

(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2005-527531

(P2005-527531A)

(43) 公表日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 07 C 255/63	C O 7 C 255/63	4 H O O 3
C 1 1 D 3/26	C 1 1 D 3/26	4 H O O 6
C 1 1 D 3/395	C 1 1 D 3/395	4 L O 5 5
D O 6 L 3/06	D O 6 L 3/06	
D 2 1 C 9/16	D 2 1 C 9/16	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)		

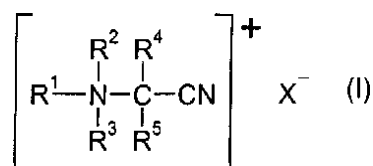
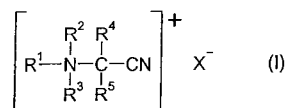
(21) 出願番号	特願2003-576556 (P2003-576556)	(71) 出願人	597109656
(86) (22) 出願日	平成15年3月12日 (2003. 3. 12)		クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月27日 (2004. 2. 27)		シユレンクテル・ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/002543		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
(87) 国際公開番号	W02003/078561		ルト・アム・マイン、ブリュニングスト
(87) 国際公開日	平成15年9月25日 (2003. 9. 25)		ラーセ、50
(31) 優先権主張番号	102 11 389.0	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成14年3月15日 (2002. 3. 15)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100092244
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), AU, BR, CA, CN, DZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA		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】 アンモニウムニトリル及び疎水性漂白活性化剤としてそれを使用する方法

(57) 【要約】

以下の一般式

【化1】



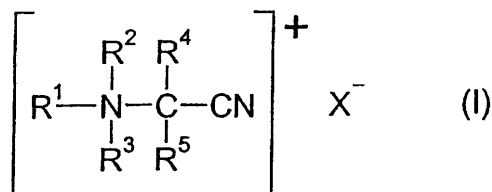
で表されるアンモニウムニトリル及びこれを疎水性漂白活性化剤として使用する方法。式中、基 R^3 、 R^4 、 R^5 及び X は、明細書に記載の意味を有し、そして R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分枝鎖状の $C_{5} \sim C_{24}$ -アルキル基、アルケニル基またはアルキルエーテル基を意味する。本発明の化合物は、洗剤、清浄剤及び消毒剤中で漂白活性化剤として、並びに繊維材料及び紙の漂白に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式 (I) で表される化合物。

【化 1】



10

[式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、直鎖状もしくは分枝鎖状の $\text{C}_5 \sim \text{C}_{24}$ - アルキル基、アルケニル基またはアルキルエーテル基を意味し、

R^3 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ - アルケニル、シアノメチルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキルであり、

R^4 及び R^5 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ - アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ - アルキルフェニルであるか、または共有の炭素原子と一緒になって $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ - シクロアルキル基を形成し、 R^5 が水素でない場合は R^4 は水素を意味し、そして

20

X^- はアニオンである]

【請求項 2】

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ - アルキル基、アルケニル基またはアルキルエーテル基を意味することを特徴とする、請求項 1 の一般式 (I) で表される化合物。

【請求項 3】

R^3 が、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ - アルケニルまたは C_1 - アルコキシ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキルであることを特徴とする、請求項 1 の一般式 (I) で表される化合物。

【請求項 4】

R^4 及び R^5 が水素を意味することを特徴とする、請求項 1 の一般式 (I) で表される化合物。

30

【請求項 5】

X^- が、アニオンであり、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸一水素イオン、リン酸二水素イオン、ピロリン酸イオン、メタリン酸イオン、硝酸イオン、メト硫酸イオン、ドデシル硫酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ホスホン酸イオン、メチルホスホン酸イオン、メタンニスルホン酸イオン、メチルスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンまたはクメンスルホン酸イオンであることを特徴とする、請求項 1 の一般式 (I) で表される化合物。

40

【請求項 6】

R^1 及び R^2 が $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ - アルキルを意味し、 R^3 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキルであり、 R^4 及び R^5 が水素でありそして X^- がアニオンを意味することを特徴とする、請求項 1 の一般式 (I) で表される化合物。

【請求項 7】

R^1 及び R^2 が $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ - アルキルを意味し、 R^3 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ - アルキルであり、 R^4 及び R^5 が水素であり、そして X^- が塩化物イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオン、メト硫酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンまたはクメンスルホン酸イオンを意味することを特徴とする、請求項 1 の一般式 (I) で表される化合物。

【請求項 8】

50

請求項 1 の式 (I) で表される化合物を含む、洗剤、清浄剤または消毒剤。

【請求項 9】

請求項 1 の式 (I) で表される化合物を含む自動食器洗い機用清浄剤。

【請求項 10】

請求項 1 の式 (I) で表される化合物を含む洗剤調合物。

【請求項 11】

繊維材料及び紙の漂白に請求項 1 の化合物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、アンモニウムニトリル； 繊維材料及び硬質表面上の有色の汚れの漂白において過酸素化合物の漂白作用を高めるためにそれを使用する方法； 及び漂白活性化剤としてこのニトリルを含む洗剤及び清浄剤に関する。

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】

【0002】

無機過酸素化合物、特に過酸化水素、及び過酸化水素を放出しながら水中に溶解する固形の過酸素化合物、例えば過ホウ酸ナトリウム及び炭酸ナトリウム過水和物は、消毒及び漂白目的の酸化剤として長らく使用されている。これらの物質の酸化作用は、希釈溶液中で温度に強く依存する。例えば、アルカリ性漂白液中で過酸化水素または過ホウ酸塩を使用する場合は、温度が約 80 を超えないと汚れた繊維材料は十分に短い時間内では漂白されない。

20

【0003】

過酸化物性漂白剤、例えば過ホウ酸塩、過炭酸塩、過ケイ酸塩及び過リン酸塩の低い温度での酸化作用が、漂白性パーオキシ酸の前駆体、いわゆる漂白活性化剤を加えることによって向上し得ることは公知である。従来から多くの物質が漂白活性化剤として知られている。通常、これらは、O - アシル基または N - アシル基を有する反応性有機化合物であり、アルカリ性溶液中で過酸化水素源と一緒にあって対応するパーオキシ酸を形成する。漂白活性化剤の代表的な例は、例えば、N, N, N', N' - テトラアセチルエチレンジアミン (T A E D)、グルコースペンタアセテート (G P A)、キシローステトラアセテート (T A X)、ナトリウム - 4 - ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート (S B O B S)、ナトリウムトリメチルヘキサノイルオキシ - ベンゼンスルホネート (S T H O B S)、テトラアセチルグリコリル (T A G U)、テトラアセチルシアン酸 (T A C A)、ジ - N - アセチルジメチルグリオキシム (A D M G)、1 - フェニル - 3 - アセチルヒダントイン (P A H)、ナトリウム - ノナノイルオキシ - ベンゼンスルホネート (N O B S) 及びナトリウム - イソノナノイルオキシ - ベンゼンスルホネート (I S O N O B S) である。これらの物質を添加することによって、過酸化物溶液を単独で 95 の温度で使用した場合と本質的に同程度の作用が 60 程の温度で既に生ずる程に、過酸化物水溶液の漂白作用を高めることができる。

30

【0004】

他方では、四級アンモニウム基を含む或る種のカチオン性化合物が、漂白活性化剤として効果が高いために注目されている。このようなカチオン性漂白活性化剤は、例えば、英国特許出願公開 (G B - A) 第 1 3 8 2 5 9 4 号、米国特許 (U S - A) 第 4 7 5 1 0 1 5 号、ヨーロッパ特許出願公開 (E P - A) 第 0 2 8 4 2 9 2 号、ヨーロッパ特許出願公開 (E P - A) 第 0 3 3 1 2 2 9 号に記載されている。

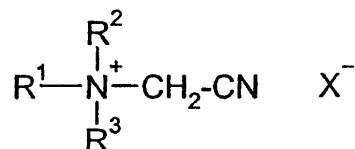
40

【0005】

この際、次式

【0006】

【化 1】



で表されるアンモニウムニトリルは、カチオン性漂白活性化剤の特別な部類を構成する。この種の化合物及び漂白剤中でこれを活性化剤として使用する方法は、ヨーロッパ特許出願公開 (EP - A) 第 3 0 3 5 2 0 号、ヨーロッパ特許出願公開 (EP - A) 第 4 5 8 3 9 6 号及びヨーロッパ特許出願公開 (EP - A) 第 4 6 4 8 8 0 号に記載されている。それらに記載の化合物では、アンモニウム基の窒素原子はアルキル基、アルケニル基またはアリール基によって置換されており、この際、これらの置換基のうち C 4 より長い鎖長を有するものはせいぜい一つである。基 R^1 、 R^2 または R^3 のうち二つが長鎖のアルキル基であるこの種のアンモニウムニトリルは、国際公開第 9 8 / 2 3 7 1 9 号及び国際公開第 0 0 / 3 6 0 6 1 号に記載の一般式に包含されるが、具体的には記載されていない。恐らくは、これらの化合物は、過加水分解の間に、漂白剤として作用するパーオキシイミド酸を形成する。

