

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5383479号
(P5383479)

(45) 発行日 平成26年1月8日 (2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日 (2013.10.11)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 1 D 17/06 (2006.01)

C 1 1 D 17/06

C 1 1 D 17/08 (2006.01)

C 1 1 D 17/08

C 1 1 D 3/39 (2006.01)

C 1 1 D 3/39

C 1 1 D 3/395 (2006.01)

C 1 1 D 3/395

C 1 1 D 3/43 (2006.01)

C 1 1 D 3/43

請求項の数 15 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-503577 (P2009-503577)
 (86) (22) 出願日 平成19年4月3日 (2007.4.3)
 (65) 公表番号 特表2009-532548 (P2009-532548A)
 (43) 公表日 平成21年9月10日 (2009.9.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/053254
 (87) 国際公開番号 W02007/115979
 (87) 国際公開日 平成19年10月18日 (2007.10.18)
 審査請求日 平成20年12月2日 (2008.12.2)
 (31) 優先権主張番号 06112200.8
 (32) 優先日 平成18年4月4日 (2006.4.4)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100128679
 弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーで層状に包囲された漂白系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒から選択される少なくとも1種の成分を含有している漂白系において、この漂白系は少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されており、且つこのポリマーはウレタン基及び尿素基を有していることを特徴とする、漂白系。

【請求項 2】

少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されている漂白系は、粒子形であることを特徴とする、請求項 1 に記載の漂白系。

【請求項 3】

平均粒径は0.01～5 mmであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の漂白系。

10

【請求項 4】

ポリマーは10～2000 μmの層厚を有していることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか1項に記載の漂白系。

【請求項 5】

漂白系は少なくとも1種の漂白剤を含有しているが、漂白活性剤及び漂白触媒を含有していないことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか1項に記載の漂白系。

【請求項 6】

漂白剤は、過安息香酸、ペルオキシ-α-ナフトエ酸、ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、フタルイミドペルオキシカプロン酸、6-フタルイミドペルオキシヘ

20

キサン酸（PAP）、ノニルイミドペルオキシコハク酸、ノニルイミドペルオキシアジピン酸、1，12-ジペルオキシドデカン二酸、1，9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシソイフタル酸及び2-デシルジペルオキシブタン-1，4-二酸から選択されていることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の漂白系。

【請求項7】

ポリマーは、

a) マクロオール、イオン性又は潜在イオン性ポリオール及び過剰のポリイソシアネートから、NCO-末端プレポリマーを製造し、

b) このプレポリマーと、イソシアネートに対して反応性のアミノ基少なくとも2個を有する化合物とを、 $\leq 1:1$ のNCO基/NH基の比で反応させ、かつ

c) 中和する

ことによって得られていることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の漂白系。

【請求項8】

工程c)での中和のためにアンモニアが使用されていることを特徴とする、請求項7に記載の漂白系。

【請求項9】

ウレタン基及び尿素基を有するポリマーを含有している分散液を、漂白系上に適用することを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の漂白系を製造する方法。

【請求項10】

ポリマーを請求項7により得ることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

請求項1から8までのいずれか1項に記載の漂白系少なくとも1種を含有している、洗浄剤配合物。

【請求項12】

配合物は、液状、ジェル状、粉末状、顆粒状又はタブレット状であり、及び／又は漂白系は、場合により他の配合物成分と共に洗浄剤配合物の特定のコンパートメント中に取り入れられており、ここでタブレット状洗浄剤配合物の場合に、このコンパートメントは、特定のタブレット層であり、及び／又はタブレット中に入れられた、タブレットと接着した又はタブレットを包囲している成形体であってよいことを特徴とする、請求項11に記載の洗浄剤配合物。

【請求項13】

請求項1から8までのいずれか1項に記載の漂白系又は請求項11または12に記載の洗浄剤配合物を、家事用繊維材料の又は家事分野又は営業分野での食器類の清浄化又は洗浄のために、しみ抜き塩として、消毒剤として、及びパルプ漂白、木材パルプ漂白、木綿繊維漂白又は毛髪漂白において用いる使用。

【請求項14】

ジェル状又は液状の繊維材料洗剤又は洗浄剤の形での、請求項13に記載の使用。

【請求項15】

漂白剤が、酸素系漂白剤であることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の漂白系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒から選択される少なくとも1種の成分を含有している漂白系(Bleichsystem)に関し、この際、この漂白系は、少なくとも1つのポリマー層で包囲されている。更に本発明は、この漂白系の製造法、この漂白系を含有している洗浄剤配合物並びに、この漂白系又は洗浄剤配合物を例えば家事用繊維材料又は食器類の清浄化又は洗浄のために使用することに関する。

【0002】

例えば繊維材料又は食器類の清浄化又は洗浄のために使用される洗浄剤配合物（洗浄剤）は、その組成に関して多くの変異が提案されており、この際、それぞれの組成は、特別な洗浄剤配合物の作用の仕方に特別な影響を有する。このような洗浄剤配合物は一般に、漂白剤、漂白活性剤及び漂白触媒の群から選択される少なくとも1種の成分を含有している漂白系を含有している。用途に応じて、このような洗浄剤配合物は、前記成分の複数を同時に含有していてもよく、この場合これらはその作用の仕方に相反して影響することができる。漂白系の個々の成分は、部分的に非常に容易に反応して消失することがありうるので、一方では、できるだけ安定な漂白系を提供すること、即ちこの漂白系がその特有の使用の過程ではじめて、例えば食器洗い機中での洗浄過程の間に化学反応によって所望の清浄化効果が得られることが重要である。これに反して、その都度の漂白系の個々の成分が既に予め、例えば貯蔵の間に、大気中の湿気によって少なくとも部分的に化学的に反応して消失することは望ましくない。他方、所望の用途での貯蔵安定な漂白系は、適切な時点までできるだけ完全に、かつ時間的に正確に使用準備ができているべきである。

10

【0003】

DE-A 1 0 3 6 1 1 0 0 は、例えば洗剤及び洗浄剤の成分として使用することのできるペルオキシカルボン酸をベースとする貯蔵安定なカプセルに関する。ここに記載の有機モノー又はジペルオキシカルボン酸は、無機塩により包囲されてカプセル中に存在する公知の漂白剤である。この無機塩は、非塩基性の、有利には中性又は殊に弱酸性の塩、例えば硫酸一、硝酸一又はリン酸塩である。

20

【0004】

DE-A 1 0 3 6 1 1 7 0 は、もう1種のペルオキシカルボン酸ベースの貯蔵安定なカプセル系を記載しており、この場合のカプセル外皮は多層であり、かつこのカプセル外皮は少なくとも2種の異なる直接上下に連続している高分子電解質及び／又はイオン界面活性剤をベースとする外皮層から成っている。特に、このカプセル核（有機ペルオキシカルボン酸）上に続く第1外皮層は正の実効電荷を有し（カチオン界面活性剤又はカチオン高分子電解質）、第2外皮層は負の実効電荷を有する（有利にアニオン高分子電解質）。カチオン界面活性剤の例は4級アンモニウム塩であり、カチオン高分子電解質はアミノキシド又はピリジン-N-オキシドであってよく、アニオン高分子電解質は高分子スルホン酸又はポリカルボン酸であってよい。

30

【0005】

US-B 6 3 8 0 1 4 6 は、界面活性剤、フェノール酸化性酵素並びに更なるもう1種の化合物を含有している漂白-洗浄剤-組成物に関する。この更なる化合物は、漂白剤としての、更にフェノール酸化性酵素（これはこの配合物の漂白系の主成分である）の強化剤としての作用をする。

【0006】

DE-A 1 9 6 4 5 0 2 4 は、洗剤及び洗浄剤中に含有されうる漂白助剤を含有しているマイクロカプセルに関する。このマイクロカプセルは、少なくとも1種のエチレン系不飽和カルボン酸アンヒドリド（モノマーa）並びに場合による更なるモノマー、例えば（i）モノマーaとは異なるモノエチレン系不飽和モノマー、（ii）分子中に少なくとも2個のモノエチレン系不飽和の非共役二重結合を有する、架橋作用をするモノマー又は（iii）水溶性のモノエチレン系不飽和モノマーを含有しているモノマー混合物の重合によって得られている。

40

【0007】

US-A 5 4 1 7 9 8 2 は、医薬品又はホルモンのコントロール放出作用をする製剤に関し、ここでは、相応する医薬品又はホルモンがポリマーマトリックス中に懸濁されている。このポリマーマトリックスは、少なくとも2種の高い水溶性で、生物学的に分解可能なポリマー、例えばセルロース誘導体又は澱粉から形成されている。このポリマーマトリックスも、乳酸とグリコール酸とからのコポリマーによって包囲されており、この際この外皮が、ポリマーマトリックスを酵素分解に対してより抵抗性にしている。

