オキシド)、例えばISP社のChromabond（クロマボンド）S-400、ポリビニルピロリドン、例えばBASF社のSokalan（ソカラン）HP50、及びN-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾール及び場合によっては他のモノマーとのコポリマーである。

【0056】

従来商業的に入手が可能な色移り防止剤の重大な欠点は、これらが、繊維製品から離れた洗浄液中に存在する染料を結合するだけでなく、繊維製品から染料を除去し、洗浄された色物布の色あせを助長してしまう恐れがあることである。本発明による色移り防止性染料固定剤を組み合わせる使用することにより、公知の色移り防止剤の色移り防止効果を高めることができる他、これらの材料により引き起こされる色物布の色あせに対抗することも可能となる。

40

【0057】

本発明の洗剤組成物は、場合によっては、一種またはそれ以上の慣用の漂白剤、並びに漂白活性化剤、漂白触媒及び適当な安定化剤を含むことができる。一般的に、使用される漂白剤が、清浄剤組成物の構成成分と相容性であることを確実にしなければならない。慣用の

50

試験方法、例えば使用できる状態に調合された清浄剤組成物の漂白活性度を貯蔵時間に対して測定する方法などをこの目的に使用することができる。

【 0 0 5 8 】

パーオキシ酸は、遊離のパーオキシ酸か、あるいは無機過酸塩、例えば過ホウ酸ナトリウムまたは過炭酸ナトリウムと有機パーオキシ酸前駆体との組み合わせのいずれかであることができる。パーオキシ酸前駆体は、過酸塩とこれとの組み合わせ物が水中に溶解された際にパーオキシ酸に転化する。有機パーオキシ酸前駆体は、従来技術においてしばしば漂白活性化剤と称される。適当な有機パーオキシ酸の例は、米国特許第4,374,035号、米国特許第4,681,592号、米国特許第4,634,551号、米国特許第4,686,063号、米国特許第4,606,838号及び米国特許第4,671,891号に開示されている。

10

【 0 0 5 9 】

過ホウ酸塩漂白剤及び活性化剤を含み、洗濯物の漂白に適した組成物の例は、米国特許第4,412,934号、米国特許第4,536,314号、米国特許第4,681,695号及び米国特許第4,539,130号に記載されている。

【 0 0 6 0 】

本発明で使用するのに好ましいパーオキシ酸の例には、パーオキシドデカン二酸(DPDA)、パーオキシコハク酸のノニルアミド(NAPSA)、パーオキシアジピン酸のノニルアミド(NAPAA)及びデシルジパーオキシコハク酸(DDPSA)が含まれる。

【 0 0 6 1 】

本発明のランドリー洗剤組成物及びランドリー処理用組成物では、特に好ましくは、過酸塩、例えば過ホウ酸塩または過炭酸塩と漂白活性化剤のテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)とに基づく漂白系が使用される。

20

【 0 0 6 2 】

有色の汚れを酸化により破壊することを目的とする上記の漂白剤の多くが、明るい色に着色された繊維製品の繊維染料にも損傷を与えることは公知である。本発明の色移り防止性染料固定剤の使用は、繊維染料に対するこれらの漂白剤の有害な影響を低減することができる。

【 0 0 6 3 】

該繊維固定剤は、商業的に入手が可能な家庭用繊維柔軟剤にも使用することができる。これらは、本質的に、柔軟性成分、柔軟剤、乳化剤、香料、染料及び電解質からなり、そして7未満の酸性pH、好ましくは3～5のpHに調節される。

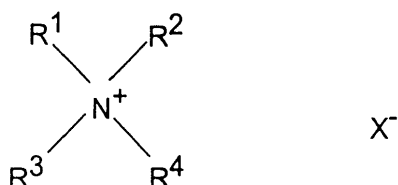
30

【 0 0 6 4 】

使用される柔軟性成分は、以下の種の第四アンモニウム塩である。

【 0 0 6 5 】

【化5】



40

【 0 0 6 6 】

式中、

R¹は、C₈-C₂₄ n- またはiso-アルキル、好ましくはC₁₀-C₁₈ n-アルキルであり、

R²は、C₁-C₄-アルキル、好ましくはメチルであり、

R³は、R¹またはR²であり、

50

R^4 は、 R^2 あるいはヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピルまたはこれらのオリゴマーであり、

