

(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2007-504089

(P2007-504089A)

(43) 公表日 平成19年3月1日(2007.3.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO 1 B 15/01 (2006.01)</b>	CO 1 B 15/01	4 B O 2 1
<b>A 6 1 K 33/40 (2006.01)</b>	A 6 1 K 33/40	4 C O 7 6
<b>A 6 1 K 9/18 (2006.01)</b>	A 6 1 K 9/18	4 C O 8 6
<b>A 6 1 K 9/52 (2006.01)</b>	A 6 1 K 9/52	4 G O 4 2
<b>A 6 1 K 47/04 (2006.01)</b>	A 6 1 K 47/04	4 H O O 3
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-529765 (P2006-529765)	(71) 出願人	501073862
(86) (22) 出願日	平成16年5月10日 (2004.5.10)		デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成17年12月22日 (2005.12.22)		D e g u s s a A G
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/004954		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
(87) 国際公開番号	W02004/103508		ニクゼンプラッツ 1
(87) 国際公開日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		B e n n i g s e n p l a t z 1, D
(31) 優先権主張番号	10323840.9		- 4 0 4 7 4 D u e s s e l d o r f ,
(32) 優先日	平成15年5月23日 (2003.5.23)		Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102004002356.5		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成16年1月15日 (2004.1.15)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 過酸化水素又は酸素の制御された放出のための、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の使用

(57) 【要約】

過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物は、過酸化水素及び / 又は酸素の制御された放出のために使用される。制御された放出は、時間的に遅延して、又は圧力の作用によって行われる。過酸化水素は、水性又は粉体状媒体中へ、及びエマルション、ゲル、クリーム、又はペースト中へ放出されてよい。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

過酸化水素及び／又は酸素の制御された放出のための、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の使用。

**【請求項 2】**

過酸化水素は、疎水化した二酸化ケイ素で被覆されている、過酸化水素水溶液の液滴の状態では粉体状混合物中に存在することを特徴とする、請求項 1 記載の使用。

**【請求項 3】**

疎水化した二酸化ケイ素として、少なくとも 40 のメタノール湿潤性を有する、熱分解的に製造された、疎水化した二酸化ケイ素が使用されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の使用。 10

**【請求項 4】**

過酸化水素及び／又は酸素の放出は、時間的に遅延して起こることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の使用。

**【請求項 5】**

過酸化水素は、圧力の作用によって放出されることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の使用。

**【請求項 6】**

過酸化水素は、水性媒体中へ放出されることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用。 20

**【請求項 7】**

粉体状混合物を、水及び過酸化水素に対しては透過性であり、かつ疎水化した二酸化ケイ素に対しては非透過性である容器中で使用することを特徴とする、請求項 6 記載の使用。

**【請求項 8】**

過酸化水素は、粉体状媒体中へ放出されることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用。

**【請求項 9】**

粉体状混合物は、エマルション、ゲル、クリーム、又はペーストに添加されることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用。 30

**【請求項 10】**

過酸化水素は、微生物の増殖を妨げる量において放出されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の使用。

**【請求項 11】**

過酸化水素は、微生物を殺すために有効な量において放出されることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の使用。

**【請求項 12】**

酸素は、ガス状媒体中へ放出されることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の使用。

**【請求項 13】**

酸素は、嫌気性微生物による揮発性の物質代謝産物の形成を妨げる量において放出されることを特徴とする、請求項 1 記載の使用。 40

**【請求項 14】**

適用の際に、圧力の作用によって微生物の増殖を妨げる量において過酸化水素が放出される、創傷治療剤の製造のための、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の使用。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明の対象は、過酸化水素及び／又は酸素の制御された放出のための、過酸化水素及 50

び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の使用である。

【0002】

過酸化水素は、水溶液の状態で作製され、かつ市販されている。多数の適用のために、過酸化水素の固形の貯蔵形態が、水溶液の代わりに使用されることが有利である。過酸化水素のための市販の固形の貯蔵形態は、過酸化水素を有する、炭酸ナトリウムペルヒドレート(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・xH<sub>2</sub>O)、過ホウ酸ナトリウム、及び尿素アダクトである。しかし前記貯蔵形態は、過酸化水素と共に、多数の適用において望ましくない更なる水溶性成分が導入される欠点を有し、というのも前記成分は例えば、水溶液中でpH値の変化を生じ、かつ塩の含量又は有機的な材料の含量を高める可能性があるからである。