【0008】

50

DE-A 1 970 6023は、生物学的に分解可能なポリマーから成る成形体、膜状構造体、被覆、接着剤又はフォームの酵素による完全な分解に関し、殊にポリエステルアミド及び尿素基を有するポリエステルウレタンの酵素分解を記載している。酵素としては、カンジダ アンタルクチカ成分Bからのリパーゼ、リパーゼリポチーム20000L及びアスペルギルス ニゲルからのリパーゼの群から選択されるリパーゼ又はこれらと他の酵素との組み合わせ物が好適である。

【0009】

WO 97/43014は、ポリエステルアミドの酵素分解のためのもう一つの方法に関し、ここでは、酵素として、エステラーゼ、リパーゼ及びプロテアーゼ、例えばバシルス属の細菌が使用されている。

10

【0010】

WO 02/095127は、古紙からの製紙の場合の脂肪分解酵素の使用に関する。脂肪分解酵素とは、モノマー構造成分としての酢酸ビニルを含有しているポリマーを加水分解することのできる全ての酵素を意味し、殊にEC-番号 (enzyme commission number) によりEC 3. 1. 1. Xと分類されているものである。

【0011】

WO 01/14629は、ポリエステル繊維の特性を酵素的に変性する方法に関し、ここでは、ポリエステル含有製品をポリエステラーゼで処理して、このポリエステル製品の表面上へ化合物を共有又は非共有的に結合するポリエステル製品の能力を改良している。

20

【0012】

EP-A 1 264 812は、生物学的に分解可能な少なくとも1つのポリマー層で被覆されている肥料に関し、ここでは、この肥料上に、ウレタン-及び尿素基を有するポリマー（即ち特別なポリウレタン）を含有している分散液を適用する方法で、ポリマー層が製造されている。このポリウレタンで被覆された肥料は土壤中に施こされ、ここで、ポリマー層がゆっくり分解することにより栄養分が長時間に渡って放出される。

【0013】

本発明の1課題は、漂白系又はこの漂白系を含有している洗浄剤配合物を提供することであり、この際、この漂白系は貯蔵安定であるべきである。

【0014】

30

本発明によればこの課題は、漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒から選択される少なくとも1種の成分を含有している漂白系によって解決され、この際、この漂白系は少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されており、このポリマーはウレタン-及び尿素基を有している。

【0015】

本発明の漂白系の1利点は、これがその外皮に基づき非常に貯蔵安定であることにありと認められる。例えば大気中の湿気による漂白系の損失は現れない。それというのも、この漂白系を層状に包囲しているポリマーは、乾燥時に水不溶性になるからである。この水不溶性は、揮発性の塩基性アミン成分、例えばアンモニアを、乾燥処理工程の間にポリマー被覆から除去することによって適切に達成することができる。ポリマー層の溶解は、乾燥度に依存し、本発明の漂白系が慣用の水含有洗浄剤コンセントレート中で使用することができるように調節することができる。高い温度及び水での高希釈の場合に、本発明による漂白系のポリマー外皮は溶解され得て、以前に包囲された漂白系の個々の成分が所望の洗浄効果及び洗濯効果を発揮することができる。本発明による漂白系が付加的に酵素を有している洗浄剤配合物中で使用される場合には、ポリマー外皮の迅速な溶解及びそれに伴う漂白系の個々の成分の迅速な放出を確認することができる。室温又はそれを下回る温度では、本発明の漂白系は、酵素及び水、特に10質量%を下回る水を含有している洗浄剤配合物中でも、貯蔵安定である。

40

【0016】

本発明の漂白系のもう一つの利点は原則的に、漂白系の個々の成分が1ポリマー層で包

50

囲されている場合に充分であると認めることができることである。これとは反対に技術水準では、個々の成分が少なくとも2以上の異なるポリマー層で包囲されている漂白系をも記載している。しかしながら、適切な場合には本発明の漂白系は、2以上のポリマーで層状に包囲されていてもよい。場合によってはこの外皮は、2種の異なるポリマーの多層から成っていてもよく、この際に個々のポリマー層は交互に存在する。

【0017】

本発明の漂白系のもう一つの利点は、漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒から選択される全ての又は単一のみの成分を、ポリマーで層状に包囲することが原則的に可能であることに見出すことができる。漂白系の迅速な放出又はこの漂白系の時間－又は温度－遅延化作用が望ましいか否かに依存して、この漂白系の個々の成分は、包囲されていない形で存在することもできる。同様に、同じ漂白系成分（例えば漂白活性剤）の一部分量が本発明によってポリマーで層状に包囲されていて、他方で同じ物質の他の部分量が包囲されていない形で相応する洗浄剤配合物中に存在することも考えられる。

10

【0018】

本発明の範囲内で、概念「漂白系」とは、漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒から選択される少なくとも1成分であると理解すべきである。漂白剤、漂白活性剤及び漂白触媒は、本発明の範囲では次のように定義される：

漂白剤

漂白剤としては次のものが好適である：有機過酸のような酸素系漂白剤、例えば、過安息香酸、ペルオキシ- α -ナフトエ酸、ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、フタルイミドペルオキシカプロン酸、6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸（PAP）、ノニルイミドペルオキシコハク酸、ノニルイミドペルオキシアジピン酸、1, 12-ジペルオキシドデカン二酸、1, 9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシソイソフタル酸及び2-デシル-ジペルオキシブタン-1, 4-二酸。更に、例えばUS-A 5422028、US-A 5294362及びUS-A 5292447中に記載されているようなカチオン性ペルオキシ酸、並びに例えばUS-A 5039447中に記載されているようなスルホニルペルオキシ酸が好適である。更に、少量の漂白剤安定剤、例えばホスホン酸塩、硼酸塩、メタ硼酸塩、メタ珪酸塩及びマグネシウム塩の添加が有意義であり得る。

20

【0019】

好ましい漂白剤は、次のものである：過安息香酸、ペルオキシ- α -ナフトエ酸、ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、フタルイミドペルオキシカプロン酸、6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸（PAP）、ノニルイミドペルオキシコハク酸、ノニルイミドペルオキシアジピン酸、1, 12-ジペルオキシドデカン二酸、1, 9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシソイソフタル酸及び2-デシル-ジペルオキシブタン-1, 4-二酸。

30

【0020】

漂白剤として、6-フタルイミドペルオキシヘキサン酸（PAP）が特別好ましい。

【0021】

漂白活性剤

漂白活性剤は例えば、過加水分解条件下に、有利にC-原子数1～10、殊にC-原子数2～4を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸及び／又は置換又は非置換の過安息香酸を生じる化合物である。ここでは屢々、1個以上のN-又はO-アシル基を含有し、かつ／又は置換又は非置換のベンゾイル基を有している漂白活性剤、例えば無水物、エステル、イミド及びアシル化されたイミダゾール又はオキシムの群からの物質が重要である。その例は次のものである：テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）、テトラアセチルメチレンジアミン（TAMD）、テトラアセチルグリコールウリル（TAGU）、テトラアセチルヘキシレンジアミン（TAHD）、N-アシルイミド、殊にN-ノナノイルスクシニミド（NOSI）、アシル化されたフェノールスルホネート、殊にn-ノナノイル-又はイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート（n-又はイソ-NOBS）及びラウロイルオキシベンゼンスルホネート（LOBS）、ペンタアセチルグルコース（PAG）、

40

50

1, 5-ジアセチル-2, 2-ジオキソヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン (D A D H T) 及びイサト酸無水物 (I S A)。

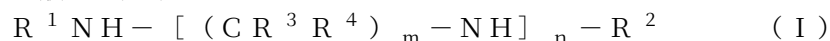
【0022】

更に、次の群からの漂白活性剤が好適である：無水カルボン酸、殊に無水フタル酸、アシル化された多価アルコール、殊にトリアセチン、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-ジヒドロフラン及びドイツ特許出願 D E-A 1 9 6 1 6 6 9 3 及び D E-A 1 9 6 1 6 7 6 7 から公知のエノールエステル並びにアセチル化されたソルビット及びマンニット又は欧州特許出願 E P-A 0 5 2 5 2 3 9 中に記載のこれらの混合物 (S O R M A N)、アシル化された糖誘導体、殊にペンタアセチルグルコース (P A G)、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され、場合により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／又は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及びカルボニルビスカプロラクタム (これらは、W O 9 4 / 2 7 9 7 0、W O 9 4 / 2 8 1 0 2、W O 9 4 / 2 8 1 0 3、W O 9 5 / 0 0 6 2 6、W O 9 5 / 1 4 7 5 9、W O 9 5 / 1 7 4 9 8 及び W O 9 6 / 3 6 6 8 6 から公知である)、更にビス (2-プロピルイミノ) カーボネート (D E-A 1 9 5 1 8 0 3 9、D E-A 1 9 5 4 1 0 1 2、D E-A 1 9 6 0 9 9 5 3 及び D E-A 1 9 7 0 4 1 4 9 参照)。更に、D E-A 1 9 6 1 6 7 6 9 から公知の親水性に置換されたアシルアセタール及び D E-A 1 9 6 1 6 7 7 0 並びに W O 9 5 / 1 4 0 7 5 中に記載のアシルラクタムが好適である。