X^- は、臭化物イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、メト硫酸塩イオン、酢酸塩イオン、プロピオン酸塩イオン、乳酸塩イオンである。

【0067】

これの例は、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジ獣脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ獣脂アルキルメチルヒドロキシプロピルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド並びに対応するベンジル誘導体、例えばドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドである。環状第四アンモニウム塩、例えばアルキルモルホリン誘導体も同様に使用できる。

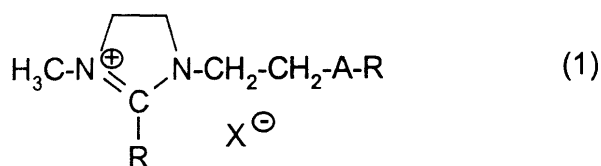
10

【0068】

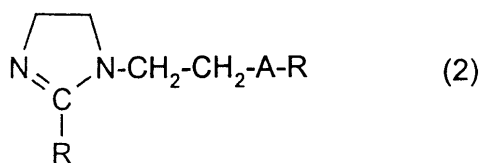
更に、上記の第四アンモニウム化合物の他、以下のイミダゾリニウム化合物(1)及びイミダゾリン誘導体(2)の使用も可能である。

【0069】

【化6】



20



【0070】

式中、

30

R は、 C_8-C_{24} n - または iso -アルキル、好ましくは $C_{10}-C_{18}$ n -アルキルであり、 X は、臭化物イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、メト硫酸塩イオンであり、

A は、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ である。

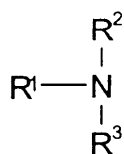
【0071】

特に好ましい部類の化合物はエステルクワット(quat)である。これらは、次いで慣用のアルキル化剤またはヒドロキシアルキル化剤で四級化される、アルカノールアミンと脂肪酸との反応生成物である。好ましいアルカノールアミンは、以下の式に相当する化合物である。

【0072】

【化7】

40



【0073】

式中、

R^1 は、 C_1-C_3 ヒドロキシアルキル、好ましくはヒドロキシエチルであり、そして R^2 、 R^3 は

50

【 0 0 7 4 】

【 0 0 7 5 】

【 0 0 7 6 】

10

【 0 0 7 7 】

【化 8】



【 0 0 7 8 】

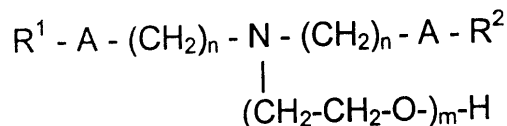
【 0 0 7 9 】

50

は、以下の構造を有する。

【 0 0 8 0 】

【 化 9 】



式中、

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 C_8-C_{24} n- または iso-アルキル、好ましくは $C_{10}-C_{18}$ n-アルキルであり、

A は、 $-CO-NH-$ または $-NH-CO-$ であり、

n は、1 ~ 3、好ましくは 2 であり、

m は、1 ~ 5、好ましくは 2 ~ 4 である。

【 0 0 8 1 】

第三アミノ基を四級化することによって、基 R^3 及び対イオン X を追加的に導入することができ、この際、基 R^3 は C_1-C_4 -アルキル、好ましくはメチルであることができ、そして対イオン X は、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンまたは硫酸メチルイオンであることができる。アミドアミノオキシエチレート類またはこれの四級化第二生成物は、^(R) Varisoft (ヴァリソフト) 510、^(R) Varisoft 512、^(R) Rewopal (レウォパル) V3340 及び ^(R) Rewoquat (リウォクアット) W 222 LM の商品名で供給されている。