10

【0003】

ドイツ国公開広報DE 2013763から、過酸化水素及び少なくとも9質量%の細かく分散された疎水化したケイ酸を含有する粉体状生成物が公知であり、これは前述の欠点を示さない。DE 2013763において、前記生成物の適用として、漂白剤、殊に油、脂肪、及びセルロース含有生成物の漂白剤、及び洗浄剤及び化粧用製品に対する添加剤が挙げられている。乾燥粉体には良好な安定性があるという特性の他に、DE 2013763においては、更なる適用特性が挙げられていない。

【0004】

固形の貯蔵形態の状態の過酸化水素が使用される、多数の適用の際には更に、固形の貯蔵形態から、過酸化水素が制御されて放出すること、例えば、放出がより長い時間にわたって遅延して起こることによって、又は物理量の変化に対する反応において放出が起こることによって、過酸化水素が制御されて放出することが望ましい。

20

【0005】

意外にも、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の使用によって、更なる水溶性材料が放出されることなく、単純な方法において、過酸化水素の制御された放出が達成されることが見出された。過酸化水素の代わりに、又は過酸化水素と共に、前記粉体状混合物の使用により分子の酸素を放出してもよい。

【0006】

本発明の対象は従って、過酸化水素及び/又は酸素の制御された放出のための、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の使用である。

30

【0007】

有利には、過酸化水素が、疎水化した二酸化ケイ素で被覆されている、過酸化水素水溶液の液滴の状態で作在する粉体状混合物が使用される。前記粉体状混合物は、過酸化水素水溶液と、疎水化した二酸化ケイ素との強力な混合による単純な方法で作製される。

【0008】

疎水化した二酸化ケイ素は、表面に無極性の有機残基を有し、従って純水によって濡らされない。本発明による使用のためには、有利には疎水化した二酸化ケイ素が使用され、これは二酸化ケイ素粉体と、ジメチルジクロロシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ポリジメチルシロキサン、オクチルシラン又はヘキサメチルジシラザンとの反応によって作製された。

40

【0009】

有利には、疎水化した二酸化ケイ素として、少なくとも40のメタノール湿潤性を有する、熱分解的に作製された、疎水化した二酸化ケイ素が使用される。メタノール湿潤性は二酸化ケイ素の疎水性の尺度であり、メタノール-水-混合物中に導入された疎水化した二酸化ケイ素の50%が沈降する、メタノール-水-混合物のメタノール含量として体積パーセントにおいて決定される。少ないメタノール含量の際には、濡れは起こらず、かつ疎水化した二酸化ケイ素は大部分が浮く。より高いメタノール含量の際には、更なる濡れが起こり、かつ二酸化ケイ素の大部分は沈降する。少なくとも40のメタノール湿潤性を有する、熱分解的に作製された、疎水化した二酸化ケイ素の使用により、殊に貯蔵性のある粉体状混合物が得られ、前記混合物は、9質量%よりも少ない疎水化した二酸化ケイ素

50

に関する含量の際にも自由流動性粉体として存在する。

【0010】

有利には、5～70質量%の範囲内にある過酸化水素含量、殊に有利には10～50質量%の範囲内にある過酸化水素含量を有する、水溶液の状態の過酸化水素を含有する粉体状混合物が使用される。過酸化水素水溶液は有利には、1つ又は複数の安定剤を含有し、前記安定剤は、水及び酸素に関する分解に対して安定化する。適した安定剤は、例えばスタナート、ホスファート、ピロホスファート、ポリホスファート、有機的なホスホン酸及びアミノホスホン酸並びにこれらの塩、硝酸塩及びマグネシウム塩である。安定剤の種類及び量の選択によって、粉体状混合物の使用の際に、主に過酸化水素が放出されるか、又は主に酸素が放出されるかが影響される。

10

【0011】

本発明の有利な実施態様において、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物は、過酸化水素の時間的に遅延した放出のために使用される。過酸化水素の時間的に遅延した放出のために、前記粉体状混合物は、有利にはほんの少ない圧力の力及び剪断力に曝される。過酸化水素の代わりに、時間的に遅延して酸素が放出されてもよい。同様に、過酸化水素及び酸素が同時に、時間的に遅延して放出されてもよい。