10

【0023】

本発明の漂白剤は、いわゆる漂白力強化剤と組み合わせて使用することもできる。この場合に、公知の漂白剤の作用をなお更に高める物質が重要である。漂白活性剤としては、殊に D E-A 1 9 6 1 1 9 9 2 中に記載されているジアミンが好適である。この際、2級アミン基-NH R¹ を含有し、かつ低分子、オリゴマー又はポリマーである化合物が重要である。殊に一般式 (I)：



[式中、nは0～20の整数であり、mは2～4の整数であり、基R³及びR⁴は相互に無関係に、C₁～C₃₀-、有利にC₁～C₁₅-アルキル基であり、基R¹及びR²は相互に無関係に、C₁～C₃₀-、有利にC₁～C₁₅-アルキル基であるか又は場合により一緒になって環を形成している]の2級アミンが重要である。

20

30

【0024】

漂白触媒

前記の慣用の漂白活性剤に加えて又はそれらの代わりに、E P-A 0 4 4 6 9 8 2 及び E P-A 0 4 5 3 0 0 3 から公知のスルホンイミン及び／又は漂白強化性遷移金属塩又は遷移金属錯体を、いわゆる漂白触媒として本発明の洗浄剤配合物中に含有することもできる。使用できる遷移金属化合物には次のものがこれに属する：殊にD E-A 1 9 5 2 9 9 0 5 から公知のマンガン-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-又はモリブデン-サレン錯体及びD E-A 1 9 6 2 0 2 6 7 から公知のこれらのN-類縁化合物、D E-A 1 9 5 3 6 0 8 2 から公知のマンガン-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-又はモリブデン-カルボニル錯体、D E-A 1 9 6 0 5 6 8 8 中に記載の窒素含有トリポッド配位子を有するマンガン-、鉄-、コバルト-、ルテニウム-、モリブデン-、チタン-、バナジウム-及び銅-錯体、D E-A 1 9 6 2 0 4 1 1 から公知のコバルト-、鉄-、銅-及びルテニウム-アミン錯体、D E-A 4 4 1 6 4 3 8 中に記載のマンガン-、銅-及びコバルト-錯体、E P-A 0 2 7 2 0 3 0 中に記載のコバルト-錯体、E P-A 0 6 9 3 5 5 0 から公知のマンガン-錯体、E P-A 0 3 9 2 5 9 2 から公知のマンガン-、鉄-、コバルト-及び銅-錯体及び／又は欧州特許E P-B 0 4 4 3 6 5 1、E P-A 0 4 5 8 3 9 7、E P-A 0 4 5 8 3 9 8、E P-A 0 5 4 9 2 7 1、E P-A 0 5 4 9 2 7 2、E P-A 0 5 4 4 4 9 0 又はE P-A 0 5 4 4 5 1 9 中に記載のマンガン-錯体。

40

【0025】

本発明の範囲で漂白強化性遷移金属錯体は、殊に中心原子Mn、Co、Cu、Mo、V

50

、Ti及び／又はRuを有するもの、好ましくはマンガンー及びコバルト塩及びー錯体、特別好ましくはコバルト（アミン）ー錯体、コバルト（アセテート）ー錯体、コバルト（カルボニル）ー錯体、コバルト及びマンガンの塩化物及び硫酸マンガンの群から選択することができる。

【0026】

本発明による漂白系又はその個々の前記の成分は、有利には固体であり、更に有利には粒子形である。本発明によれば、漂白系中で漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒から選択される少なくとも1成分が少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されており、この際、このポリマーは、ウレタンー及び尿素基を有している。場合によってはこの漂白系の全ての成分も少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されていてよい。好ましい1実施形では、1種のための漂白剤が少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されている。場合によっては、漂白剤系の個々の成分が相互に別々に少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されていてよい又はそれらの全て又は一部分が混合物として少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されていてよい。

【0027】

ポリマー

本発明による尿素及びウレタン基を有するポリマーとしては、有利にEP-A 1 2 6 4 8 1 2中に記載されているものがこれに該当する。

【0028】

ポリエステルポリオールとイソシアネートとをベースとするポリマーが好ましい。脂肪族イソシアネートをベースとするポリマーがより好ましい。

【0029】

a) マクロオール、イオン性又は潜在 (potentielle) イオン性ポリオール及び過剰のポリイソシアネートから、NCOー末端プレポリマーを製造し、
b) このプレポリマーと、イソシアネートに対して反応性のアミノ基少なくとも2個を有する化合物とを、 $\leq 1:1$ のNCO基（プレポリマーに基づく）／NH基（反応性アミノ基に基づく）ー比で反応させ、かつ
c) 中和することにより得られるポリマーが特別好ましい。

【0030】

マクロオールとしては、500～5000、有利には800～4500、最も好ましくは800～3000の分子量を有するような化合物が使用される。マクロジオールの使用が特別好ましい。

【0031】

マクロオールとは、殊に、例えばUllmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62-65から公知であるポリエステルポリオールである。2価のアルコールと2価のカルボン酸との反応により得られるポリエステルポリオールを使用するのが好ましい。遊離のポリカルボン酸の代わりに相応するポリカルボン酸無水物又は低級アルコールの相応するポリカルボン酸エステル又はこれらの混合物をポリエステルポリオールの製造のために使用することができる。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族又はヘテロ環式であってよく、場合によっては例えばハロゲン原子で置換されていても及び／又は不飽和であってもよい。例として次のものが挙げられる：スベリン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、脂肪酸二量体。一般式： $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ （式中、yは1～20の数、好ましくは2～20の整数である）のジカルボン酸、例えばコハク酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸及びセバシン酸が好ましい。

【0032】

ジオールとしては例えば次のものがこれに該当する：エチレングリコール、プロパンー

1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ブテン-1, 4-ジオール、ブチン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ネオペンチルグリコール、ビスー（ヒドロキシメチル）-シクロヘキサン、例えば1, 4-ビスー（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、メチルペンタンジオール、更にジブropilengリコール、ポリブropilengリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコール。一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ （式中、 x は1~20の数、好ましくは2~20の整数である）のアルコールが好ましい。その例は、エチレングリコール、ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、オクタン-1, 8-ジオール及びドデカン-1, 12-ジオールである。更にネオペンチルグリコール及びペンタンジオール-1, 5も好ましい。

10

【0033】

更に、例えばホスゲンと過剰のポリエステルポリオールの構成成分として挙げられている低分子量アルコールとの反応により得ることのできるようなポリカーボネートジオールもこれに該当する。

【0034】

ラクトンベースのポリエステルジオールも好適であり、この際これは、ラクトンの均一重合体又は共重合体、好ましくは、好適な2官能性出発分子にラクトンが付加した末端位ヒドロキシル基を有する生成物である。ラクトンとしては、好ましくは、一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ （式中、 z は1~20の数であり、メチレン単位の1個のH-原子は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルキル基で置換されていてもよい）の化合物から生じるものがこれに該当する。その例は、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン及び／又はメチル- ϵ -カプロラクトン並びにこれらの混合物である。好適な出発成分は例えば、ポリエステルポリオールの構成成分として先に挙げられている低分子量の2価アルコールである。 ϵ -カプロラクトンの相応する重合体が特別好ましい。低級ポリエステルジオール又はポリエーテルジオールもラクトン重合体の製造のための出発物質として使用することができる。ラクトンの重合体の代わりに、ラクトンに相応するヒドロキシカルボン酸の化学的に均等な重縮合体を使用することもできる。

20

【0035】

更に、モノマーとしてポリエーテロールが使用される。これらは、殊に例えば BF_3 の存在下でのプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド又はエピクロロドリンのそれ自体との重合によって、又はこれら化合物を、場合によっては混合して又は順次に、反応性水素原子を有する出発成分、例えばアルコール又はアミンに、例えば水、エチレングリコール、プロパン-1, 2-ジオール、1, 2-ビスー（4-ヒドロキシフェニル）-プロパン又はアニリンに添加することによって得られている。分子量240~5000、特に500~45000のポリテトラヒドロフランが特別好ましい。

30

【0036】

同様に、ポリヒドロキシオレフィン、好ましくは末端ヒドロキシ基2個を有するもの、例えば α - ω -ジヒドロキシポリブタジエン、 α - ω -ジヒドロキシポリメタクリルエステル又は α - ω -ジヒドロキシポリアクリルエステルがモノマーとして好ましい。このような化合物は、例えばEP-A-0622378から公知である。更なる好適なポリオールは、ポリアセタール、ポリシロキサン及びアルキド樹脂である。

40

【0037】

前記のマクロオールに加えて、場合によっては短鎖ポリオールを添加することもできる。この場合には、例えば分子量62~500、殊に62~200 g/molを有する短鎖ジオールがこれに該当する。