10

【0007】

上記の化合物は、とりわけ、親水性の汚れ、例えばお茶または赤ワインなどに対して漂白作用を発揮し、他方、疎水性の汚れ、例えばカレーやケチャップのシミなどに対する作用は明らかに低い。

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

驚くべきことに、C 4 を超える鎖長を有する少なくとも二つのアルキル、アルケニルまたはアルキルエーテル置換基を持つ上述の種のアンモニウムニトリルが、疎水性の汚れに対して、従来技術のニトリルと比較してより良好な漂白作用を発揮することがここに見出された。

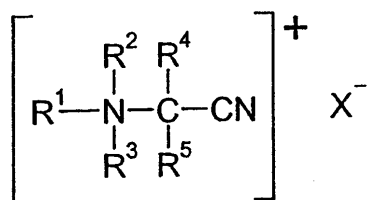
【0009】

それゆえ、本発明の対象は、以下の一般式で表される化合物である。

30

【0010】

【化 2】



40

式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、直鎖状もしくは分枝鎖状の $\text{C}_5 \sim \text{C}_{24}$ - アルキル基、アルケニル基またはアルキルエーテル基、好ましくは $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ - アルキル、アルケニルまたはアルキルエーテル基を意味し、

R^3 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ - アルケニル、シアノメチルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ - アルケニルまたは C_1 - アルコキシ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキルであり、

R^4 及び R^5 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ - アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ - アルキルフェニルであるか、あるいは共有の炭素原子と一緒にあって $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ - シクロアルキル基を形成し、好ましくは水素、メチルまたはフェニルであり、この際、 R^5 が水素でない場合には R^4 は特

50

に水素を意味し、そして

X^- は、アニオンであり、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸一水素イオン、リン酸二水素イオン、ピロリン酸イオン、メタリン酸イオン、硝酸イオン、メト硫酸イオン、ドデシル硫酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ホスホン酸イオン、メチルホスホン酸イオン、メタンジスルホン酸イオン、メチルスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンまたはクメンスルホン酸イオンである。

【0011】

特に好ましいものは、

10

R^1 及び R^2 が $C_6 \sim C_{10}$ - アルキルを意味し、

R^3 が $C_1 \sim C_6$ - アルキルであり、

R^4 及び R^5 が水素であり、そして

X^- が塩化物イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオン、メト硫酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンまたはクメンスルホン酸イオンを意味する、上記一般式で表されるカチオン性ニトリルである。

【0012】

これらの特に好ましいカチオン性ニトリルの例は、(シアノメチル) - ジ - n - ヘキシル - メチル - アンモニウム - トシレート、(シアノメチル) - メチル - ジ - n - オクチル - アンモニウム - クロライド、(シアノメチル) - エチル - ジ - n - ヘキシル - アンモニウム - メトスルフェート、(シアノメチル) - ジ - n - デシル - メチル - アンモニウム - ハイドロジェンスルフェート、(シアノメチル) - ジ - n - ヘキシル - メチル - アンモニウム - ベンゼンスルホネートまたは(シアノメチル) - ジ - n - オクチル - メチル - アンモニウム - クメンスルホネートである。

20

【0013】

幾つかの一般的な例に基づいて、本発明のカチオン性ニトリルの合成法を示す。

1. 式 NHR^1R^2 の第二アミンを、塩基、好ましくは炭酸アルカリもしくはアルカリ水酸化物と一緒に、溶剤、好ましくは無水エタノールもしくはトルエン/水混合物中に投入する。0 ~ 50、好ましくは10 ~ 30の温度でクロロアセトニトリルを滴下する。

1 ~ 50時間の反応時間の後、有機相を分離し、そして水性相を有機溶剤で抽出する。各有機相と一緒にしたものから溶剤を抜き出す。得られた粗製生成物は、分別蒸留によって更に精製することができる。生じたジアルキルアミノアセトニトリルは有機溶剤中に取込み、そしてアルキル化剤、例えば塩化メチル、硫酸ジメチルまたはアリアルスルホン酸アルキルエステルを用いて20 ~ 100の温度で対応するN - シアノメチル - アンモニウム - 塩に転化する。この塩は、慣用の仕上げ方法、例えば抽出、結晶化、吸引濾過、吸引濾過器上の結晶泥の洗浄、及び乾燥などによって得ることができる。

30

2. 第三アミン及びクロロアセトニトリルを、適当な溶剤、例えばアセトン中で、10 ~ 70の温度下に1 ~ 12時間反応させる。生じた沈殿物のN - シアノメチル - アンモニウム - クロライドを濾別し、有機溶剤で洗浄しそして乾燥する。

3. 第二アミン、シアン化ナトリウム及びアルデヒドもしくはケトン、好ましくは36%濃度ホルマリン溶液の形のホルムアルデヒドを、溶剤、好ましくはエタノール/水混合物または水中と一緒に加える。10 ~ 80、好ましくは10 ~ 30の温度で1 ~ 12時間反応させた後、上記の原料に水性塩酸を加える。水性相を、適当な有機溶剤、例えば塩化メチレンもしくはジエチルエーテルで抽出する。各有機相と一緒にしたものから、硫酸マグネシウムにより乾燥することによって溶剤を抜き出す。得られた粗製生成物は、分別蒸留によって更に精製することができる。生じたジアルキルアミノアセトニトリルは有機溶剤中に取込みそしてアルキル化剤、例えば塩化メチル、硫酸ジメチルまたはアリアルスルホン酸アルキルエステルを用いて20 ~ 100の温度下に対応するN - シアノメチル - アンモニウム - 塩に転化する。この塩は、慣用の仕上げ方法、例えば抽出、結晶化、吸引濾過、吸引濾過器上の結晶泥の洗浄及び乾燥などによって得ることができる。

40

50

【 0 0 1 4 】

本発明の更なる対象は、上記のアンモニウムニトリルを、漂白性洗剤及び清浄剤中で漂白活性化剤として使用する方法である。ここで漂白という用語は、繊維材料表面の汚れの漂白、並びに繊維材料の表面から洗浄液中に放出された汚れの漂白のどちらも意味する。硬質表面上の汚れの漂白についてもこれと同様である。更に別の潜在的な用途は、パーソナルケア用の漂白、例えば毛髪の漂白や、入れ歯洗浄剤の効果向上である。更に、本発明の錯体は、商業的クリーニング、木材及び紙の漂白、木綿の漂白及び消毒剤にも使用できる。

【 0 0 1 5 】

更に本発明は、上記のカチオン性ニトリルを、水性で場合によっては更に別の洗剤もしくは清浄剤成分、特に過酸素に基づく酸化剤を含む溶液中で使用して、繊維材料及び硬質表面、特に食器を清浄する方法、並びにこの種のカチオン性ニトリルを含む硬質表面用の洗剤及び清浄剤、特に食器用の清浄剤（この際、自動食器洗い機に使用するためのものが好ましい）に関する。

10

【 0 0 1 6 】

本発明の使用法は、有色の汚れで汚染された硬質表面もしくは相応に汚れた繊維材料の存在下に、酸化作用がより強い二次生成物を得るために、過酸化物質性酸化剤及びカチオン性ニトリルが互いに反応し得るような条件を作ることから本質的になる。このような条件は、特に、各反応パートナーが水溶液中で相合ったときに存在する。これは、場合によっては洗剤もしくは清浄剤を含む溶液に、過酸素化合物及びカチオン性ニトリルを別々に加えることによって生じさせることができる。しかし、本発明の方法は、該カチオン性ニトリル及び場合によっては過酸化含有酸化剤を含む本発明の硬質表面用の洗剤もしくは清浄剤を使用して行うことが特に有利である。また、過酸素を含まない洗剤もしくは清浄剤を使用する場合は、過酸素化合物を、そのまままたは好ましくは水性の溶液もしくは懸濁液として別途、溶液に加えることができる。

20

【 0 0 1 7 】

顆粒物、粉末状固形物もしくはタブレットの形の固形物、その他の成形体、均一な溶液もしくは懸濁液として存在することができる本発明の洗剤及び清浄剤は、上記の漂白促進性有効物質の他に、原則的にこの種の組成物に慣用の全ての公知成分を含むことができる。本発明の組成物は、特に、ビルダー物質、界面活性剤、過酸素化合物、追加の過酸素活性化剤もしくは有機過酸、水混和性有機溶剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、防腐剤、真珠光沢剤、乳化剤及び酵素、並びに色もしくは繊維保護作用を有する特殊な添加剤を含むことができる。更に別の助剤、例えば、電解質、pH調節剤、銀腐食防止剤、発泡調節剤、着色料または香料も可能である。