【0012】

前記粉体状混合物は有利には、水性媒体中への過酸化水素の時間的に遅延した放出のために使用される。粉体状混合物をこのために、水性媒体と接触させ、かつ場合によってこの中へ分散させ、その際分散は有利には少ない剪断力でもって実施される。有利な実施態様において、粉体状混合物を、水及び過酸化水素に対しては透過性であり、かつ疎水化した二酸化ケイ素に対しては非透過性である容器中で、水性媒体と接触させる。このために使用される容器は有利には、全て又は部分的に濾材からなっていて、その孔径は、粉体状混合物の製造のために使用された、疎水化した二酸化ケイ素からなる粒子の平均粒子サイズよりも小さい。本発明の実施態様において、前記の、粉体状混合物を含有する容器は水性媒体中に浸され、従って容器から前記媒体中への過酸化水素の移送は主に分散によって起こる。その他の実施態様においては、容器を水性媒体が通って流れる。容器は、任意の形を有してよく、例えばフィルターバッグ、フィルターカセット(Filterpatrone)又はカートリッジの形を有してよい。前記容器の使用を介して、過酸化水素は時間的に遅延して水性媒体中に放出され、かつ同時に、とり残される疎水化した二酸化ケイ素は容器中に留まる。

20

30

【0013】

水性媒体中への時間的に遅延した過酸化水素の放出のための、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の本発明による使用により、前記水性媒体中でより長い時間にわたって、過酸化水素の定義された濃度は、過酸化水素濃度の望ましくないほどに高いピークを生じることなく、かつこのために必要な計量供給装置及び制御装置を必要とすることなく維持される。前記利点が使用される、粉体状混合物の本発明による使用は、例えば、水槽中、並びに魚の養殖のための容器又は池中への、過酸化水素の時間的に遅延した放出である。粉体状混合物の本発明による使用により、制御装置なしで過酸化水素濃度は維持され、前記濃度は魚及び稚魚にとって有害な過酸化水素濃度を生じることなく微生物の増殖を妨げる。

40

【0014】

本発明の更なる有利な実施態様において、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物は、圧力の作用によって過酸化水素を放出するために使用される。圧力の作用はこの際、機械的に、例えばピストンによって、液圧によって水力学的に、又はガス圧によって空気圧的に行われてよい。機械的な又は空気圧的な圧力の作用によって、水溶液の状態の過酸化水素が放出され、これは、粉体状混合物の製造のために使用された過酸化水素溶液とほぼ同様の濃度を有する。水力学的な圧力の作用は有利には、過酸化水素を水性媒体中へ放出するために使用される。粉体状混合物を、前記実施態様の際には有利には、水及び過酸化水素に対しては透過性であり、かつ疎水化した二酸化ケイ素に対し

50

ては非透過性である容器中で使用する。有利には、使用した容器を水性媒体が通って流れ、その際圧力の作用は、流れる水性媒体の動圧 ( S t a u d r u c k ) によって起こる。前記実施態様でもって、過酸化水素は流れる水性媒体中へ放出され、その際放出された過酸化水素量は、このために計量装置又は制御装置を必要とすることなしに、前記の流れる媒体の量に適應される。

【 0 0 1 5 】

過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物は更に、過酸化水素を粉体状媒体中で制御して放出するためにも使用されてよい。前記混合物はこのために、粉体状媒体と混合され、その際有利には、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する混合物の量は、総量の 0 . 1 ~ 1 0 質量 % の範囲において使用される。過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する混合物は、粉体状媒体中で過酸化水素を時間的に遅延して放出し、これにより、より長い時間にわたって少ない過酸化水素濃度を維持するために使用されてよい。過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の添加により更に、粉体状媒体の流動性も改善されてよい。過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する混合物は更に、粉体状媒体中で、定義された時間点で圧力の作用によって過酸化水素を放出するために使用されてもよい。圧力の作用による過酸化水素の放出は例えば、粉体状媒体中で化学反応を開始するために、例えば粉体状媒体を硬化するために使用されてもよい。

10

【 0 0 1 6 】

過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物は更に、エマルション、ゲル、クリーム、又はペーストに、このように得られた調合物中へ過酸化水素及び / 又は酸素を制御して放出するために添加されてもよい。粉体状混合物はこの際、前記調合物中で、より長い時間にわたって過酸化水素に関する低い濃度を維持するための、過酸化水素の時間的に遅延した放出のために使用されてよい。粉体状混合物は更に、前記調合物中で、定義された時間点で、圧力の作用又は剪断力の作用によって過酸化水素を放出するために使用されてもよい。有利には、粉体状混合物を化粧用調合物中で、圧力の作用下で皮膚にすり込む際に、過酸化水素を放出するために使用してよい。圧力の作用による又は剪断力の作用による過酸化水素の放出は更に、前記調合物中で化学反応を引き起こし、従って前記調合物の組成及び特性を変化させるために使用されてよい。前記調合物は例えば、圧力の作用下で架橋及び硬化する接着剤として使用されてよい。