【 0 0 8 2 】

繊維柔軟剤調合物における該染料固定剤の好ましい使用濃度は、洗剤調合物の場合について述べた濃度と同様である。

【 0 0 8 3 】

【実施例】

本発明のランドリー洗剤中に使用される色移り防止性染料固定剤の例は以下のものである。

例 1 : ジエチレントリアミンとジシアノジアミド及びアミド硫酸との反応生成物

例 2 : ジシアノジアミドと、ホルムアルデヒド及び塩化アンモニウムとの反応生成物

例 3 : ジメチルアミノプロピルアミンとエピクロロヒドロンとの反応生成物

これらの色移り防止性染料固定剤を、標準洗剤と組み合わせることによって、それらの色保持効果について様々な色物繊維布で調べた。これと同時に色移り防止効果についての試験も行った。

【 0 0 8 4 】

この試験のために、漂白剤を加えてないかまたは漂白剤を加えた、リン酸塩不含のもしくはリン酸塩を含む試験洗剤粉 6 g/L を含む洗浄液に、それぞれの場合において染料固定剤 300ppm を加えた。なお漂白剤を加えてない場合の組成については表 1 及び 3 を、漂白剤を加えた場合の組成については表 2 及び 4 を参照されたい。次いで、色物の綿布を、白色の綿布と一緒に洗浄した。液状洗剤を用いた洗浄実験も行った。

【 0 0 8 5 】

上記の被洗布を透明な水で濯ぎ次いで乾燥し、そして dL、da、db 値を測定した。これらの値は、色差デルタ E を与える。比較のために、これらの被洗布を、該染料固定剤を加えないで同じ試験洗剤で洗浄した。洗浄条件は表 3 に示す。合計で 5 サイクルの洗浄を行った。

【 0 0 8 6 】

最初の洗浄後で白色布に得られた値は、色移り防止効果を定量化するのに利用される。色物布で測定された値は、達成された色保持力を定量化する。染料固定剤の色保持効果を比較するために、五種の異なる色物布に得られた平均 dE 値を計算した。

【 0 0 8 7 】

【表 1】

表 1 : リン酸塩不含の標準試験洗剤粉 IEC-A

線状アルキルベンゼンスルホネート ($C_{平均}=11.5$)	11.0%	10
C_{12-18} -アルコール* E0 ₇	5.90%	
石鹼 (65% C_{12-18} , 35% C_{20-22})	4.10%	
ゼオライト A	36.80%	
炭酸ナトリウム	13.40%	
アクリル酸-マレイン酸コポリマーの Na 塩 (Sokalan CP5®)	5.90%	
ケイ酸ナトリウム ($SiO_2 : NaO_2 = 3.32 : 1$)	3.80%	
カルボキシメチルセルロース	1.50%	
ホスホン酸塩 [Dequest (デクエスト) 2066®]	3.50%	
スチルベン増白剤	0.30%	
抑泡剤 (ダウコーニング DC2-4248S®)	5.00%	
硫酸ナトリウム	8.40%	
プロテアーゼ [Savinase (サビナーゼ) 8.0®]	0.40%	

20

【 0 0 8 8 】

【表 2】

表 2 : リン酸塩不含の標準試験洗剤粉 IEC-A 漂白剤含

線状アルキルベンゼンスルホネート ($C_{平均}=11.5$)	8.80%	30
C_{12-18} -アルコール* E0 ₇	4.72%	
石鹼 (65% C_{12-18} , 35% C_{20-22})	3.28%	
ゼオライト A	29.44%	
炭酸ナトリウム	10.72%	
アクリル酸-マレイン酸コポリマーの Na 塩 (Sokalan CP5®)	4.72%	
ケイ酸ナトリウム ($SiO_2 : NaO_2 = 3.32 : 1$)	3.04%	
カルボキシメチルセルロース	1.20%	
ホスホン酸塩 [Dequest (デクエスト) 2066®]	2.80%	
スチルベン増白剤	0.24%	
抑泡剤 (ダウコーニング DC2-4248S®)	4.00%	
硫酸ナトリウム	6.72%	
プロテアーゼ [Savinase (サビナーゼ) 8.0®]	0.32%	
TAED [Peractive (パーアクティブ) P®]	5.00%	
過炭酸ナトリウム	15.00%	40