30

【 0 0 1 8 】

更に、硬質表面用の本発明の清浄剤は、研磨作用性成分、特に石英粉末、木粉、プラスチック粉末、チョーク及び微小ガラス球並びにこれらの混合物からなる群から選択される成分を含むことができる。研磨物は、本発明の清浄剤中に、好ましくは20重量%を超えない量、特に5～15重量%の量で含まれる。

【 0 0 1 9 】

適当な過酸化物質性漂白剤は、過酸化水素、及び洗浄及び清浄条件下に過酸化水素を放出する化合物、例えばアルカリ金属過氧化物、有機過氧化物、例えば尿素-過酸化水素付加物、及び無機過酸塩、例えばアルカリ過ホウ酸塩、アルカリ過炭酸塩、アルカリ過リン酸塩、アルカリ過ケイ酸塩、アルカリ過硫酸塩及びアルカリパーオキシニトリルである。これらの化合物の二種またはそれ以上のものの混合物も同様に好適である。特に好ましいものは、過ホウ酸ナトリウム四水和物、特に過ホウ酸ナトリウム一水和物及び過炭酸ナトリウムである。過ホウ酸ナトリウム一水和物は、その良好な貯蔵安定性及び良好な水溶解性の故に好ましい。過炭酸ナトリウムは、環境的な理由から好ましくあり得る。アルカリヒドロパーオキシドは、過酸化物質化合物の更に別の好適な群である。これらの物質の例は、クメンヒドロパーオキシド及びt-ブチルヒドロパーオキシドである。

40

50

【0020】

パーオキシ化合物としては、脂肪族もしくは芳香族モノ - もしくはジパーカルボン酸、並びに対応する塩が好適である。これの例は、パーオキシナフトエ酸、パーオキシラウリン酸、パーオキシステアリン酸、N, N - フタロイルアミノパーオキシカプロン酸、1, 12 - ジパーオキシドデカン二酸、1, 9 - ジパーオキシアゼライン酸、ジパーオキシセバシン酸、ジパーオキシイソフタル酸、2 - デシルジパーオキシブタン - 1, 4 - 二酸及び4, 4' - スルホニル - ビスパーオキシ安息香酸である。

【0021】

このような洗剤及び清浄剤中には、本発明のカチオン性ニトリル系漂白活性化剤は、約0.1 ~ 20%、好ましくは0.5 ~ 10%、特に0.5 ~ 5.0%の重量部でパーオキシ化合物と一緒に含まれることができる。前記パーオキシ化合物の重量部は、通常、2 ~ 40%、好ましくは4 ~ 30%、特に10 ~ 25%である。

10

【0022】

該洗剤及び清浄剤中には、本発明のカチオン性ニトリル系漂白活性化剤の他に、他の適当な漂白活性化剤が慣用の量（約1 ~ 10重量%）で含まれていてもよい。漂白活性化剤としては、O - アシル - またはN - アシル - 基を有する有機化合物、特に活性化されたカルボン酸エステル、特にナトリウム - ノナノイルオキシ - ベンゼンスルホネート、ナトリウム - イソノナノイルオキシ - ベンゼンスルホネート、ナトリウム - 4 - ベンゾイルオキシ - ベンゼンスルホネート、ナトリウム - トリメチルヘキサノイルオキシ - ベンゼンスルホネート、カルボン酸無水物、特にフタル酸無水物、アシル化された多価アルコール、特にトリアセチン、エチレングリコールジアセテート、2, 5 - ジアセトキシ - 2, 5 - ジヒドロフラン、ラクトン、アシラル、カルボン酸アミド、アシルラクタム、アシル化された尿素及びオキサミド、N - アシル化ヒダントイン、例えば1 - フェニル - 3 - アセチルヒダントイン、ヒドラジド、トリアゾール、ヒドロトリアジン、ウラゾール、ジケトペラジド、スルフリルアミド、ポリアシル化されたアルキレンジアミン、例えばN, N, N', N' - テトラアセチルエチレンジアミン、アシル化されたトリアジン誘導体、特に1, 5 - ジアセチル - 2, 4 - ジオキソヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、アシル化されたグリコルリル、特にテトラアセチルグリコルリル、N - アシルイミド、特にN - ノナオイルスクシンイミド、及びアシル化された糖誘導体、特にペンタアセチルグルコース（PAG）、ペンタアセチルフルクトース、テトラアセチルキシロース及びオクタアセチルラクトース、並びにアセチル化及び場合によってはN - アルキル化されたグルカミン及びグルコノラクトン及び/またはN - アシル化されたラクタム、例えばN - ベンゾイルカプロラクタム、更には例えばヨーロッパ特許出願公開第303520号、ヨーロッパ特許出願公開第458396号及びヨーロッパ特許出願公開第464880号に記載されるような四級ニトリル化合物、例えば四級トリアルキルアンモニウムニトリル塩、特にシアノメチルトリメチルアンモニウム塩、また更にはヨーロッパ特許出願公開第790244号に記載されるようなヘテロ環式の置換された四級ニトリル化合物の群から選択されるものが好適である。

20

30

【0023】

上記の慣用の漂白活性化剤に加えてまたはそれらの代わりに、スルホンイミン、開鎖状もしくは環状四級イミニウム化合物、例えばジヒドロイソキノリニウムベタイン及び/または更に別の漂白促進性遷移金属塩または非環式もしくはマクロ環式配位子を有する単核もしくは多核の遷移金属錯体も含まれ得る。

40

【0024】

該洗剤及び清浄剤は一種または二種以上の界面活性剤を含むことができ、この際、特に、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及びこれらの混合物、並びに陽イオン性、双性イオン性もしくは両性界面活性剤が挙げられる。このような界面活性剤は、本発明の洗剤中に、好ましくは1 ~ 50重量%、特に3 ~ 30重量%の量で含まれ、他方、硬質表面用の清浄剤中には、通常は、より少ない量で、すなわち20重量%までの量、特に10重量%までの量、好ましくは0.5 ~ 5重量%の量で含まれる。機械食器洗い工程に使

50

用するための清浄剤では、通常、低発泡性化合物が使用される。

【0025】

適当な陰イオン性界面活性剤は、特に、石鹼、及びスルフェート基もしくはスルホネート基を含むものである。スルホネートタイプの界面活性剤としては、好ましくは $C_9 \sim C_{13}$ -アルキルベンゼンスルホネート、オレフィンスルホネート、すなわちアルケン-及びヒドロキシアルカンスルホネートからなる混合物、並びにジスルホネート、例えば末端もしくは内部二重結合を有するモノオレフィンをガス状三酸化硫黄でスルホン化し、次いでスルホン化生成物をアルカリもしくは酸加水分解することによって得られるものが挙げられる。更に、 $C_{12} \sim C_{18}$ -アルカンを例えばスルホ塩素化もしくはスルホキシド化し、次いで加水分解もしくは中和することによって得られる、アルカンスルホネートも好適である。更に、アルファ-スルホ脂肪酸のエステル(エステルスルホネート)、例えば水素化された椰子脂肪酸、パーム核脂肪酸もしくは獣脂肪酸のアルファ-スルホン化されたメチルエステルも好適であり、これは、脂肪酸分子中に8~20個の炭素原子を有する植物及び/または動物由来の脂肪酸のメチルエステルをスルホン化し、次いで中和して水溶液モノ塩とすることによって製造される。

10

【0026】

更に別の好適な陰イオン性界面活性剤は、硫酸化された脂肪酸グリセリンエステルであり、これはモノエステル、ジエステルもしくはトリエステルまたはこれらの混合物である。アルキル(アルケニル)スルフェートとしては、 $C_{12} \sim C_{18}$ -脂肪アルコール、例えば椰子脂肪アルコール、獣脂肪アルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコールもしくはステアリルアルコールから選ばれる $C_{12} \sim C_{18}$ -脂肪アルコールの硫酸半エステルのアルカリ塩、特にナトリウム塩、または $C_8 \sim C_{20}$ -オキソアルコールの硫酸半エステルのアルカリ塩、特にナトリウム塩及びこの鎖長の第二アルコールの半エステルが好ましい。更に、石油化学に基づき製造された合成直鎖状アルキル基を含む上記の鎖長のアルキル(アルケニル)スルフェートも好ましい。また、2,3-アルキルスルフェートも好適な陰イオン性界面活性剤である。更にまた、1~6モルのエチレンオキシドでエトキシ化された直鎖状もしくは分枝状アルコール、例えば平均して3.5モルのエチレンオキシド(EO)を有する2-メチル分枝 $C_9 \sim C_{11}$ -アルコールまたは1~4個のEOを有する $C_{12} \sim C_{18}$ -脂肪アルコールの硫酸モノエステルも好適である。