20

30

【 0 0 1 7 】

過酸化水素の制御された放出、殊に水性媒体、粉体状媒体、エマルション、ゲル、クリーム、又はペースト中への過酸化水素の制御された放出のための、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の使用により、過酸化水素が放出された前記媒体中では、微生物の増殖が妨げられ、かつそのために有効な量の放出の際に、微生物が殺される。過酸化水素の時間的に遅延した放出の使用の際に、過酸化水素はより長い時間にわたって、微生物の増殖を妨げる量において放出され、これにより過酸化水素が放出された媒体の保存をもたらす。圧力の作用による過酸化水素の放出のための使用の際に、圧力の作用によって、決まった時間点で狙いを定めて微生物を殺すために有効な量において過酸化水素は放出され、これにより、狙いを定めて決まった時間点で、消毒作用が調合物に付与される。

40

【 0 0 1 8 】

本発明の実施態様において、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物は、創傷治療剤の製造のために使用され、前記治療剤は適用の際に、圧力の作用下での過酸化水素の放出により、微生物の増殖を妨げる作用、及び場合により消毒作用をも発揮する。前記創傷治療剤は、創傷治療のための、絆創膏として、又はクリーム、軟膏又はゲルとして実現されてよい。

【 0 0 1 9 】

本発明の更なる実施態様において、過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物は、ガス状媒体中への酸素の制御された放出のために使用されてもよい。有

50

利には、酸素の放出は時間的に遅延して起こり、従ってガス状媒体中にはより長い時間にわたって、決まった酸素濃度が維持される。より長い時間にわたって起こる酸素の放出によって、酸素が前記ガス状媒体から取り除かれる場合にも、例えば微生物の物質代謝反応によって取り除かれる場合にも、前記ガス状媒体中に十分な酸素濃度が維持される。十分な酸素濃度の維持によって、嫌気性微生物の増殖は妨げられ、これによって前記嫌気性微生物による揮発性の物質代謝産物の形成は妨げられる。過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物からの、酸素の時間的に遅延した放出は、従って匂い形成の防止のためにも使用され、その原因は嫌気性微生物による揮発性の物質代謝産物の形成である。匂い形成の防止のための前記した本発明による使用のための例は、身につける衛生製品、食料包装、腐敗性の屑のための貯蔵容器、及びエアフィルターにおける使用である。

10

## 【0020】

実施例：

過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の製造

実施例1において、10質量%過酸化水素溶液93gとAerosil<sup>(R)</sup> R812S 7gとを、Multimixer (Braun社、MX32型)において、最高レベルで45s混合した。ミキサーの高い剪断力は液体を小さい液滴に分割し、これは疎水性のAerosilによって取り囲まれている。得られた混合物は、自由流動性粉体であった。

## 【0021】

20

実施例2～4は同様に、表1において挙げた、過酸化水素の量及び濃度、及び疎水化したAerosilの量及び種類で実施され、同様に自由流動性粉体を生じた。

## 【0022】

表1：過酸化水素及び疎水化した二酸化ケイ素を含有する粉体状混合物の製造

## 【0023】

## 【表1】

実施例	1	2	3	4
gにおけるH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液の割合	93.0	93.0	93.0	95.0
質量%におけるH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液の濃度	10.0	35.0	50.0	10.0
疎水化したAerosil	R812S	R812S	R812S	R202
メタノール湿潤性	60	60	60	70
gにおける疎水化したAerosilの割合	7.0	7.0	7.0	5.0

30

40

## 【0024】

水性媒体中への過酸化水素の時間的に遅延した放出

実施例5において、実施例1において得られた生成物4gを、市販のティーバッグ中に充填し、前記ティーバッグを封じた。ティーバッグを、攪拌容器中で、完全に脱塩した水1リットル中に完全に浸し、前記溶液を室温でゆっくりと攪拌した。規則的な間隔で、試料を取り出し、溶液の過酸化水素含量をセリウム滴定によって決定した。

## 【0025】

実施例6を、実施例2において得られた生成物で同様に実施した。

## 【0026】

50

表 2

水性媒体中への  $\text{H}_2\text{O}_2$  の時間的に遅延した放出

【 0 0 2 7 】

【表 2】

h における 時間	g/l における $\text{H}_2\text{O}_2$ 含量	
	実施例 5	実施例 6
0	0	0
2	0.02	0.08
4	0.03	0.17
6	0.06	0.52
16	0.08	0.77
24	0.10	1.03
48	0.17	1.08
72	0.23	1.17