【 0 0 8 9 】

【表 3】

表 3 : リン酸塩含有の標準試験洗剤粉 IEC-B

線状アルキルベンゼンスルホネート ($C_{平均}=11.5$)	8.00%	
C_{12-18} -アルコール* EO_{14}	2.90%	
石鹼 (13-25% C_{12-16} , 74-87% C_{18-22})	3.50%	
トリポリリン酸ナトリウム	43.70%	
ケイ酸ナトリウム ($SiO_2 : NaO_2 = 3.3 : 1$)	7.50%	
ケイ酸マグネシウム	1.90%	10
カルボキシメチルセルロース	1.25%	
EDTA	0.25%	
スチルベン増白剤	0.25%	
硫酸ナトリウム	21.00%	
水	9.75%	

【 0 0 9 0 】

【表 4】

20

表 4 : リン酸塩含有の標準試験洗剤粉 IEC-B 漂白剤含

線状アルキルベンゼンスルホネート ($C_{平均}=11.5$)	6.40%	
C_{12-18} -アルコール* EO_{14}	2.30%	
石鹼 (13-25% C_{12-16} , 74-87% C_{18-22})	2.80%	
トリポリリン酸ナトリウム	35.00%	
ケイ酸ナトリウム ($SiO_2 : NaO_2 = 3.3 : 1$)	6.00%	
ケイ酸マグネシウム	1.50%	
カルボキシメチルセルロース	1.00%	
EDTA	0.20%	30
スチルベン増白剤	0.20%	
硫酸ナトリウム	16.80%	
水	7.80%	
TAED (Peractive P [®])	5.00%	
過炭酸ナトリウム	15.00%	

【 0 0 9 1 】

【表 5】

40

表 5 : 液状洗剤

C ₁₄ /C ₁₅ -オキシアルコールポリグリコールエーテル 8 E0 (Genapol OA-080®)	12.0%
脂肪酸混合物 [Prifac(プリファック)7976®]	14.0%
水酸化カリウム (85%濃度)	2.6%
トリエタノールアミン	2.0%
1,2-プロピレングリコール	5.0%
水	35.4%
クエン酸三ナトリウム 2 水和物	5.0%
第二アルカンスルホネート [Hostapur SAS 60®]	17.0%
ホスホン酸塩 (Dequest 2066®)	4.0%
エタノール	3.0%

10

【 0 0 9 2 】

【表 6】

表 6 : 洗浄条件

洗浄装置	リニテスト (Linitest)
洗剤濃度	6 g/L
添加剤濃度	300 ppm
水硬度	15 °dH
洗浄液比	1:10
洗浄温度	60 °C
洗浄時間	30 分

20

【 0 0 9 3 】

表 7 ~ 11には、赤、青、緑、紫及び黒の試験布で得られた平均デルタ E 値を示す。これらの値が低ければ低いほど、本発明の洗剤中で染料固定剤により達成された色保持力は良好となる。

30

【 0 0 9 4 】

【表 7】

表 7 : リン酸塩不含の試験洗剤粉 IEC-A と組み合わせた場合の色保持効果

洗浄粉／添加剤		φデルタ E 値 5 回の洗浄後の、未洗浄の布に対する色差
IEC-A	添加剤なし	7.6
	+Ex. 1	5.3
	+Ex. 2	3.9
	+Ex. 3	4.7

40

【 0 0 9 5 】

【表 8】

表 8 : 漂白添加物を含むリン酸塩不含の洗剤粉 IEC-A と組み合わせた場合の色保持作用

洗浄粉／添加剤	φデルタE値 5回の洗浄後の、未洗浄の布に対する色差
IEC-A 添加剤なし	7.4
+Ex. 1	6.4
+Ex. 2	4.6
+Ex. 3	5.5