20

【0027】

好ましい陰イオン性界面活性剤には、スルホコハク酸とアルコール、好ましくは脂肪アルコール、特にエトキシ化された脂肪アルコールとのモノエステル及び/またはジエステルである、スルホスクシネートまたはスルホコハク酸エステルとも称されるアルキルスルホコハク酸の塩も含まれる。好ましいスルホスクシネートは、 $C_8 \sim C_{18}$ -脂肪アルコール基またはこれらの混合物を含む。更に別の陰イオン性界面活性剤としては、アミノ酸の脂肪酸誘導体、例えばN-メチルタウリンの脂肪酸誘導体(タウリド)及び/またはN-メチルグリシンの脂肪酸誘導体(サルコシネート)などもある。更に別の陰イオン性界面活性剤としては特に石鹼があり、これは、例えば、0.2~5重量%の量で使用される。特に、飽和脂肪酸石鹼、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、水素化されたエルカ酸及びベヘン酸の塩、並びに特に天然の脂肪酸、例えば椰子脂肪酸、パーム核脂肪酸または獣脂肪酸から誘導される石鹼混合物が好適である。

30

40

【0028】

石鹼も含めて上記の陰イオン性界面活性剤は、ナトリウム塩、カリウム塩もしくはアンモニウム塩として、または有機塩基の可溶性の塩、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミンもしくはトリエタノールアミンの塩として存在することができる。好ましくは、上記陰イオン性界面活性剤は、それらのナトリウムもしくはカリウム塩、特にナトリウム塩の形で存在する。陰イオン性界面活性剤は、本発明の洗剤中に、好ましくは0.5~10重量%、特に5~25重量%の量で含まれる。

【0029】

非イオン性界面活性剤としては、好ましくは、アルコキシ化、有利にはエトキシ化

50

されたアルコール、特に第一アルコールであって、好ましくは 8 ~ 18 個の炭素原子及びアルコール 1 モル当たり平均して 1 ~ 12 モルのエチレンオキシド (EO) を有するものが使用される。またこの際、そのアルコール残基は、線状かまたは好ましくは 2 位においてメチル分枝していてもよいが、またはオキシアルコール残基において通例のように、線状の基とメチル分枝の基を混合して含むことができる。しかし、特に、12 ~ 18 個の炭素原子を有する天然由来のアルコール、例えば椰子アルコール、パームアルコール、獣脂アルコールもしくはオレイルアルコールからの線状の基及びアルコール 1 モル当たり平均して 2 ~ 8 個の EO を有するアルコールエトキシレートが好ましい。上記の好ましいエトキシ化アルコールには、例えば、3 もしくは 4 個の EO を有する $C_{12} \sim C_{14}$ -アルコール、7 個の EO を有する $C_9 \sim C_{11}$ -アルコール、3、5、7 もしくは 8 個の EO を有する $C_{13} \sim C_{15}$ -アルコール、3、5 もしくは 7 個の EO を有する $C_{12} \sim C_{18}$ -アルコール、またはこれらの混合物、例えば 3 個の EO を有する $C_{12} \sim C_{14}$ -アルコールと 7 個の EO を有する $C_{12} \sim C_{18}$ -アルコールとの混合物が包含される。上記のエトキシ化度は統計的な平均値であり、特定のものに関しては整数または分数もあり得る。好ましいアルコールエトキシレートは、狭い同族体分布を有する (狭範エトキシレート、NRE)。上記の非イオン性界面活性剤の他、12 個を超える EO を有する脂肪アルコールも使用することができる。これの例は、14、16、20、25、30 もしくは 40 個の EO を有する (獣) 脂肪アルコールである。

10

【0030】

非イオン性界面活性剤には、一般式 $RO(G)_x$ (式中、R は、8 ~ 22 個、好ましくは 12 ~ 18 個の炭素原子を有する、第一直鎖状もしくはメチル分枝状、特に 2 位でメチル分枝した脂肪族基を意味し、そして G は、5 もしくは 6 個の炭素原子を有するグリコシド単位、好ましくはグルコースである) で表されるアルキルグリコシドが包含される。モノグリコシド及びオリゴグリコシドの分布を示すオリゴマー化度 x は、分析的に測定される値として分数であることもできるが、1 ~ 10 の任意数であり、 x は、好ましくは 1.2 ~ 1.4 である。同様に、下記式 (I) で表され、そして基 R^1 CO が、6 ~ 22 個の炭素原子を有する脂肪族アシル基であり、 R^2 が、水素、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、そして [Z] が、3 ~ 10 個の炭素原子及び 3 ~ 10 のヒドロキシ基を有する直鎖状もしくは分枝状ポリヒドロキシアルキル基である、ポリヒドロキシ脂肪酸アミドも好適である。

20

30

【0031】

【化 3】



好ましくは、上記ポリヒドロキシ脂肪酸アミドは、5 または 6 個の炭素原子を有する還元糖、特にグルコースから誘導される。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの群には、上記式 (II) で表され、そして R^3 が、7 ~ 12 個の炭素原子を有する線状または分枝状アルキル基またはアルケニル基であり、 R^4 が、2 ~ 8 個の炭素原子を有する線状、分枝状または環状アルキレン基またはアリーレン基であり、そして R^5 が、1 ~ 8 個の炭素原子を有する線状、分枝状もしくは環状アルキル基またはアリール基またはオキシ-アルキル基であり、この際、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基またはフェニル基が好ましく、そして [Z] が、アルキル鎖が少なくとも二つのヒドロキシ基で置換された線状ポリヒドロキシアルキル基であるか、またはこの基のアルコキシ化、好ましくはエトキシ化もしくはプロポキシ化された誘導体である、化合物も包含される。ここで [Z] は、好ましくは、糖、例えばグルコース、フルクトース、マルトース、ラクトース、ガラクトース、マンノースまたはキシロースを還元的にアミン化することによっても得られる。N-アルコキシ-また

40

50

はN - アリルオキシ - 置換化合物は、触媒としてのアルコキシドの存在下に、脂肪酸メチルエステルと反応させることによって、所望のポリヒドロキシ脂肪酸アミドに転化することができる。

【0032】

唯一の非イオン性界面活性剤としてまたは他の非イオン性界面活性剤と組み合わせて、特にアルコキシ化された脂肪アルコール及び/またはアルキルグリコシドと一緒に使用される、好ましく使用される非イオン性界面活性剤の更に別の群は、アルコキシ化、好ましくはエトキシ化されているかまたはエトキシ化かつプロポキシ化された脂肪酸アルキルエステル、好ましくはアルキル鎖中に1～4個の炭素原子を有するこの種のもの、特に脂肪酸メチルエステルである。アミノオキシドタイプの非イオン性界面活性剤、例えばN - 椰子アルキル - N, N - ジメチルアミノオキシド及びN - 獣脂アルキル - N, N - ジヒドロキシエチルアミノオキシド、並びに脂肪酸アルカノールアミドタイプの非イオン性界面活性剤も好適であり得る。

10

【0033】

更に別の界面活性剤としては、所謂ゲミニ界面活性剤 (Gemini - T e n s i d e) がある。これは、一般的に、1分子当たり二つの親水性基を有する化合物を意味する。これらの基は、通常、所謂“スパーサー”によって互いに隔離されている。このスパーサーは、通常、炭化水素鎖であり、この鎖は、上記の親水性基が互いに独立して振る舞え得る十分な間隔を持てるように十分な長さであるのがよい。このような界面活性剤は、一般的に、非常に低い臨界ミセル濃度及び水の表面張力を著しく低減させる能力を特徴とする。また、ゲミニ - ポリヒドロキシ脂肪酸アミドまたはポリ - ポリヒドロキシ脂肪酸アミドも使用することができる。更に別のタイプの界面活性剤は、デントリマー性構造 (d e n t r i m e r e S t r u k t u r) を有することができる。

20

【0034】

有機もしくは無機ビルダーとしては、カルシウムイオンを析出させるかまたは錯化することができる、中性もしくは特にアルカリ性の反応性塩が好適である。好適でそして特に環境的な懸念のないビルダー物質は、一般式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{(2x+1)}$ (式中、Mはナトリウムもしくは水素であり、xは1.9～2.2、好ましくは1.9～4の数であり、そしてyは0～3.3の数である) で表される結晶性層状ケイ酸塩、例えばNa - SKS - 5 (- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、Na - SKS - 7 (- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、ナトロシリット)、Na - SKS - 9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、Na - SKS - 10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、カネミット)、Na - SKS - 11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) 及びNa - SKS - 13 (NaHSi_2O_5)、特にNa - SKS - 6 (- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、並びに微結晶性合成含水ゼオライト、特に100～200mgCaO/gの範囲のカルシウム結合能を有するNaAタイプのゼオライトである。