10

20

【 0 0 2 8 】

表 2 にまとめられた結果は、過酸化水素が 48 h より長い時間にわたって、ティーバッグから周囲の水性媒体中へと放出されたことを示す。

【 0 0 2 9 】

圧力の作用による過酸化水素の放出

30

実施例 7

実施例 1 において得られた生成物 10 g に、加圧濾過器（孔サイズ 1.2  $\mu\text{m}$ ）中で、4 bar の圧縮空気の加圧を加えた。圧力の作用によって放出された過酸化水素は、リザーバー中で捕集された。15 分以内に、生成物中に含まれる過酸化水素の 33 % を水溶液の状態で、30 分以内に全部で使用量の 50 % を捕集した。

【 0 0 3 0 】

実施例 8

実施例 1 において得られた生成物 10 g を、ガラスフリット（G2）上に置き、前記フリットに水の噴射流をかけた。気圧によって水溶液の状態で放出された過酸化水素を受け器において捕集した。15 分以内に、使用された材料中に含まれる過酸化水素の 33 % が、60 分以内に全部で 50 % が放出した。

40

【 0 0 3 1 】

粉体状媒体中への過酸化水素の時間的に遅延した放出

実施例 9

市販の食用デンプン 165 g を、実施例 1 において得られた生成物 1.8 g と混合した。このように処理したデンプンを、開放系の容器中で、20 ~ 23 °C かつ 50 ~ 60 % の空気湿度で 13 週間貯蔵した。貯蔵の間に、かび又はその他の微生物の被害は認識できなかった。前記処理デンプンは、貯蔵後に変化のない良好な流動性を示した。

【 0 0 3 2 】

同じデンプンの未処理試料は、比較可能な貯蔵後に塊を生じ、かつかび被害の兆候を示

50

した。

【 0 0 3 3 】

酸素の時間的に遅延した放出

実施例 1 0

実施例 3 において得られた生成物を室温で 6 0 日間にわたって貯蔵した。

【 0 0 3 4 】

粉体の過酸化水素含量はその際、当初の 5 0 . 1 質量 % から、3 0 日後の 4 5 . 6 質量 % へ、6 0 日後の 4 0 . 5 質量 % へと減少していった。貯蔵の際の過酸化水素の分解により、周囲空気に酸素が引き渡され、その際放出した酸素量は 3 0 日後には 1 5 N l / k g に、6 0 日後には 3 2 N l / k g になると計算される ( N l = 標準リットル ) 。 6 0 日間の期間にわたって、それ故に、周囲空気への酸素の様な放出が約 0 . 5 N l / k g ・ d の割合で起こった。



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/004954

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 C01B15/14 C01B13/02 A61K33/40 A61L15/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C01B A61K A61L		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 20 13 763 A (HENKEL & CIE GMBH) 7 October 1971 (1971-10-07)	1,2,4,5
Y	page 4, line 2; claims	3,6-14
P,Y	EP 1 386 599 A (SHISEIDO COMPANY, LTD.) 4 February 2004 (2004-02-04) paragraph '0007!; claims	3
Y	& WO 02/056844 A 25 July 2002 (2002-07-25)	3
Y	DE 962 251 C (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 18 April 1957 (1957-04-18) page 2, line 59 - line 66; claims	6-13
Y	US 5 674 436 A (J. BREITENBACH ET AL.) 7 October 1997 (1997-10-07) claims	14
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. '&' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the international search report
5 November 2004		12/11/2004
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  Schut, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/004954

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 830 738 A (A.G. COTTRELL) 20 August 1974 (1974-08-20) column 2, line 11 - line 25 -----	3
Y	EP 0 367 934 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 16 May 1990 (1990-05-16) page 3, line 30 - line 54; claims -----	6-14
A	WO 01/80645 A (SOREX LIMITED) 1 November 2001 (2001-11-01) claims -----	1-14
Y	US 5 785 934 A (PAUL TAYLOR JACOBS ET AL.) 28 July 1998 (1998-07-28) claims -----	10-13
P,X	US 2003/160209 A1 (D.M. HOFFMAN) 28 August 2003 (2003-08-28) paragraphs '0019!', '0020!; claims -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004954