【0038】

短鎖ジオールとしては、特に構成成分としてポリエステルポリオールの製造のために挙げられている短鎖アルカンジオールが使用され、この際、2~12の、かつ各段階のC-

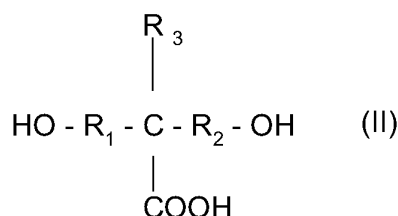
50

原子数を有する非分枝のジオール並びにペンタン-1, 5-ジオールが好ましい。更に、フェノール、芳香族ジヒドロキシ化合物又はビスフェノール A 又は F がジオールとして使用される。

【0039】

本発明によるイオン性又は潜在イオン性ポリオールとしては、炭素原子数合計 10 までを有する 2, 2-ジ- (ヒドロキシメチル) -アルカン-モノカルボン酸がこれに該当する。(潜在) アニオン基を有するモノマーとしては、通常、少なくとも 1 個のアルコール性ヒドロキシ基又は少なくとも 1 個の 1 級又は 2 級アミノ基を有する、特に 3 ~ 10 個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族カルボン酸及びスルホン酸、例えば US-A 3412054 にも記載のようなものがこれに該当する。殊に、一般式 (I I) :

【化 1】



[式中、R¹ 及び R² は、C₁ ~ C₄-アルカンジイル単位を表し、R³ は C₁ ~ C₄-アルキル単位を表す] の化合物が好適である。ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) が特別好ましい。

【0040】

本発明によるポリイソシアネートとしては、好ましくはポリウレタン化学で通常使用されているジイソシアネートがこれに該当する。

【0041】

殊にジイソシアネート X (NCO)₂ (式中、X は炭素原子数 4 ~ 12 を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 ~ 15 を有する脂環式又は芳香族炭化水素基又は炭素原子数 7 ~ 15 を有する芳香脂肪族炭化水素基を表す) が挙げられる。このようなジイソシアネートの例は次のものである：テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカンメチレンジイソシアネート、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1-イソシアナト-3, 5, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン (IPDI)、2, 2-ビス- (4-イソシアナトシクロヘキシル) -プロパン、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、1, 4-ジイソシアナトベンゼン、2, 4-ジイソシアナトトルエン、2, 6-ジイソシアナトトルエン、4, 4-ジイソシアナト-ジフェニルメタン、2, 4-ジイソシアナト-ジフェニルメタン、p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)、ビス- (4-イソシアナトシクロヘキシル) メタンの異性体 (HMDI)、例えばトランス/トランス-、シス/シス-及びシス/トランス-異性体並びにこれら化合物から成る混合物。

【0042】

これらイソシアネートの混合物としては、特にジイソシアナトトルエン及びジイソシアナト-ジフェニルメタンのそれぞれの構造異性体の混合物が重要であり、殊に 2, 4-ジイソシアナトトルエン 80 モル% と 2, 6-ジイソシアナトトルエン 20 モル% とからの混合物が好適である。更に、芳香族イソシアネート、例えば 2, 4-ジイソシアナトトルエン及び/又は 2, 6-ジイソシアナトトルエンと脂肪族又は脂環式イソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート又は IPDI との混合物が特別有利であり、この際、脂肪族イソシアネートと芳香族イソシアネートとの好ましい混合比は 4 : 1 ~ 1 : 4 である。もっぱら脂肪族結合 NCO-基を有するイソシアネートのみを使用するのが全く特別好ましい。

【0043】

ポリイソシアネートとして、遊離のNCO基と並んで更なるNCO基から生じる基、例えばイソシアヌレート、ビウレット、尿素、アロファネート、ウレテジオン又はカルボジイミド基を有するイソシアネートを使用することもできる。

【0044】

前記のマクロオール、イオン性又は潜在イオン性ポリオール並びにイソシアネート及び場合によっては短鎖のポリオールが、NCO末端プレポリマーに変換される。この変換は、場合によっては不活性溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン又は酢酸エチルエステル中で実施することができる。この場合に、2官能性構成単位を有するポリオールが有利に使用される。NCO基とNCO反応性基との比は、本発明によれば1.1:1~2:1、特に1.15:1~1.9:1、特別好ましくは1.2:1~1.5:1であるべきである。

10

【0045】

本発明による有利な方法では、過剰のNCOが使用される。

【0046】

このプレポリマーは、工程bで更に反応される。反応成分としては、イソシアネートに対して反応性のアミノ基少なくとも2個を有する全ての脂肪族及び／又は脂環式化合物を使用することができる。ジアミンの使用が有利である。殊にエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン(IPDA)、p-キシリレンジアミン、4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン及び4,4-ジアミノ-3,3-ジメチルジシクロヘキシルメタンがこれに該当する。

20

【0047】

プレポリマーと記載の化合物とは、有利に0.9:1~1:1のNCO基/NH基比で反応される。本発明によれば、0.95:1~1:1、全く特別に1:1の比が特別好ましい。従って、工程b)の後のNCO含有率は、プレポリマーに対して0、最大0.2質量%になる。

【0048】

このプレポリマーの反応に引き続き、中和を行なう。このためには例えばアンモニア、N-メチルモルホリン、ジメチルイソプロパノールアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチルジイソプロピルアミン及びこれらの混合物が好適である。

30

【0049】

本発明によれば、アンモニアの使用が特別好ましい。中和により得られるアンモニウムカルボキシレート基(COO⁻NH₄⁺)の含分は、本発明によれば100~600ミリモル/kg、有利には200~500、特別好ましくは250~500ミリモル/kgである。

【0050】

少なくとも1つのポリマー層で包囲されている本発明による漂白系は、粒子状であるのが有利である。この漂白系の個々の成分が粒子状であるとは、個々の粒子がそれぞれ別のポリマー外皮を有することを意味する。粒子とは、場合により個々の粒子の集塊体とも理解される。個々のポリマー包囲された漂白系粒子の平均粒径は、有利には0.01~5mm、より好ましくは0.1~3mm、より好ましくは0.7~2.5mm、特別好ましくは1.2~2.5mmである。

40

【0051】

漂白系を包囲している個々のポリマーの層厚は、有利には10~2000µm、より好ましくは10~1500µm、特別好ましくは20~800µmである。漂白系が複数のポリマー層で包囲されている場合に、個々のポリマー層は、相互に無関係に前記の層厚を有する。

【0052】

50

本発明のもう一つの課題は、本発明による漂白系を製造する方法である。本発明によるこの方法は、ウレタンー及び尿素基を有するポリマーを含有している分散液、有利には懸濁液を、漂白系上に適用することによって実施される。先に既に記載のように、ポリマー並びにその製造法は公知である。前記のポリマーを含有している水性分散液を使用することが有利であり、この際、この分散液のポリマー含有率は、有利にはポリマー 10～65 質量%、より好ましくは 10～50 質量%である。場合によりなお付加的な物質が、引き続きポリマーと一緒に漂白系上に適用されるこの分散液中に存在することができる。

【0053】

ポリマーを含有する分散液を漂白系上に適用する方法は、当業者には公知である。この分散液の適用はスプレーにより行なうのが有利である。本発明により使用される分散液は、高い処理温度での被覆法のために使用することができる。高い温度で本質的に高い水蒸気圧は、被覆装置の能力を高める。10～110℃、特に30～70℃の温度で被覆を行うのが有利である。

【0054】

水性分散液の適用時に本発明による薬剤が溶解開始することを避けるために、単位時間当たり限られた量のみの分散液を適用し、かつ水-アンモニア混合物が迅速に蒸散できるように配慮する。

【0055】

このことは、流動ガスによる出発肥料顆粒の流動により得られる流動層に、10～110℃、有利に30～70℃の温度で分散液を吹き付けることによって適切に達成される。溶液又は分散液の吹き付けの後に、分散媒体が蒸散するまでこの流動層を保持する。

【0056】

このような流動層-適用法は一般に公知であり、被覆された肥料顆粒の製造に関してUS-A 5211985中に記載されている。この方法を用いて、一般に約10～1500 μm、有利に約10～約1000 μm、殊に約20～約800 μmの厚さを有する、特別一様で薄い被覆を得ることができる。

【0057】

本発明によれば、薬剤上に1以上の層を適用することができる。本発明の1変法では、薬剤上に少なくとも1つの内層及び1外層が適用され、この際外層は、記載のポリ尿素-ポリウレタンを含有している分散液から有利に製造される。本発明の1変法では原則的に、内層として、本発明により使用されるポリ尿素-ポリウレタン分散液とは異なる、漂白剤系の被覆のために使用可能である全ての物質を使用することができる。この内層は、外層中で使用されるポリ尿素-ポリウレタン分散液とは異なる生物学的に分解可能な物質少なくとも1種を含有することが有利である。