30

【0035】

ゼオライト及び層状ケイ酸塩は、20重量%までの量で組成物中に含まれ得る。

【0036】

更に、中和されていないかまたは部分的に中和された(コ)ポリマー性ポリカルボン酸も好適である。この種のものには、アクリル酸もしくはメタクリル酸のホモポリマー、またはこれらと更に別のエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーが包含される。上記のエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、アクロレイン、ジメチルアクリル酸、エチルアクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メタ(- アリルスルホン酸)、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、並びにリン基含有モノマー、例えばビニルリン酸、アリルリン酸及びアクリルアミドメチルプロパンリン酸及びこれらの塩、並びにヒドロキシエチル(メタ)アクリレートスルフェート、アリルアルコールスルフェート及びアリルアルコールホスフェートなどが挙げられる。

40

【0037】

好ましい(コ -)ポリマーは、1000～100000g/モル、好ましくは2000

50

～ 7 5 0 0 0 g / モル、特に 2 0 0 0 ～ 3 5 0 0 0 g / モルの平均分子量を有する。酸基の中和度は、有利には 0 ～ 9 0 %、好ましくは 1 0 ～ 8 0 %、特に 3 0 ～ 7 0 % である。

【 0 0 3 8 】

適当なポリマーには、とりわけ、アクリル酸のホモポリマー、及び（メタ - ）アクリル酸とマレイン酸もしくはマレイン酸無水物とのコポリマーが包含される。

【 0 0 3 9 】

更に別の好適なコポリマーは、4 ～ 8 個の炭素原子を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸もしくはその塩 1 0 ～ 7 0 重量 %、3 ～ 1 0 個の炭素原子を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸もしくはその塩 2 0 ～ 8 5 重量 %、鹸化後にポリマー鎖上にヒドロキシ基を遊離させる単不飽和モノマー 1 ～ 5 0 重量 %、及び更に別のラジカル共重合可能なモノマー 0 ～ 1 0 重量 % を重合することによって得ることができるターポリマーから誘導される。

10

【 0 0 4 0 】

モノサッカライド、オリゴサッカライド、ポリサッカライドもしくは変性したポリサッカライド並びに動物性もしくは植物性タンパク質のグラフトポリマーも同様に好適である。

【 0 0 4 1 】

好ましいものは、糖及び他のポリヒドロキシ化合物及びモノマー混合物からなるコポリマーである。前記モノマー混合物は、 $C_3 \sim C_{10}$ - モノカルボン酸及び / またはこれと単価のカチオンとの塩の混合物あるいはモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ - モノカルボン酸を 4 5 ～ 9 6 重量 %、モノエチレン性不飽和モノスルホン酸基含有モノマー、モノエチレン性不飽和硫酸エステル、ビニルリン酸エステル及び / またはこれらの酸と単価のカチオンとの塩を 4 ～ 5 5 重量 %、及びモノエチレン性不飽和化合物 1 モル当たり 2 ～ 5 0 モルのアルキレンオキシドで変性された水溶性不飽和化合物を 0 ～ 3 0 重量 % で含む。

20

【 0 0 4 2 】

更に別の好適なポリマーは、中和されていないかもしくは部分的にのみ中和された形の、ポリアスパラギン酸またはその誘導体である。特に好ましいものは、上記のポリスクシンイミドの加水分解で通常生ずるような、ポリアスパラギン酸の塩上にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及び更に別のエチレン性不飽和モノマーがグラフトしたグラフトポリマーである。この際、部分的にのみ中和された形のポリアスパラギン酸の製造のために他の場合では必要な酸の添加を無しで済ませることができる。ポリアスパラギン酸塩の量は、通常、ポリマー中に組み込まれた全てのカルボキシ基の中和度が 8 0 %、好ましくは 6 0 % を超えないように選択される。

30

【 0 0 4 3 】

更に別の使用可能なビルダーは、例えば、好ましくはナトリウム塩の形で使用されるポリカルボン酸、例えばクエン酸、特にクエン酸三ナトリウム及びクエン酸三ナトリウム二水和物、ニトリロトリ酢酸及びその水溶性の塩； カルボキシメチルオキシコハク酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、モノ - もしくはジヒドロキシコハク酸、 - ヒドロキシプロピオン酸、グルコン酸、メリット酸、ベンゾポリカルボン酸のアルカリ金属塩、並びに米国特許第 4 1 4 4 2 2 6 号及び同第 4 1 4 6 4 9 5 号に記載のものである。

40

【 0 0 4 4 】

また、アルカリ性、中性もしくは酸性のナトリウムまたはカリウム塩の形で存在し得るリン酸塩含有ビルダー、例えばリン酸アルカリも好適である。これの例は、リン酸三ナトリウム、二リン酸四ナトリウム、リン酸二水素二ナトリウム、三リン酸五ナトリウム、いわゆるヘキサメタリン酸ナトリウム、5 ～ 1 0 0 0、特に 5 ～ 5 0 のオリゴマー化量を有するオリゴマー性リン酸三ナトリウム、並びにナトリウム塩とカリウム塩とを含む混合物である。これらのビルダー物質は、5 ～ 8 0 重量 % の割合で配合されることができ、好ましい配合量は 1 0 ～ 6 0 重量 % である。

【 0 0 4 5 】

液状組成物の所望の粘度は、水及び / または有機溶剤を加えるか、または有機溶剤と増

50

粘剤との組み合わせを加えることによって調節することができる。

【0046】

原則的には、全ての一価もしくは多価アルコールが有機溶剤として使用することができる。好ましくは、1～4個の炭素原子を有するアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、直鎖状もしくは分枝状ブタノール、グリセリン、及びこれらのアルコールの混合物が使用される。更に別の好ましいアルコールは、2000未満の相対分子量を有するポリエチレングリコールである。特に、200～600の相対分子量を45重量%までの量で及び400～600の相対分子量を有するポリエチレングリコールを5～25重量%の量で使用することが好ましい。溶剤からなる有利な混合物の一つはモノマー性アルコールからなり、例えばエタノール及びポリエチレングリコールを0.5:1～1.2:1の比で含んでなる。

10

【0047】

更に別の好適な溶剤は、例えば、トリアセチン（グリセリントリアセテート）及び1-メトキシ-2-プロパノールである。

【0048】

増粘剤としては、好ましくは、硬化したヒマシ油、長鎖脂肪酸の塩（これらは好ましくは0～5重量%、特に0.5～2重量%の量で使用される）、例えばステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム及びステアリン酸チタン、またはベヘン酸のナトリウム及び/またはカリウム塩、並びにポリサッカライド、特にキサンタンガム、グアーグアー、アガーアガー、アルギネート及びチロース、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロース、更には脂肪酸の高分子量ポリエチレングリコールモノ-もしくはジエステル、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、並びに電解質、例えば食塩及び塩化アンモニウムが使用される。

20

【0049】

増粘剤としては、架橋（例えば、スクロースのポリアリルエーテル1%で架橋）されておりそして100万を超える相対分子量を有する、水溶性ポリアクリレートが好適である。これの例は、Carbopol^(R)（カルボポール）940及び941の名称で入手できるポリマーである。この架橋されたポリアクリレートは、1重量%を超えない量、好ましくは0.2～0.7重量%の量で使用される。

30

【0050】

本発明の組成物中に場合によっては含まれる酵素には、プロテアーゼ類、アミラーゼ類、ブルナーゼ類、セルラーゼ類、クチナーゼ類及び/またはリパーゼ類、例えばBLAP^(R)、Optimase^(R)（オプチマーゼ）、Opticlean^(R)（オプチクリーン）、Maxacal^(R)（マキサカル）、Maxapem^(R)（マキサペム）、Durazym^(R)（デュラザイム）、Purafect^(R)（ブラフェクト）OxP、Esperase^(R)（エスペラーゼ）及び/またはSavinase^(R)（サビナーゼ）などのプロテアーゼ類、Termamy^(R)（ターマミー）、Amylase（アミラーゼ）-LT、Maxamyl^(R)（マキサミル）、Duramyl^(R)（デュラミル）、Purafectel（ブラフェクト）OxAmなどのアミラーゼ類、Celluzyme^(R)（セルザイム）、Carezyme^(R)（カレザイム）、K-AC^(R)及び/または国際公開第96/34108号及び国際公開96/34092号から公知のセルラーゼなどのセルラーゼ類、及び/またはLipolase^(R)（リポラーゼ）、Lipomax^(R)（リボマックス）、Lumafast^(R)（ルマファスト）及び/またはLipozym^(R)（リボザイム）などのリパーゼ類などがある。使用される酵素は、例えば国際公開第92/111347号または国際公開第94/23005号に記載のように、時期尚早の失活から保護するために、キャリア物質に吸着させるか及び/またはコーティング物質中に埋め込むことができる。これらは、本発明の洗剤及び清浄剤中に好ましくは10重量%までの量で、特に0.05～5重量%の量で含まれ、この際、特に好ましくは耐酸化分解性の酵素が使用される。