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2013763	A	07-10-1971	DE 2013763 A1	07-10-1971
EP 1386599	A	04-02-2004	EP 1386599 A1	04-02-2004
			US 2004028710 A1	12-02-2004
			CN 1487814 T	07-04-2004
			WO 02056844 A1	25-07-2002
WO 2002056844	A	25-07-2002	CN 1487814 T	07-04-2004
			EP 1386599 A1	04-02-2004
			WO 02056844 A1	25-07-2002
			US 2004028710 A1	12-02-2004
DE 962251	C	18-04-1957	FR 1192908 A	29-10-1959
US 5674436	A	07-10-1997	DE 4442900 A1	05-06-1996
			AT 163943 T	15-03-1998
			CA 2163928 A1	03-06-1996
			DE 59501601 D1	16-04-1998
			EP 0714919 A2	05-06-1996
			JP 8208741 A	13-08-1996
US 3830738	A	20-08-1974	US 3963627 A	15-06-1976
			AT 326490 B	10-12-1975
			AT 132371 A	15-02-1975
			BE 762674 A1	09-08-1971
			CA 947061 A1	14-05-1974
			CH 568242 A5	31-10-1975
			DE 2107082 A1	26-08-1971
			FR 2078599 A5	05-11-1971
			GB 1348372 A	13-03-1974
			IL 36094 A	28-07-1975
			JP 53028399 B	14-08-1978
			NL 7102001 A	18-08-1971
			NO 136074 B	12-04-1977
			SE 401094 B	24-04-1978
			TR 16794 A	01-05-1973
EP 0367934	A	16-05-1990	DE 3835592 A1	26-04-1990
			AT 71801 T	15-02-1992
			AU 612521 B2	11-07-1991
			AU 4292389 A	26-04-1990
			BR 8905299 A	22-05-1990
			CA 2000960 A1	19-04-1990
			DE 58900764 D1	05-03-1992
			EP 0367934 A1	16-05-1990
			ES 2028427 T3	01-07-1992
			GR 3004288 T3	31-03-1993
			JP 2169506 A	29-06-1990
			JP 6006522 B	26-01-1994
			KR 9301248 B1	22-02-1993
			NZ 231034 A	26-03-1991
			TR 24765 A	09-03-1992
			US 5122518 A	16-06-1992
			ZA 8907473 A	25-07-1990
WO 0180645	A	01-11-2001	AT 260562 T	15-03-2004
			AU 4669101 A	07-11-2001
			BR 0110351 A	21-01-2003

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/004954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0180645	A	CA 2406461 A1	01-11-2001	
		DE 60102224 D1	08-04-2004	
		EP 1276377 A1	22-01-2003	
		ES 2215127 T3	01-10-2004	
		WO 0180645 A1	01-11-2001	
		JP 2003531156 T	21-10-2003	
		NZ 522111 A	26-03-2004	
		PT 1276377 T	30-06-2004	
		US 2003161855 A1	28-08-2003	
		ZA 200208502 A	08-08-2003	
US 5785934	A	28-07-1998	US 5667753 A	16-09-1997
			US 5674450 A	07-10-1997
			BR 9611152 A	28-12-1999
			CA 2235941 A1	01-05-1997
			EP 1473044 A2	03-11-2004
			EP 0862466 A1	09-09-1998
			IN 182209 A1	30-01-1999
			JP 2002515770 T	28-05-2002
			TW 390815 B	21-05-2000
			AT 222779 T	15-09-2002
			AU 703315 B2	25-03-1999
			AU 7038396 A	01-05-1997
			AU 704089 B2	15-04-1999
			AU 7446296 A	15-05-1997
			AU 716262 B2	24-02-2000
			AU 7480496 A	15-05-1997
			BR 9605333 A	28-07-1998
			BR 9611261 A	28-12-1999
			CA 2188742 A1	28-04-1997
			CA 2235852 A1	01-05-1997
			CA 2465067 A1	01-05-1997
			CA 2465078 A1	01-05-1997
			CA 2465081 A1	01-05-1997
			CA 2465084 A1	01-05-1997
			CA 2465144 A1	01-05-1997
			CA 2465149 A1	01-05-1997
			CA 2465150 A1	01-05-1997
			DE 69623315 D1	02-10-2002
			DE 69623315 T2	23-01-2003
			EP 0780130 A1	25-06-1997
			EP 0861094 A1	02-09-1998
			ES 2181916 T3	01-03-2003
			JP 9239010 A	16-09-1997
			JP 2000501300 T	08-02-2000
			NO 981852 A	25-06-1998
			RU 2176521 C2	10-12-2001
			SG 49983 A1	15-06-1998
			WO 9715333 A1	01-05-1997
			WO 9715334 A1	01-05-1997
			US 5939033 A	17-08-1999
			US 5904897 A	18-05-1999
			US 5919418 A	06-07-1999
			US 5925316 A	20-07-1999
			US 5911950 A	15-06-1999
			ZA 9609013 A	28-04-1998
			ZA 9609038 A	29-05-1997
			ZA 9609041 A	08-07-1997

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5785934	A	AU 704105 B2	15-04-1999
		AU 1774995 A	09-11-1995
		AU 736478 B2	26-07-2001
US 2003160209	A1	28-08-2003	NONE