【0058】

本発明の方法の好ましい1実施形では、

- a) マクロオール、イオン性又は潜在イオン性ポリオールと過剰のポリイソシアネートから、NCO-末端プレポリマーを製造し、
 - b) このプレポリマーと、イソシアネートに対して反応性のアミノ基少なくとも2個を有する化合物とを、 $\leq 1:1$ のNCO基/NH基-比で反応させ、かつ
 - c) 中和する
- ことにより得られるポリマー分散液が使用される。

【0059】

工程a)でこのポリマーの製造が溶剤中で行われる場合には、この溶剤を中和工程c)に引き続いて留去するのが有利である。溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン(MEK)又は酢酸エチルエステルが好適である。

【0060】

本発明のもう一つの目的物は、前記の漂白系少なくとも1種を含有する洗浄剤配合物(洗浄剤組成物)である。

【0061】

本発明の範囲内で、この洗浄剤配合物中に漂白系の個々の又は複数の成分が、包囲されていない形で存在することもでき、かつ個々の成分がポリマーで層状に包囲された形で存在することができ、この際にこのポリマーは、ウレタンー及び尿素基を有する。唯一の前提は、漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒から選択される少なくとも1種の成分が少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されており、このポリマーがウレタンー及び尿素基を有することである。

好ましい1実施形では、本発明の洗浄剤配合物は、少なくとも1種の漂白剤を含有するが漂白活性剤及び漂白触媒を含有しない本発明による（包囲された）漂白系を含有している。しかしながら漂白活性剤及び漂白触媒は、包囲されていない形で本発明の洗浄剤配合物中に含有されていることもできる。

10

【0062】

この場合にこの洗浄剤配合物は、使用分野に応じて液状、ジェル状、粉末状、顆粒状又はタブレット状であることができる。場合によってこれらは、固形石鹼として存在することもできる。この場合に、この洗浄剤配合物は、その所望の用途に応じてその組成を所望の使用目的に適合させることができる。当業者には、例えば繊維材料又は食器洗い剤のための慣用の洗浄剤配合物は公知である。別に記載のない限り、本発明による洗浄剤配合物は、技術水準に相応する慣用の洗剤成分を含有する。このような付加的成分の代表的な例を以下に記載する。

【0063】

場合によっては、本発明による洗浄剤配合物中に本発明による漂白系を、他の配合物成分と一緒に洗浄剤配合物の特定のコンパートメント内に組み入れることができ、ここで、タブレット状の洗浄剤配合物の場合に、このコンパートメントは特定のタブレット層であるか、及び／又はこのタブレット中に入れられた、このタブレットと接着した又はこのタブレットを包囲する成形体であることができる。

20

【0064】

この漂白系は、本発明による洗浄剤配合物中に0.1～95質量%の量で存在している。この質量%一値は、洗浄剤配合物の全質量に対している。

【0065】

漂白系の個々の成分は、それらが本発明による洗浄剤配合物中に存在し、かつ少なくとも1つのポリマーで層状に包囲されており、このポリマーがウレタンー及び尿素基を有している場合に、次の量で存在する。

30

【0066】

本発明の洗浄剤配合物中で漂白剤は、全配合物に対して95質量%まで、殊に0.1質量%～80質量%、特に0.5～80質量%、特別好ましくは0.8～75質量%の量で使用されるのが有利である。

【0067】

漂白活性化剤は、洗浄剤配合物の全質量に対して0.1～20質量%、好ましくは1～15質量%、特別好ましくは1.5～10質量%の量で使用される。

【0068】

漂白触媒、殊に漂白強化性遷移金属錯体が存在する場合には、これらを慣用量で、有利には、全洗浄剤配合物に対して5質量%までの量で、殊に0.0025質量%～1質量%、特別好ましくは0.01質量%～0.25質量%の量で使用する事ができる。

40

【0069】

本発明の洗浄剤配合物中に本発明の漂白剤と共に存在することのできる更なる洗浄剤配合物成分は、次のように定義される。その都度の濃度記載値は、中にこれらの任意成分を含有している全ての実施例に関連している。

【0070】

界面活性剤

原則的には当業者に公知の全ての界面活性剤を、本発明による洗浄剤配合物中で使用することができる。しかしながら、2つの主要用途における界面活性剤は異なっているのが

50

有利である。

【0071】

a) 家事用繊維材料洗剤のための界面活性剤

完成洗剤配合物中の界面活性剤の全濃度は、0.1～99質量%、好ましくは5～80質量%であることができる。使用される界面活性剤は、アニオン性、非イオン性、両性又はカチオン性であることができる。記載の界面活性剤の混合物も使用できる。好ましい洗剤配合物は、アニオン及び／又は非イオン界面活性剤及び他の界面活性剤とのこれらの混合物を含有する。

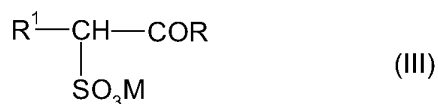
【0072】

アニオン界面活性剤としては、スルフェート、スルホネート、カルボキシレート、ホスフェート及びこれらの混合物がこれに該当する。この場合に好適なカチオンは、アルカリ金属、例えばナトリウム又はカリウム又はアルカリ土類金属、例えばカルシウム又はマグネシウム並びにアンモニウム、モノー、ジー又はトリエタノールアンモニウムカチオンを包含する置換されたアンモニウム化合物及びこれらの混合物である。アニオン界面活性剤の中で、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、2級アルカンスルホネート及び石鹼が有利である。以下にこれらを記載する。

【0073】

アルキルエステルスルホネートは特に、ガス状SO₃によってスルホン化されているC₁₈～C₂₀-カルボン酸（脂肪酸）の線状エステルであり、例えばこれらは、"The Journal of the American Oil Chemists Society", 52(1975), p.323-329中に記載されている。好適な出発物質は、天然脂肪、例えば牛脂、ココナツ油及びパーム油であるが、合成の脂肪でもある。好ましいアルキルエステルスルホネートは、式（III）：

【化2】



〔式中、R¹はC₈～C₂₀-炭化水素基、好ましくはアルキルを表し、RはC₁～C₆-炭化水素基、好ましくはアルキルを表す〕の化合物である。Mはアルキルスルホネートと水溶性塩を形成するカチオンを表す。好適なカチオンは、ナトリウム、カリウム、リチウム又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。R¹はC₁₀～C₁₆-アルキルを表し、Rはメチル、エチル又はイソプロピルを表すのが好ましい。式中のR¹がC₁₀～C₁₆-アルキルを表すメチルエステルスルホネートが最も好ましい。

【0074】

アルキルスルフェートは、式ROSO₃M（式中、RはC₁₀～C₂₄-炭化水素基、好ましくはC₁₀～C₂₀-アルキル成分を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基、より好ましくはC₁₂～C₁₈-アルキル又はヒドロキシアルキル基である）の水溶性塩又は酸である。Mは、水素又は好適なカチオン、例えばアルカリ金属カチオン、有利にはナトリウム、カリウム、リチウム又はアンモニウム又は置換されたアンモニウムカチオン、有利にはメチル、ジメチル及びトリメチルアンモニウムカチオン又は4級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及びエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのようなアルキルアミン及びこれらの混合物から誘導される4級アンモニウムカチオンである。C₁₂～C₁₆-を有するアルキル鎖は、低い洗浄温度（例えば約50℃を下回る）のために、かつC₆～C₁₈-を有するアルキル鎖は高い洗浄温度（例えば約50℃を上回る）のために好適である。

【0075】

アルキルエーテルスルフェートは、式 $\text{RO}(\text{A})_m\text{SO}_3\text{M}$ (式中、Rは非置換の $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{24}$ -アルキル-又はヒドロキシアルキル基、好ましくは $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{20}$ -アルキル-又はヒドロキシアルキル基、特別好ましくは $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ -アルキル-又はヒドロキシアルキル基を表す) の水溶性塩又は酸である。Aはエトキシ-又はプロポキシ単位であり、mは0より大きい、有利には約0.5～約6、特別好ましくは約0.5～約3の数値であり、Mは水素原子又はカチオン、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、アンモニウム又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例には、メチルー、ジメチルー、トリメチルアンモニウム-及び第4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、トリエチルアミンのようなアルキルアミンから又はこれらの混合物から誘導されるものが包含される。例としては、 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ -脂肪アルコールエーテルスルフェートが挙げられ、この中のエチレンオキシド単位の含分は、脂肪アルコールエーテルスルフェート1モル当たり1、2、2.5、3又は4モルであり、この中のMはナトリウム又はカリウムである。

【0076】

2級アルカンスルホネート中でアルキル基は、飽和又は不飽和であり、分枝又は線状であり、かつ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、C-鎖の任意の位置に存在してよく、この際、鎖始端に1級メチル基を有し、鎖末端にはスルホネート基を有しない。好ましい2級アルカンスルホネートは、炭素原子数約9～25、好ましくは炭素原子数約10～20、特別好ましくは炭素原子数約13～17を有する線状アルキル鎖を含有する。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-又はトリエタノールアンモニウム、カルシウム又はマグネシウム及びこれらの混合物である。ナトリウムがカチオンとして好ましい。