40

50

【 0 0 5 1 】

好ましくは、本発明の自動食器洗い機用清浄剤は、慣用のアルカリキャリア、例えばアルカリケイ酸塩、アルカリ炭酸塩及び／またはアルカリ炭酸水素塩を含む。慣用のアルカリキャリアには、炭酸塩、炭酸水素塩、及び $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (M = アルカリ原子) のモル比が 1 : 1 ~ 2 . 5 : 1 であるアルカリケイ酸塩などがある。この際、アルカリケイ酸塩は、全組成物を基準にして 4 0 重量 % までの量、特に 3 ~ 3 0 重量 % の量で含まれ得る。本発明の清浄剤中に好ましく使用されるアルカリキャリアシステムは、炭酸塩及び炭酸水素塩からなる混合物、好ましくは炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムからなる混合物であり、これは、5 0 重量 % までの量、好ましくは 5 ~ 4 0 重量 % の量で含まれ得る。

【 0 0 5 2 】

更に別の本発明の対象は、各々全組成物を基準にして水溶性ビルダー成分を 1 5 ~ 6 5 重量 %、特に 2 0 ~ 6 0 重量 % の割合で、酸素に基づく漂白剤を 5 ~ 2 5 重量 %、特に 8 ~ 1 7 重量 % の割合で含み；そして一種または二種以上の上記に定義したカチオン性ニトリル活性化剤を 0 . 1 ~ 5 重量 % の割合で含む、食器の機械清浄用の組成物である。このような組成物は、好ましくは低アルカリ性であり、すなわちその重量 % 溶液は、8 ~ 1 1 . 5 の pH 値、特に 9 ~ 1 1 の pH 値を有する。

【 0 0 5 3 】

更に別の態様においては、本発明の自動食器洗い機用の組成物は、水溶性有機ビルダー、特にアルカリクエン酸塩を 2 0 ~ 6 0 重量 % の割合で、アルカリ炭酸塩を 3 ~ 2 0 重量 % の割合で及びアルカリニケイ酸塩を 3 ~ 4 0 重量 % の割合で含む。

【 0 0 5 4 】

銀を腐食から保護するため、本発明の食器洗い用清浄剤中に銀腐食防止剤を使用することができる。好ましい銀腐食防止剤は、有機系硫化物、例えばシスチン及びシステイン、二価もしくは三価フェノール、場合によってはアルキルもしくはアリール置換されたトリアゾール、例えばベンゾトリアゾール、イソシアヌル酸、チタン - 、ジルコニウム - 、ハフニウム - 、モリブデン - 、バナジウム - もしくはセリウム - 塩及び／または - 錯体である。

【 0 0 5 5 】

本組成物が、その使用中に発泡しすぎる場合には、6 重量 % まで、好ましくは約 0 . 5 ~ 4 重量 % の割合で発泡調整化合物、好ましくはシリコーン、パラフィン、パラフィンとアルコールとの組み合わせ、疎水化されたシリカ、ビス脂肪酸アミド並びにこれらの混合物、及び他の更に別の商業的に入手できる公知の発泡抑制剤からなる群から選択される化合物を加えることができる。好ましくは、発泡抑制剤、特にシリコーン及び／またはパラフィン含有発泡抑制剤は、水中に可溶かもしくは分散可能な顆粒状キャリア物質に結合させる。この際、特に、パラフィンとビステアリルエチレンジアミドを含む混合物が好ましい。本発明の組成物の更に別の任意成分は、例えば香油である。

【 0 0 5 6 】

本発明の組成物に使用できる有機溶剤、特に本発明の組成物が液状かまたはペースト状の場合において使用できる有機溶剤には、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコール、特にメタノール、エタノール、イソプロパノール及び *tert* - ブタノール、2 ~ 4 個の炭素原子を有するジオール、特にエチレングリコール及びプロピレングリコール、並びにこれらの混合物、及び上記の部類の化合物から誘導可能なエーテルなどがある。このような水混和性溶剤は、好ましくは、本発明の清浄剤中に 2 0 重量 % を超えない量、特に 1 ~ 1 5 重量 % の量で存在する。

【 0 0 5 7 】

残りの成分を混合することによって自ずから生じない所望の pH 値に調整するために、本発明の組成物は、系及び環境に適合性の酸、特にクエン酸、酢酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、コハク酸、グルタル酸及び／またはアジピン酸、または鉍酸、特に硫酸もしくはアルカリ硫酸水素塩、あるいは塩基、特に水酸化アンモニウムまたは水酸化アルカリを含むことができる。このような pH 調整剤は、本発明の組成物中に好ましく

10

20

30

40

50

は10重量%を超えない量、特に0.5~6重量%の量で含まれる。

【0058】

防腐剤としては、例えばフェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、ペンタジオールまたはソルビン酸が好適である。

【0059】

真珠光沢剤としては、例えば、グリコールジステアリン酸エステル、例えばエチレングリコールジステアレート、または脂肪酸モノグリコールエステルが使用できる。塩またはエクステンダーとしては、例えば硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムまたはケイ酸ナトリウム（水ガラス）が挙げられる。

【0060】

更に別の添加剤の個々の典型例としては、ホウ酸ナトリウム、デンプン、サッカロース、ポリデキストロース、RAED、スチルベン化合物、メチルセルロース、トルエンシルホネート、クメンシルホネート、石鹼及びシリコンが挙げられる。

【0061】

本発明の組成物は、好ましくは、粉末状、顆粒状またはタブレットの形の調合物として存在し、これらは、公知方法、例えば、熱に強い成分を混合、造粒、ローラー圧縮及び/または噴霧乾燥し、そしてより不安定な成分（これは特に酵素、漂白剤及び漂白活性化剤などである）をそれに混入することによって製造することができる。本発明では、水性のもしくは他の慣用の溶剤を含む溶液の形の組成物は、そのまままたは溶液として自動ミキサー中に投入できる成分を単に混合することによって特に有利に製造される。

【0062】

高められた嵩密度、特に650 g/L~950 g/Lの嵩密度を有する粒状組成物を製造するためには、ヨーロッパ特許第0486592号から公知の、押出段階を含む方法が好ましい。造粒工程を用いた更に別の好ましい製造法は、ヨーロッパ特許第0642576号に記載されている。800~1000 g/Lの大きい嵩密度を有する、ダスチングがなく貯蔵安定性でそして流動性の粉末及び/または顆粒の形の発明の組成物の製造は、第一の工程において、ビルダー成分を、液状混合成分の少なくとも一部と混合してこのプレミックスの嵩密度を高め、その後、こうして得られたプレミックスと、望ましいならば、中間の乾燥工程の後にカチオン性ニトリル系活性化剤を含む残りの成分とを組み合わせることによって行うことができる。

【0063】

タブレットの形の発明の組成物を製造するためには、好ましくは、全ての成分を混合機中で一緒に混合し、そしてこの混合物を、慣用のタブレット成形機、例えばエキセンプレスまたはロータリープレスを用いてプレス成形することによって行う。それによって、壊れにくい、使用条件下では十分に短時間のうちに溶解する、通常は150 Nを超える曲げ強さを有するタブレットが問題無く得られる。好ましくは、こうして製造されたタブレットは、3乃至5 mm~40 mmの直径で、1乃至5 g~40 g、特に20 g~30 gの重量を有する。

【0064】

既に上に挙げた成分の他、本発明の洗剤及び清浄剤は、慣用の添加剤のどのようなものでもこのような組成物に慣用の量で含むことができる。

【実施例】

【0065】

例1：（シアノメチル）-ジ-n-ヘキシル-メチル-アンモニウムクロライドの合成

ジヘキシル-メチルアミン10 g（0.05 mol）を、室温下にアセトン50 ml中に仕込んだ。10分間の間に、クロロアセトニトリル3.8 g（0.05 mol）を滴下し、そして約8時間50で攪拌した。その後、TLC監視はもはや原料の存在を示さなかった。この混合物を完全に濃縮しそしてその残留物をジエチルエーテルで三回洗浄した。各エーテル性相と一緒にしたものから、ロータリーエバポレーターで溶剤を完全に除去した。（シアノメチル）-ジ-n-ヘキシル-メチルアンモニウムクロライド12.7 g