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004954

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B15/14 C01B13/02 A61K33/40 A61L15/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B A61K A61L

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.
X	DE 20 13 763 A (HENKEL & CIE GMBH) 7. Oktober 1971 (1971-10-07)	1,2,4,5
Y	Seite 4, Zeile 2; Ansprüche	3,6-14
P,Y	EP 1 386 599 A (SHISEIDO COMPANY, LTD.) 4. Februar 2004 (2004-02-04)	3
Y	Absatz '0007!; Ansprüche & WO 02/056844 A 25. Juli 2002 (2002-07-25)	3
Y	DE 962 251 C (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 18. April 1957 (1957-04-18)	6-13
Y	Seite 2, Zeile 59 - Zeile 66; Ansprüche	
Y	US 5 674 436 A (J. BREITENBACH ET AL.) 7. Oktober 1997 (1997-10-07)	14
	Ansprüche	
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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

5. November 2004

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2004

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

Schut, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/004954

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 830 738 A (A.G. COTTRELL) 20. August 1974 (1974-08-20) Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 25	3
Y	EP 0 367 934 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 16. Mai 1990 (1990-05-16) Seite 3, Zeile 30 - Zeile 54; Ansprüche	6-14
A	WO 01/80645 A (SOREX LIMITED) 1. November 2001 (2001-11-01) Ansprüche	1-14
Y	US 5 785 934 A (PAUL TAYLOR JACOBS ET AL.) 28. Juli 1998 (1998-07-28) Ansprüche	10-13
P,X	US 2003/160209 A1 (D.M. HOFFMAN) 28. August 2003 (2003-08-28) Absätze '0019!, '0020!; Ansprüche	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2013763	A	07-10-1971	DE 2013763 A1	07-10-1971
EP 1386599	A	04-02-2004	EP 1386599 A1	04-02-2004
			US 2004028710 A1	12-02-2004
			CN 1487814 T	07-04-2004
			WO 02056844 A1	25-07-2002
WO 2002056844	A	25-07-2002	CN 1487814 T	07-04-2004
			EP 1386599 A1	04-02-2004
			WO 02056844 A1	25-07-2002
			US 2004028710 A1	12-02-2004
DE 962251	C	18-04-1957	FR 1192908 A	29-10-1959
US 5674436	A	07-10-1997	DE 4442900 A1	05-06-1996
			AT 163943 T	15-03-1998
			CA 2163928 A1	03-06-1996
			DE 59501601 D1	16-04-1998
			EP 0714919 A2	05-06-1996
			JP 8208741 A	13-08-1996
US 3830738	A	20-08-1974	US 3963627 A	15-06-1976
			AT 326490 B	10-12-1975
			AT 132371 A	15-02-1975
			BE 762674 A1	09-08-1971
			CA 947061 A1	14-05-1974
			CH 568242 A5	31-10-1975
			DE 2107082 A1	26-08-1971
			FR 2078599 A5	05-11-1971
			GB 1348372 A	13-03-1974
			IL 36094 A	28-07-1975
			JP 53028399 B	14-08-1978
			NL 7102001 A	18-08-1971
			NO 136074 B	12-04-1977
			SE 401094 B	24-04-1978
			TR 16794 A	01-05-1973
EP 0367934	A	16-05-1990	DE 3835592 A1	26-04-1990
			AT 71801 T	15-02-1992
			AU 612521 B2	11-07-1991
			AU 4292389 A	26-04-1990
			BR 8905299 A	22-05-1990
			CA 2000960 A1	19-04-1990
			DE 58900764 D1	05-03-1992
			EP 0367934 A1	16-05-1990
			ES 2028427 T3	01-07-1992
			GR 3004288 T3	31-03-1993
			JP 2169506 A	29-06-1990
			JP 6006522 B	26-01-1994
			KR 9301248 B1	22-02-1993
			NZ 231034 A	26-03-1991
			TR 24765 A	09-03-1992
			US 5122518 A	16-06-1992
			ZA 8907473 A	25-07-1990
WO 0180645	A	01-11-2001	AT 260562 T	15-03-2004
			AU 4669101 A	07-11-2001
			BR 0110351 A	21-01-2003