【0077】

更なる好適なアニオン界面活性剤は、アルケニル-又はアルキルベンゼンスルホネートである。このアルケニル-又はアルキル基は分枝状又は線状であってよく、場合によりヒドロキシル基で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、炭素原子数約9～25、好ましくは炭素原子数約10～約13を有する線状アルキル鎖を含有し、このカチオンはナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノ-、ジ-又はトリエタノールアンモニウム、カルシウム又はマグネシウム又はこれらの混合物である。マイルドな界面活性剤系のためには、カチオンとしてマグネシウムが好ましいが、標準的洗濯用途のためにはナトリウムが好ましい。アルケニルベンゼンスルホネートにも同じことが当て嵌まる。

【0078】

概念「アニオン界面活性剤」には、三酸化硫黄を用いる $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{24}$ -、有利には $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{16}$ - α -オレフィンのスルホン化及び引き続く中和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。製造法により限定されて、これらオレフィンスルホネートは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有することができる。 α -オレフィンスルホネートの特別な混合物はUS-A 3332880中に記載されている。

【0079】

更なる好ましいアニオン界面活性剤は、カルボキシレート、例えば脂肪酸石鹸及び匹敵する界面活性剤である。石鹸は飽和又は不飽和であってよく、種々の置換基、例えばヒドロキシル基又は α -スルホネート基を含有することができる。線状の飽和又は不飽和の炭化水素基が炭素原子数約6～約30、好ましくは約10～約18を有する疎水性基として好ましい。

【0080】

更にアニオン界面活性剤としては、次のものがこれに該当する：アシルアミノカルボン酸の塩：アルカリ性媒体中での脂肪酸クロリドとサルコシン酸ナトリウムとの反応により形成されるサルコシン酸アシル；脂肪酸クロリドとオリゴペプチドとの反応により得られ

10

20

30

40

50

る脂肪酸－蛋白質－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－及びアルキルアリールエーテルカルボン酸の塩； $C_8 \sim C_{24}$ －オレフィンスルホネート；例えばGB-A 1 0 8 2 1 7 9中に記載のような、クエン酸アルカリ土類金属の熱分解生成物のスルホン化により製造されるスルホン化されたポリカルボン酸；アルキルグリセリンスルフェート；オレイルグリセリンスルフェート；アルキルフェノールエーテルスルフェート；1級パラフィンスルホネート；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、例えばアシルイセチオネート；N－アシルタウリド；アルキルスクシネート；スルホスクシネート；スルホスクシネートのモノエステル（特に、飽和及び不飽和の $C_{12} \sim C_{18}$ －モノエステル）及びスルホスクシネートのジエステル（特に、飽和及び不飽和の $C_{12} \sim C_{18}$ －ジエステル）；アシルサルコシネート；アルキルポリサッカリドのスルフェート、例えばアルキルポリグリコシドのスルフェート、分枝した1級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 $RO(C_6H_4CH_2)_kCH_2COO^-M^+$ （式中、Rは $C_8 \sim C_{22}$ －アルキルであり、kは0～10の数値であり、Mはカチオンである）のもの；樹脂酸又は水素化樹脂酸、例えばロジン又は水素化ロジン又はトール油樹脂及びトール油－樹脂酸。更なる例が、"Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch)中に記載されている。

10

【0081】

市場で得られるアニオン界面活性剤の1例は、BASF AktiengesellschaftのLutensit A-LBSである。

20

【0082】

非イオン界面活性剤としては、例えば次の化合物がこれに該当する：

－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。

【0083】

これら化合物には、線状又は分枝状であってよい $C_6 \sim C_{20}$ －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。アルキルフェノール1モル当たりアルケンオキシド約5～25モルを有する化合物が好ましい。

－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。

【0084】

脂肪族アルコールのアルキル鎖は、線状又は分枝状の1級又は2級であって、一般に炭素原子数約8～約22を有してよい。 $C_{10} \sim C_{20}$ －アルコールとアルコール1モル当たりエチレンオキシド約2～18モルとの縮合生成物が特別好ましい。アルキル鎖は飽和であっても不飽和であってもよい。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（「狭範囲エトキシレート」）又は広い同族体分布（「広範囲エトキシレート」）を有することができる。

30

【0085】

市場で得られるこのタイプの非イオン界面活性剤の例は、例えば、BASF AktiengesellschaftのLutensol（登録商標）－銘柄品、例えばLutensol AO7、Lutensol TO7又はLutensol XP50又はFirma Cognis, Deutschl andのEdenor K8-18並びにEdenor K12-18である。

40

－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り形成される疎水性ベースとエチレンオキシドとの縮合生成物。

【0086】

この化合物の疎水性部分は、好ましくは約1500～約18000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、水溶性の改良をもたらす。この生成物は、縮合生成物の全質量の約50%のポリオキシエチレン含有率（これはエチレンオキシド約40モルまでの縮合に相当する）までは液状である。この生成物クラスの市場で得られる例は、例えばBASF AktiengesellschaftのPluronic（登録商標）－銘柄品である。

50

ー 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。

【0087】

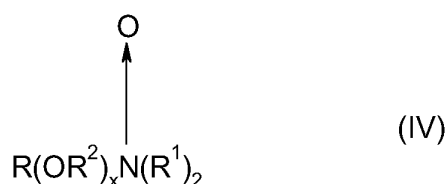
この化合物の疎水性単位は、エチレンジアミンと過剰のプロピレンオキシドとの反応生成物から成っており、一般に約2500～3000の分子量を有している。エチレンオキシドがこの疎水性単位に、ポリオキシエチレン約40～約80質量%の含有率に達するまで、かつ約5000～11000の分子量に達するまで付加される。この化合物クラスの市場で得られる例は、例えばBASF Corp.のT e t r o n i c（登録商標）一銘柄品である。

ー 半極性非イオン界面活性剤

10

非イオン化合物のこのカテゴリーには、水溶性アミノオキシド、水溶性ホスフィンオキシド及び水溶性スルホキシドが包含され、それぞれは炭素原子数約10～18のアルキル基を有している。半極性の非イオン界面活性剤は、式（IV）：

【化3】



20

のアミノオキシドでもある。

【0088】

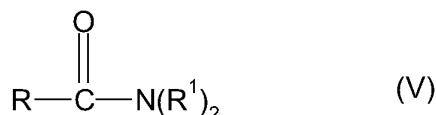
ここで、Rは、炭素原子数約8～約22の鎖長を有するアルキル、ヒドロキシアルキル又はアルキルフェノール基である。R²は、炭素原子数約2～3を有するアルキレン又はヒドロキシアルキレン基又はこれらの混合物であり、各々のR¹は、炭素原子数約1～3を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基又はエチレンオキシド単位約1～3個を有するポリエチレンオキシド基であり、xは0～約10の数を表す。R¹基は酸素又は窒素原子を介して相互に結合して環を形成していてもよい。このようなアミノオキシドは、特にC₁₀～C₁₈アルキルジメチルアミノオキシド及びC₈～C₁₂アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミノオキシドである。

30

ー 脂肪酸アミド

脂肪酸アミドは、式（V）：

【化4】



40

〔式中、Rは炭素原子数約7～約21、好ましくは約9～約17を有するアルキル基であり、R¹は相互に無関係に水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄ヒドロキシアルキル又は(C₂H₄O)_xHを表し、ここでxは約1～約3で変動する〕を有する。C₈～C₂₀アミド、モノエタノールアミド、ジエタノールアミド及びイソプロパノールアミドが好ましい。

【0089】

更なる好適な非イオン界面活性剤は、アルキル及びアルケニルオリゴグリコシド並びに脂肪アルキル基中にそれぞれC-原子数8～20、有利には12～18を有する脂肪酸ポリグリコールエステル又は脂肪アミノポリグリコールエステル、アルコシル化されたトリグリカミド、混合エーテル又は混合ホルマール、アルキルオリゴグリコシド、アルケ

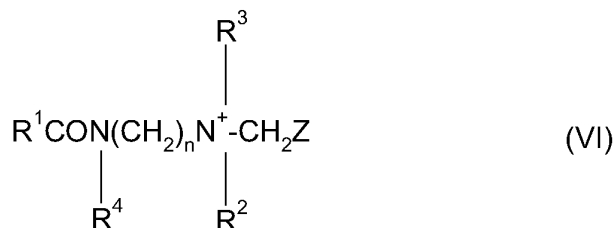
50

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、ジアルキルスルホキシド及び蛋白質加水分解生成物である。

【0090】

両性又は双性イオン界面活性剤の典型的な例は、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート又は式(VI)：