10

20

30

40

50

(0.046 mol) が黄色の粘性の油性物として得られた。これは92%の収率に相当する。

例2：ジ-n-ヘキシルアミノアセトニトリルの合成

ジ-n-ヘキシルアミン95.6 g (0.5 mol) を、無水エタノール200 ml 中に溶解し、そして炭酸ナトリウム26.5 g (0.25 mol) と混合した。室温下に、30分間の間にクロロアセトニトリル37.8 g (0.5 mol) を滴下した。60で16時間、後攪拌し、そしてこの反応混合物を水800 ml に注ぎ入れた。相を分離した後、有機相を各々50 ml の水を用いて三回洗浄し、塩化メチレン中に取り入れ、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、濾過しそして濃縮した。淡褐色の液体が得られ、これを分別蒸留することによって精製した。25 mbar で104~111 の間の留分を集めた。純粋なジ-n-ヘキシルアミノ-アセトニトリルが95.6 g (0.43 mol) 得られた、これは86%の収率に相当する。

10

例3：(シアノメチル)-ジ-n-ヘキシル-メチル-アンモニウム-メトスルフェートの合成

ジ-n-ヘキシルアミノアセトニトリル11.2 g (0.05 mol) をアセトニトリル50 ml 中に仕込んだ。5分間の間に、ジメチルスルフェート6.3 g (0.05 mol) を滴下し、そしてこの混合物を室温で約120分間攪拌した。得られた透明な溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、そしてその残留物をジエチルエーテルから結晶化させた。得られた結晶泥を吸引濾過した後、ジエチルエーテルで後洗浄し、そして減圧乾燥室中で乾燥した。(シアノメチル)-ジ-n-ヘキシル-メチルアンモニウム-メトスルフェート16.8 g (0.048 mol) が白色の結晶性固形物として得られた。これは96%の収率に相当する。

20

例4：(シアノメチル)-ジ-n-ヘキシル-メチル-アンモニウム-ベンゼンスルホネートの合成

ジ-n-ヘキシルアミノアセトニトリル18.0 g (0.08 mol) を、酢酸エチルエステル50 ml 中に仕込んだ。室温下に10分間の間に、ベンゼンスルホン酸メチルエステル13.8 g (0.08 mol) をこの溶液に滴下した。室温下に24時間、後攪拌し、そして得られた透明な溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した。その残留物をジエチルエーテルと一緒に攪拌し、そして析出した固形物を吸引濾過した。ジエチルエーテルで洗浄した後、減圧乾燥室中50で乾燥した。(シアノメチル)-ジ-n-ヘキシル-メチルアンモニウム-ベンゼンスルホネート20.5 g (0.052 mol) が白色の粉末として得られた、これは65%の収率に相当する。

30

例5：ジ-n-オクチルアミノアセトニトリルの合成

ジ-n-オクチルアミン73.9 g (0.3 mol) を、炭酸ナトリウム31.8 g (0.3 mol) と一緒に無水エタノール中に仕込んだ。室温下にクロロアセトニトリル22.9 g (0.3 mol) を加え、そして薄層クロマトグラフィー(固定層：シリカゲル；移動層：メタノール)を用いてもはや原料が検出できなくなるまで還流下に後攪拌した。この反応混合物を濾過し、そして濾液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固した。その残留物を分別蒸留に付した。145及び0.04 mbar の圧力で純粋(NMR分光分析で測定)な留分を得た。透明な液体の形のジ-n-オクチルアミノ-アセトニトリル58.4 g (0.21 mol) が単離された。これは69%の収率に相当する。

40

例6：(シアノメチル)-ジ-n-オクチル-メチル-アンモニウム-トルエンスルホネートの合成

ジ-n-オクチルアミノアセトニトリル28.1 g (0.1 mol) を、トルエンスルホン酸メチルエステル18.6 g (0.1 mol) と一緒に酢酸エチルエステル100 ml 中で60で16時間攪拌した。得られた透明な溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、そしてその残留物をジエチルエーテル中で攪拌した。生じた固形物を吸引濾過し、ジエチルエーテルで洗浄しそして減圧乾燥した。(シアノメチル)-ジ-n-オクチル-メチルアンモニウム-トルエンスルホネート15.7 g (0.034 mol) が白色の固形物として得られた。これは34%の収率に相当する。

50

例 7 : クメンスルホン酸メチルエステルの合成

塩化チオニル 594.9 g (5.0 mol) を、DMF 1 g と一緒に仕込み、そして室温から始めてクメンスルホン酸ナトリウム 222.2 g (1.0 mol) をゆっくりと少しずつ加えた。還流下に 16 時間攪拌しそして冷却後、クロロホルム 250 ml を加えた。濾過後、過剰の塩化チオニルを、クロロホルムと一緒に減圧下に除去した。メタノール 250 ml を加え、そして 25 の温度で 25 % 濃度苛性ソーダ溶液を用いて pH 値を 7.0 に調節した。次いで、ジクロロメタンと一緒に攪拌し、得られた有機相をロータリーエバポレーターで濃縮し、そしてその残留物を減圧下に分別蒸留した。102 及び 0.03 mbar で、クメンスルホン酸メチルエステル 96.9 g (0.44 mol) が透明な液体として単離された。これは 44 % の収率に相当する。

10

例 8 : (シアノメチル) - ジ - n - オクチル - メチルアンモニウムクメンスルホネートの合成

ジ - n - オクチルアミノアセトニトリル 28.1 g (0.1 mol) を酢酸エチルエステル 100 ml 中に仕込み、そしてクメンスルホン酸メチルエステル 21.4 g (0.1 mol) を加えた後に、還流下に 16 時間攪拌した。得られた固形物を吸引濾過し、ジエチルエーテルで洗浄し、そして減圧乾燥した。(シアノメチル) - ジ - n - オクチル - メチルアンモニウム - クメンスルホネート 20.0 g (0.04 mol) が白色の固形物として得られた。これは 40 % の収率に相当する。

例 9 :

本発明のカチオン性ニトリル化合物を用いて、漂白剤調合物を製造し、これを用いて疎水性の汚れ (カレー) に対する洗浄試験を行った。この漂白剤調合物の基本部は、リン酸塩不含の基本洗剤 (クレフェルト在の W F K - テストゲウェーベ GmbH の標準洗剤 W M P) の水溶液であり、この水溶液は、15 ° d H の水中 2 g / L の W M P の濃度を有する。これに、過ホウ酸ナトリウム一水和物 0.5 g / L 及び様々な量のカチオン性ニトリル化合物を計量して添加した。

20

【 0 0 6 6 】

これらの調合物を用いて、カレーで汚したヴェッシュェライフォルシャंक・クレフェルト (W F K) の漂白感応性標準試験布 (B C - 4) を、リニテスト装置 (ヘレウス製) 中で、恒温洗浄条件下に 20 または 40 の温度で処理に付した。30 分間の洗浄時間の後、これらの布切片を水で濯ぎ、乾燥しそしてアイロンがけした。次いで、漂白作用を、白色度測定装置 [E L R E P H O (エルレフォ) 2000、データカラー社) を用いて洗浄工程前と後の反射率の差 R (調合物 + 活性化剤) を測定することによって定量化した。この R 値 (調合物 + 活性化剤) 及びカチオン性ニトリル化合物不使用の対照試験において測定された値 R (調合物) から、以下の表に記載の R 値を算出した。これらの値は、カチオン性ニトリル化合物を添加することによって得られた漂白作用向上の直接的な指標となる。

30

$$R = R (\text{調合物} + \text{活性化剤}) - R (\text{調合物})$$

本発明のカチオン性ニトリル化合物 3 ~ 7、及び比較物質 1 及び 2 を含む漂白剤組成物を調製した。

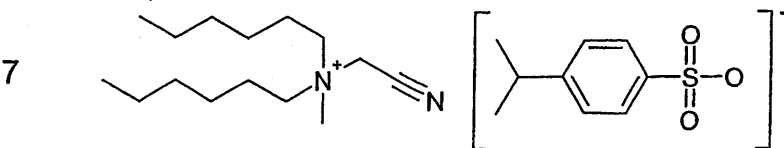
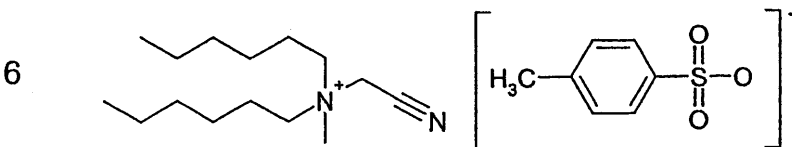
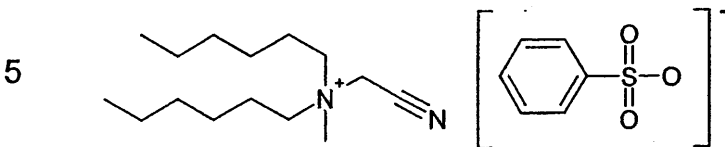
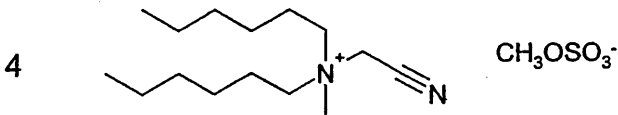
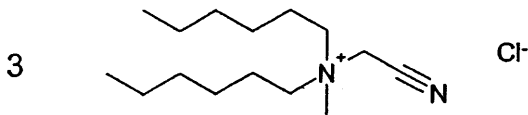
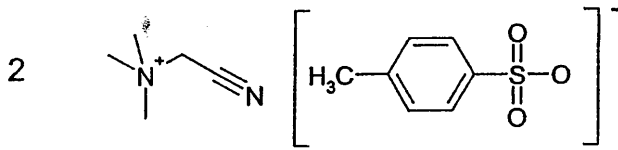
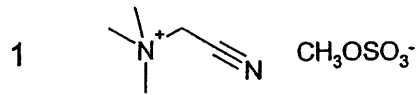
【 0 0 6 7 】