10

【 0 0 9 6 】

【表 9】

表 9 : リン酸塩含有の洗剤粉 IEC-B と組み合わせた場合の色保持作用

洗浄粉／添加剤	φデルタE値 5回の洗浄後の、未洗浄の布に対する色差
IEC-B 添加剤なし	6.1
+Ex. 1	4.9
+Ex. 2	3.9
+Ex. 3	2.9

20

【 0 0 9 7 】

【表 10】

表 10 : 漂白添加物を含むリン酸塩含有の洗剤粉 IEC-B と組み合わせた場合の色保持作用

洗浄粉／添加剤	φデルタE値 5回の洗浄後の、未洗浄の布に対する色差
IEC-B 添加剤なし	6.6
+Ex. 1	5.6
+Ex. 2	4.5
+Ex. 3	3.6

30

40

【 0 0 9 8 】

【表 11】

表 11： 液状洗剤と組み合わせた場合の色保持作用

洗浄液／添加剤		φデルタE値 5回の洗浄後の、未洗浄の布に対する色差
液状洗剤	添加剤なし	3.9
	+Ex. 1	2.9
	+Ex. 2	2.0
	+Ex. 3	0.6

10

【 0 0 9 9 】

以下の例は、色物布と一緒に洗浄した白色布における、該色移り防止性染料固定剤を含む本発明の洗剤の色移り防止作用を例示するものである。

【 0 1 0 0 】

白色布に測定されたdE値が低ければ低いほど、色移りによる着色の程度が低いことを意味する。

【 0 1 0 1 】

【表 1 2】

20

表 12： リン酸塩不含の試験洗剤粉 IEC-A と組み合わせた場合の、紫色試験布での色移り防止作用

洗浄粉／添加剤		1回の洗浄後の、紫色の布と一緒に洗浄した白色試験布のデルタE値
IEC-A	添加剤なし	36.9
	+Ex. 1	12.7
	+Ex. 2	15.2
	+Ex. 3	14.6

30

【 0 1 0 2 】

【表 1 3】

表 13： リン酸塩不含の試験洗剤粉 IEC-A と組み合わせた場合の、青色試験布での色移り防止作用

洗浄粉／添加剤		1回の洗浄後の、青色の布と一緒に洗浄した白色試験布のデルタE値
IEC-A	添加剤なし	32.6
	+Ex. 1	8.7
	+Ex. 2	18.9
	+Ex. 3	14.7

40

【 0 1 0 3 】

【表 1 4】

表 14： リン酸塩不含の試験洗剤粉 IEC-A と組み合わせた場合の、他の色の試験布での例 1 剤の色移り防止作用

洗浄粉／添加剤	1 回の洗浄後の、他の色の布と一緒に洗浄した白色試験布のデルタ E 値		
	黒	緑	赤
IEC-A 添加剤なし	35.1	22.0	37.5
+Ex. 1	15.1	10.9	28.3

フロントページの続き

- (72)発明者 フランク・ペーター・ ラング
ドイツ連邦共和国、ハッテルスハイム、イム・ヘールヒエン、 1
- (72)発明者 ヘルムート・ベレンボルト
ドイツ連邦共和国、ヴィースバーデン、エーベルラインストラッセ、 2 5
- (72)発明者 ミッヒヤエル・ヴェッスリング
ドイツ連邦共和国、オーバー - オルム、ウルメンリング、 2 4

審査官 坂井 哲也

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 3 6 3 5 9 5 (J P , A)
国際公開第 9 8 / 0 2 9 5 3 0 (W O , A 1)
特開 2 0 0 0 - 2 3 0 1 9 3 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 3 4 8 8 (J P , A)
国際公開第 9 8 / 0 2 9 5 2 9 (W O , A 1)
特開昭 5 5 - 1 5 2 8 8 1 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 2 8 9 8 9 (J P , A)
特開昭 5 8 - 1 3 6 8 8 9 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 3 0 4 5 0 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 3 3 8 9 3 (J P , A)
特開昭 5 0 - 1 0 4 2 9 4 (J P , A)
特開昭 5 3 - 1 1 9 2 8 6 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 2 2 8 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C11D 1/00-19/00