【化5】



10

[式中、 R^1 は $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ －アルキル－又は－アルケニルを表し、 R^2 は水素又は $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^3 は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^4 は水素、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 Z は CO_2M 又は $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 n は2又は3、好ましくは2であり、 M は水素又はカチオン、例えばアルカリ金属－、アルカリ土類金属－、アンモニウム－又はアルカノールアンモニウムカチオンを表す]の両性イミダゾリニウム－化合物である。

20

【0091】

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。この例は、ココアンフォ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テートとも称される）及びココアンフォアセテートである。

【0092】

更なる好ましい両性界面活性剤は、線状の又は分枝してよい炭素原子数約8～約22、好ましくは炭素原子数8～18、特別好ましくは炭素原子数12～18を有するアルキル基を有する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。

【0093】

好適なカチオン界面活性剤は、タイプ $\text{R}^1\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{X}^-$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+\text{X}^-$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{X}^-$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{X}^-$ の置換又は非置換の、直鎖又は分枝鎖の4級アンモニウム塩である。基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は相互に無関係に、有利には、C－原子数8～24、殊にC－原子数10～18の鎖長を有する非置換のアルキル基、C－原子数1～4を有するヒドロキシアルキル、フェニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ －アルケニル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{24}$ －アラルキル、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ （ここで、 x は1～3の整数である）、1個以上のエステル基を有するアルキル基又は環式第4アンモニウム塩である。 X は当業者に公知の好適なアニオンである。

30

b) 機械的食器洗い洗剤用の界面活性剤

弱発泡性又は低発泡性の非イオン界面活性剤を、0.1～20質量%（好ましくは0.1～10質量%、0.25～4質量%）の割合で使用するのが好ましい。これらは例えば、脂肪アルコールエトキシレートの群の界面活性剤、例えばPlurafac（登録商標）（BASF Aktiengesellschaft）又はDehypnon（登録商標）（Cognis）なる製品名で入手可能である。更に例えばPluronic（登録商標）（BASF Aktiengesellschaft）又はTetronic（登録商標）（BASF Corporation）なる名称で市場で入手可能であるような、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドから形成されるジ－及びマルチブロック共重合体を使用することができる。更に、ソルビタンエステルとエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドとからの反応生成物を使用することもできる。同様に、アミンオキシド又はアルキルグリコシドが好適である。好適な非イオン界面活性剤の概要が、例えばEP-A0851023及びDE-A19819187に示されている。更に配

40

50

合物は、アニオン又は双性イオン界面活性剤を、好ましくは非イオン界面活性剤と混合して含有することができる。好適なアニオン及び双性イオン界面活性剤は、同様に刊行物 E P-A 0 8 5 1 0 2 3 及び D E-A 1 9 8 1 9 1 8 7 中に挙げられている。

【0094】

溶剤

本発明による洗浄剤配合物は、溶剤を含有することもできる。これは、洗浄剤配合物の全質量に対して少なくとも1種の溶剤0.1～50質量%、より好ましくは1～20質量%を含有するのが好ましい。

【0095】

溶剤としては、アルコール、例えばエタノール並びに水が好適である。溶剤として水を使用するのが好ましい。本発明による洗浄剤配合物中に酵素が存在する場合には、使用される溶剤、殊に水の量は洗浄剤配合物の全質量に対して10質量%を越えないのが有利である。

【0096】

酵素

酵素は、洗浄剤配合物の全質量に対して有利に0.1～10質量%の量で使用される。

【0097】

原則的に、洗浄剤配合物中で慣用されている当業者に公知の全ての酵素を使用することができる。

【0098】

本発明の有利な1実施形では、漂白系を層状に包囲しているポリマーを酵素分解することができる酵素が使用される。ポリマーを酵素分解することができるこの酵素は、脂肪分解酵素であるのが有利である。本発明の意味での脂肪分解酵素としては、ヒドロラーゼ [E C 3. x. x. x]、例えばリパーゼ、クチナーゼ、エステラーゼ、ポリエステラーゼ、ペプチダーゼ、ホスホリパーゼ及びリソホスホリパーゼが挙げられ、ヒドロラーゼは、エステラーゼ [E C 3. 1. x. x] 又はペプチダーゼ [E C 3. 4. x. x] であるのが有利である。前記の E C-番号は、E C-分類 (酵素協会番号) により行われ、当業者には公知である。ヒドロラーゼの具体的なアミノ酸配列は、当業者にとって適切な遺伝子バンクから知ることができる。これは、殊に N C B I、U S A のそれぞれの g i-遺伝子バンク-アクセス番号 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi>) に該当する。

【0099】

この脂肪分解酵素は、微生物に由来しているのが有利である。殊にこれらは、細菌類、真菌類又は酵母に由来している。好ましい1実施形では、この脂肪分解酵素は次のものに由来することができる：アブシジア、殊にアブシジア ブラケスレクナ及びアブシジア コリムビフェラ、アスペルギルス、殊にアスペルギルス ニゲル及びアスペルギルス フラブス、アクロモバクター、殊にアクロモバクター イオファグス、アウレオバシジウム、殊にアウレオバシジウム プルランス、バシルス、殊にバシルス プミルス及びバシルス ステアロヘルモフィルス、プロコトリクス、殊にプロコトリクス テルモソファタ、カンジダ、殊にカンジダ シリンドラセア (カンジダ ルコサ)、カンジダ パラリポリ ティカ及びカンジダ アンタルクチカ、クロモバクター、殊にクロモバクター ヴィスコ スム、コプリヌス、殊にコプリヌス シネリウス、フサリウム、殊にフサリウム オキシ スポルム及びフサリウム ソラニ、ゲオトリクム、殊にゲオトリクム ペニシラツム、ハンセヌラ、殊にハンセヌラ アノマラ、フミコラ、殊にフミコラ ブレヴィス ポラ、フミコラ ブレヴィス バール、テルモイデア及びフミコラ インソレンス、ハイフォツイ マ、ラクトバシルス、殊にラクトバシルス クルヴァツス、ペニシリウム、殊にペニシリ ウム シクロピウム、ペニシリウム クルストスム及びペニシリウム エクスパンスム、シュードモナス、殊にシュードモナス アエルギノサ、シュードモナス セパシア、シュードモナス フルオレッセンス、シュードモナス フラギ、シュードモナス メフィチカ、シュードモナス アルカリゲネス、シュードモナス プランタリ、シュードモナス シ

10

20

30

40

50

ュードアルカリゲネス、シュードモナス プチダ、シュードモナス メンドシナ又はシュードモナス ストウツェリ、リゾムコール、殊にリゾムコール ミエヘイ、リゾプス、殊にリゾプス ヤポニウス、リゾプス ミクロスボルス、リゾプス デレマール、リゾプス ニヴェウス、リゾプス アルヒズス及びリゾプス ノドスス、ロドトルラ、殊にロドトルラ グルチニス、スポロボロマイセス、殊にスポロボロマイセス シバタヌス、テルモマイセス、殊にテルモマイセス ラヌギノスス（以前にはフミコラ ラヌギノサ）、チアロスボレラ、殊にチアロスボレラ ファセオリナ及び／又はトリコデルマ、殊にトリコデルマ ハルザニウム、トリコデルマ レーセイ。更に、これらの脂肪分解酵素は、植物又は動物に由来していてもよい。好適な脂肪分解酵素は、例えばWO 02/095127中に開示されており、参照をもって本発明中に開示されているものとする。

10

【0100】

全く特別好ましい実施形では、この発明による脂肪分解酵素は、カンジダ シリンドラセアの菌株から、カンジダ アンタルクチカの菌株からのリパーゼ [3. 1. 1. 3]、殊に、カンジダ アンタルクチカ (WO 88/02775)、シュードモナス セバシアの菌株から、ハイフォツィマの菌株から、アスペルギルス ニゲルの菌株から及び／又はムコル ミヘイの菌株からのリパーゼ B であり；又は酵素は、スブチリシンの酵素群 [EC 3. 4. 21. 62]、例えばFirma Novozymesから市場で得られるスブチリシンー製剤「サビナーゼ」又は「アルカラーゼ」から選択される。サビナーゼは、例えば、Novozymes A15, Bugsvaerd, Daenemarkから製品サビナーゼ 16 L, タイプ X として市販されている。

20

【0101】

本発明の方法で使用するこのできる、カンジダ アンタルクチカのフラクシオン B からのリパーゼは、好ましくは以下の遺伝子バンクアクセス番号で寄託されているようなアミノ酸配列を有する [gi-Genbank-Zugansnummern von NCBI, USA (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi>)] : gi:1085991, gi:1170790, gi:1311320, gi:576303, gi:567302, gi:576301, gi:576300, gi:576299又はgi:515792。

【0102】

本発明の方法で使用するこのできるサビナーゼは、好ましくは以下の遺伝子バンクアクセス番号で寄託されているようなアミノ酸配列を有する : gi:267048, gi:50513761, gi:50513760, gi:1827586, gi:85362336, gi:85362332, gi:85362328又はgi:85362326。