化合物 1 ~ 7 は以下のものである。

40

【 0 0 6 8 】

【化 4】



活性化剤 3 及び 4 を用いて、0.3 もしくは 0.5 g / L の濃度で 20 もしくは 40 の温度下に洗浄試験を行った。結果を、表 1 において活性化剤 1 と比較する。

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

表 1 : 活性化剤 3 及び 4 の試験結果 ($\Delta \Delta R$ 値)

洗浄条件	活性化剤 3	活性化剤 4	活性化剤 1
20℃; c (活性化剤) = 0.3 g/L	4.1	2.3	1.8
20℃; c (活性化剤) = 0.5 g/L	4.0	3.5	2.0
40℃; c (活性化剤) = 0.3 g/L	5.0	4.7	4.2
40℃; c (活性化剤) = 0.5 g/L	7.3	5.6	4.1

活性化剤 5 ~ 7 について、0.25 g / L の濃度で 20 もしくは 40 の温度下に洗浄試験を行った。結果を表 2 において活性化剤 2 及び T A E D と比較する。

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

表 2 : 活性化剤 5 ～ 7 の試験結果 ($\Delta \Delta R$ 値) ; c (活性化剤) = 0.25g/L

洗浄条件	活性化剤 5	活性化剤 6	活性化剤 7	活性化剤 2	T A E D
20℃	2.9	2.8	4.1	2.6	0.1
40℃	4.6	4.6	5.6	3.1	1.3

10

上記の試験は、本発明のカチオン性ニトリルが、従来技術のカチオン性活性化剤または T A E D と比較して、疎水性の汚れに対しより良好な漂白作用を発揮することを示している。本発明のカチオン性ニトリルの更に別の有用な性質は、色落ちが少ないことと繊維の損傷が少ないことである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/02543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D3/39 C07C255/24		
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) IPC 7 C11D C07C		
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, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DAVID B. LUTEN, JR: "The Preparation of Aminonitriles and their Quaternary Ammonium Derivatives" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, no. 3, 1938, pages 588-597, XP002245667 page 592; example 28; table II	1-5
A	EP 0 464 880 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8 January 1992 (1992-01-08)	
A	EP 0 303 520 A (KAO CORP) 15 February 1989 (1989-02-15)	
A	US 6 174 853 B1 (SCHUERMANN GREGOR ET AL) 16 January 2001 (2001-01-16)	
<input 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 26 June 2003		Date of mailing of the international search report 10/07/2003
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 Bedel, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02543

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0464880	A	08-01-1992	AU 635842 B2	01-04-1993
			AU 7731991 A	05-12-1991
			BR 9102223 A	07-01-1992
			CA 2043210 A1	01-12-1991
			DE 69105836 D1	26-01-1995
			EP 0464880 A1	08-01-1992
			IN 172906 A1	01-01-1994
			JP 4253947 A	09-09-1992
			JP 8032672 B	29-03-1996
			KR 9502601 B1	23-03-1995
			NO 912036 A	02-12-1991
			US 5281361 A	25-01-1994
			ZA 9104149 A	27-01-1993
EP 0303520	A	15-02-1989	JP 1242699 A	27-09-1989
			JP 2017160 A	22-01-1990
			JP 2538646 B2	25-09-1996
			JP 1045499 A	17-02-1989
			JP 1953305 C	28-07-1995
			JP 6078555 B	05-10-1994
			JP 1069697 A	15-03-1989
			JP 1963530 C	25-08-1995
			JP 6089358 B	09-11-1994
			JP 1068347 A	14-03-1989
			JP 1905935 C	24-02-1995
			JP 6029230 B	20-04-1994
			AU 617686 B2	05-12-1991
			AU 2092088 A	16-02-1989
			DE 3889165 D1	26-05-1994
			DE 3889165 T2	04-08-1994
			DK 451488 A	15-02-1989
			EP 0303520 A2	15-02-1989
			ES 2063040 T3	01-01-1995
			KR 9105027 B1	22-07-1991
			NO 883581 A , B,	15-02-1989
			NZ 225815 A	26-04-1991
			NZ 233651 A	26-04-1991
			US 4915863 A	10-04-1990
			US 4978770 A	18-12-1990
			CN 1022929 B	01-12-1993
US 6174853	B1	16-01-2001	DE 19649384 A1	04-06-1998
			AT 204901 T	15-09-2001
			AU 5653998 A	22-06-1998
			BR 9713457 A	28-03-2000
			DE 59704478 D1	04-10-2001
			DK 941299 T3	08-10-2001
			WO 9823718 A2	04-06-1998
			EP 0941299 A2	15-09-1999
			ES 2162687 T3	01-01-2002
			JP 2001504882 T	10-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02543

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D3/39 C07C255/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C11D C07C

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, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DAVID B. LUTEN, JR: "The Preparation of Aminonitriles and their Quaternary Ammonium Derivatives" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Nr. 3, 1938, Seiten 588-597, XP002245667 Seite 592; Beispiel 28; Tabelle II ----	1-5
A	EP 0 464 880 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8. Januar 1992 (1992-01-08) ----	
A	EP 0 303 520 A (KAO CORP) 15. Februar 1989 (1989-02-15) ----	
A	US 6 174 853 B1 (SCHUERMANN GREGOR ET AL) 16. Januar 2001 (2001-01-16) -----	

☐ 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 befragt 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

26. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2003

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

Bedel, C

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0464880	A	08-01-1992	AU 635842 B2 01-04-1993
			AU 7731991 A 05-12-1991
			BR 9102223 A 07-01-1992
			CA 2043210 A1 01-12-1991
			DE 69105836 D1 26-01-1995
			EP 0464880 A1 08-01-1992
			IN 172906 A1 01-01-1994
			JP 4253947 A 09-09-1992
			JP 8032672 B 29-03-1996
			KR 9502601 B1 23-03-1995
			NO 912036 A 02-12-1991
			US 5281361 A 25-01-1994
			ZA 9104149 A 27-01-1993
EP 0303520	A	15-02-1989	JP 1242699 A 27-09-1989
			JP 2017160 A 22-01-1990
			JP 2538646 B2 25-09-1996
			JP 1045499 A 17-02-1989
			JP 1953305 C 28-07-1995
			JP 6078555 B 05-10-1994
			JP 1069697 A 15-03-1989
			JP 1963530 C 25-08-1995
			JP 6089358 B 09-11-1994
			JP 1068347 A 14-03-1989
			JP 1905935 C 24-02-1995
			JP 6029230 B 20-04-1994
			AU 617686 B2 05-12-1991
			AU 2092088 A 16-02-1989
			DE 3889165 D1 26-05-1994
			DE 3889165 T2 04-08-1994
			DK 451488 A 15-02-1989
			EP 0303520 A2 15-02-1989
			ES 2063040 T3 01-01-1995
			KR 9105027 B1 22-07-1991
			NO 883581 A ,B, 15-02-1989
			NZ 225815 A 26-04-1991
			NZ 233651 A 26-04-1991
			US 4915863 A 10-04-1990
			US 4978770 A 18-12-1990
			CN 1022929 B 01-12-1993
US 6174853	B1	16-01-2001	DE 19649384 A1 04-06-1998
			AT 204901 T 15-09-2001
			AU 5653998 A 22-06-1998
			BR 9713457 A 28-03-2000
			DE 59704478 D1 04-10-2001
			DK 941299 T3 08-10-2001
			WO 9823718 A2 04-06-1998
			EP 0941299 A2 15-09-1999
			ES 2162687 T3 01-01-2002
			JP 2001504882 T 10-04-2001

フロントページの続き

(72)発明者 ゼーバッハ・ミヒャエル

ドイツ連邦共和国、ホーフハイム、ルイーゼンヴェーク、7

(72)発明者 ラインハルト・ゲルト

ドイツ連邦共和国、ケルクハイム、フライ - ヘル - フォン - シュタイン - ストラーセ、37

Fターム(参考) 4H003 DA01 DA05 EB12 EE05 FA43

4H006 AA01 AA03 AB68

4L055 AD09 AD20 BB19 EA30 FA12