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0180645 A		CA 2406461 A1	01-11-2001
		DE 60102224 D1	08-04-2004
		EP 1276377 A1	22-01-2003
		ES 2215127 T3	01-10-2004
		WO 0180645 A1	01-11-2001
		JP 2003531156 T	21-10-2003
		NZ 522111 A	26-03-2004
		PT 1276377 T	30-06-2004
		US 2003161855 A1	28-08-2003
		ZA 200208502 A	08-08-2003
US 5785934 A	28-07-1998	US 5667753 A	16-09-1997
		US 5674450 A	07-10-1997
		BR 9611152 A	28-12-1999
		CA 2235941 A1	01-05-1997
		EP 1473044 A2	03-11-2004
		EP 0862466 A1	09-09-1998
		IN 182209 A1	30-01-1999
		JP 2002515770 T	28-05-2002
		TW 390815 B	21-05-2000
		AT 222779 T	15-09-2002
		AU 703315 B2	25-03-1999
		AU 7038396 A	01-05-1997
		AU 704089 B2	15-04-1999
		AU 7446296 A	15-05-1997
		AU 716262 B2	24-02-2000
		AU 7480496 A	15-05-1997
		BR 9605333 A	28-07-1998
		BR 9611261 A	28-12-1999
		CA 2188742 A1	28-04-1997
		CA 2235852 A1	01-05-1997
		CA 2465067 A1	01-05-1997
		CA 2465078 A1	01-05-1997
		CA 2465081 A1	01-05-1997
		CA 2465084 A1	01-05-1997
		CA 2465144 A1	01-05-1997
		CA 2465149 A1	01-05-1997
		CA 2465150 A1	01-05-1997
		DE 69623315 D1	02-10-2002
		DE 69623315 T2	23-01-2003
		EP 0780130 A1	25-06-1997
		EP 0861094 A1	02-09-1998
		ES 2181916 T3	01-03-2003
		JP 9239010 A	16-09-1997
		JP 2000501300 T	08-02-2000
		NO 981852 A	25-06-1998
		RU 2176521 C2	10-12-2001
		SG 49983 A1	15-06-1998
		WO 9715333 A1	01-05-1997
		WO 9715334 A1	01-05-1997
		US 5939033 A	17-08-1999
		US 5904897 A	18-05-1999
		US 5919418 A	06-07-1999
		US 5925316 A	20-07-1999
		US 5911950 A	15-06-1999
		ZA 9609013 A	28-04-1998
		ZA 9609038 A	29-05-1997
		ZA 9609041 A	08-07-1997

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5785934	A	AU 704105 B2	15-04-1999
		AU 1774995 A	09-11-1995
		AU 736478 B2	26-07-2001
US 2003160209	A1	28-08-2003	KEINE

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
<b>A 6 1 P</b>	<b>17/00</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 1 P	17/00	1 0 1	4 H 0 1 1	
<b>C 0 1 B</b>	<b>13/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 B	13/02	Z		
<b>C 0 2 F</b>	<b>1/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	1/50	5 1 0 A		
<b>C 1 1 D</b>	<b>3/48</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	1/50	5 2 0 A		
<b>A 0 1 N</b>	<b>59/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	1/50	5 3 1 Q		
<b>A 0 1 N</b>	<b>25/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	1/50	5 4 0 B		
<b>A 0 1 P</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 2 F	1/50	5 4 0 D		
A 2 3 L	3/358	(2006.01)	C 1 1 D	3/48			
C 1 1 D	7/18	(2006.01)	A 0 1 N	59/00	A		
			A 0 1 N	25/12			
			A 0 1 P	1/00			
			A 2 3 L	3/358			
			C 1 1 D	7/18			

(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, IT, LU, MC, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁理士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 エゴン ヴァルツァー

ドイツ連邦共和国 マイントール アム ボルンベルク 9

(72)発明者 コリーナ シュミット

ドイツ連邦共和国 シュタイナウ シェーネ アウスズィヒト (番地なし)

(72)発明者 フリートヘルム ブラントナー

ドイツ連邦共和国 エアレンバッハ ゼーヴェーク 5 6 ベー

(72)発明者 シュテフェン ハーゼンツァール

アメリカ合衆国 ニュージャージー モリス ブレインズ グレンブルック ロード 1 0 9

(72)発明者 マリオ ショルツ

ドイツ連邦共和国 グリュンダウ ヴァインベルクシュトラッセ 3 5

(72)発明者 ビルギット デル グロッソ

ドイツ連邦共和国 フライゲリヒト ヴァルトシュトラッセ 2 3

F ターム(参考) 4B021 MC01 MK08 MK15 MP01

4C076 AA33 AA67 BB31 CC19 DD29 FF03 FF27 FF31 FF65 FF68  
GG21

4C086 AA01 AA02 HA22 MA02 MA05 MA41 MA43 MA63 NA03 NA12  
ZA90

4G042 BA05 BB06

4H003 BA09 BA12 BA15 EE05 FA34

4H011 AA01 AA03 AA04 BA01 BB18 BC18 DA02