30

【0103】

本発明の方法で使用するこのできるアルカラーゼは、好ましくは以下の遺伝子バンクアクセス番号で寄託されているようなアミノ酸配列を有する : gi:135016又はgi:135015。

【0104】

他の好ましい1実施形で脂肪分解酵素はロドスポリジウムの菌株、殊にロドスポリジウム トロイデス又はシュードモナスの菌株、殊にシュードモナス アエルギノサ、シュードモナス シュードアルカリゲネス、シュードモナス フルオレッセンズ、シュードモナス プチデュ及びシュードモナス マルトフィリアの菌株からのエステラーゼである。

【0105】

プロテアーゼは、好ましくはバシルス属の細菌に由来し、特に好ましくは微生物バシルス アルカロフィルス及びバシルス リヒェニフォルミスのプロテアーゼが好適である。

40

【0106】

本発明による好適な酵素の製造のために好適な微生物、例えばカンジダ アンタルクチカは、微生物学の慣用法によって、例えば慣用の栄養培地上での培養及びリパーゼ活性の検査によって単離することができる。酵素の単離及び精製は、同様に慣用法で行われる（例えばWO 88/02775参照）。

【0107】

もう一つの好ましい実施形では、漂白系を層状に包囲するポリマーを分解することのできる酵素として、ポリエステラーゼが使用される。好適なポリエステラーゼは、例えばW

50

〇〇 1 / 1 4 6 2 9 中に記載されており、参照をもって本発明に開示されているものとする。

【0108】

好ましいポリエステラーゼはアブシジア種、アクレモニウム種、アガリクス種、アネロマイセス種、アスペルギルス種、アエウロバシジウム種、セファロスポルム種、ケトミウム種、コプリヌス種、ダクチルム種、フサリウム種、グリオクラジウム種、H. インソレンス及びH. ラヌギノースを包含するフミコラ種、ムコール種、ノイロスポラ種、ネオカリマスティックス種、オルピノマイセス種、ペニシリウム種、ファネロケアーテ種、フレビア種、ピロマイセス種、シュードモナス種、リゾプス種、シゾフィルム種、トラマトス種、トリコデルマ種、チゴリンクス種、バシルス種、セルロモナス種、クロストリジウム種、メセリオプフトラ種、テルモモノスポラ種、ストレプトマイセス種、フィプロバクター種、カンジダ種、ピチカ ミヌタ、ロドトルラ グルチニス、R. ムシラギノサ、スポロポロマイセス ホルサチクス又はテルモマイセス種からのポリエステラーゼである。

10

【0109】

漂白系を層状に包囲するポリマーの酵素分解のためのもう一つの好ましい実施形では、カンジダ アンタルクチカ成分 B からのリパーゼ、アスペルギルス ニゲルからのリパーゼ又はリパーゼ リポツイム 2 0 0 0 0 L 又はこれらの混合物が使用される。これら酵素は、それぞれを又は他の酵素と混合して使用することができる。

【0110】

酵素が組み合わせて使用される割合は、ポリマー又はその分解生成物に対するそれらの活性によって決められる。酵素は、活性比 5 : 9 5 ~ 9 5 : 5 で使用することができ、好ましくは 2 0 : 8 0 ~ 8 0 : 2 0、特別好ましくは 4 0 : 6 0 ~ 6 0 : 4 0 の比が有利である。活性の測定は、例えば酵素的ポリマー分解の間の酸基の放出を介して滴定を用いて行われる。更なる脂肪分解及び／又は蛋白質分解酵素を使用することができる。

20

【0111】

更に、金属イオン、例えばナトリウム又はカルシウムイオンを添加することができる。アニオン又は非イオン界面活性剤、例えば 2 級アルコールエトキシレートと同様に添加することもできる。

【0112】

本発明により使用可能な菌株カンジダ アンタルクチカ成分 B からのリパーゼ (B) は、WO 8 8 / 0 2 7 7 5 中に記載されている。リパーゼ リポツイム 2 0 0 0 0 L は、Fa. Novozymes, Daenemark の市販品である。菌株アスペルギルス ニゲルからのリパーゼは、例えば Fa. Fluka, Buchs, Liechtenstein から購入される。

30

【0113】

漂白系を層状に包囲するポリマーを酵素することのできる前記の酵素と並んで、本発明による洗浄剤配合物は、洗浄剤配合物中に通常含有され、当業者に公知である他の酵素を含有することもできる。家事用繊維材料洗剤として好適である洗浄剤配合物のためには、これは殊にプロテアーゼ、アミラーゼ及びセルラーゼである。この目的のためにセルラーゼが特に好適である。この場合に使用されるセルラーゼは、細菌又は真菌から得ることができ、5 ~ 9. 5 の至適 pH 範囲を有する。好適なセルラーゼは、US 4 4 3 5 3 0 7 中に開示されている。ここでこれは、フミコラ インソレンスの菌株により、殊にフミコラ DSM 1 8 0 0 菌株により又はアエロモナス属に属する他のセルラーゼ 2 1 2 生産性真菌により産出されるセルラーゼ並びに特定の海洋軟体動物の肝臓から抽出されたセルラーゼである。好適なセルラーゼは、同様に GB-A 2 0 7 5 0 2 8、GB-A 2 0 8 5 2 7 5 及び DE-O S 2 2 4 7 8 3 2 中に開示されている。

40

【0114】

好ましいセルラーゼは、WO-9 1 / 1 7 2 4 3 中に記載されている。本発明による洗浄剤組成物は、このような更なる酵素を洗浄剤組成物 1 g 当たり約 5 0 mg までの量で、好ましくは約 0. 0 1 mg ~ 約 1 0 mg の量で含有している。洗剤組成物の質量に対して、酵素-それが存在する場合-の割合は、少なくとも 0. 0 0 1 質量%、好ましくは約 0

50

． 0 0 1 質量％～約 5 質量％、殊に約 0． 0 0 1 質量％～約 1 質量％、特別に約 0． 0 1 質量％～約 1 質量％である。

【0 1 1 5】

機械的食器洗い洗浄剤の場合には次の酵素が好適であり、この際このような洗浄剤配合物の場合に、洗浄剤の性能を高めるか又は温和な条件下で同じ品質での清浄化性能を確保するために、全組成物に対して酵素 0～5 質量％を添加することができる。最も頻繁に使用される酵素には、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ及びプロテアーゼが属する。更に、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼを使用することもできる。好ましいプロテアーゼは、例えば Fa.Biozym の B L A P（登録商標）1 4 0、Fa.Solbey Enzymes からの O p t i m a s e（登録商標）M－4 4 0 及び O p t i c l e a n（登録商標）M－2 5 0；Fa.Gist Brocades の M a x a c a l（登録商標）C X 及び M a x a p e m（登録商標）又は Fa.Gist Brocades の E s p e r a s e（登録商標）又は Fa.Novo の S a v i n a s e（登録商標）又は Fa.Genencor の P u r a f e c t O x P である。特別好適なセルラーゼ及びリパーゼは、Fa.Novozymes の C e l l u z y m（登録商標）0． 7 T 及び L i p o l a s e（登録商標）3 0 T である。アミラーゼとして、Fa.Novo の D u r a m y l（登録商標）及び T e r m a m y l（登録商標）6 0 T 及び T e r m a m y l（登録商標）9 0 T、Fa.Solay Enzymes の A m y l a s e－L T（登録商標）、Fa.Gist Brocades の M a x a m y l（登録商標）P 5 0 0 0 又は Fa.Genencor の P u r a f e c t（登録商標）O x A m が特別使用される。他の酵素を使用することもできる。

【0 1 1 6】

更なる添加物

本発明による洗浄剤配合物は、更に洗浄剤配合物の全量に対して 0． 1～9 0 質量％の少なくとも 1 種の他の添加物を含有することができる。

【0 1 1 7】

更なる添加物としては、殊に次のものが好適である：発泡強化剤、発泡抑制剤、曇りー及び／又は腐食保護剤、懸濁媒体、染料、充填剤、光学明化剤、消毒剤、アルカリ、水溶化化合物、酸化防止剤、酵素安定剤、香料、溶剤、溶解助剤、再沈着防止剤、分散剤、移染抑制剤、例えば、ポリアミン－N－オキシド、例えばポリー（4－ビニルピリジン－N－オキシド）、ポリビニルピロリドン、ポリーN－ビニルーN－メチルアセタミド及びN－ビニルイミダゾールとN－ビニルピロリドンとのコポリマー、加工助剤、湿潤剤、柔軟化剤及び帯電防止剤。既に先に記載されているように、本発明による洗浄剤配合物は、更に、少なくとも 1 つのポリマー層で包囲されていない漂白剤、漂白活性剤又は漂白触媒を含有していてもよく、この際このポリマーは、ウレタンー及び尿素基を有している（即ち、包囲されていない漂白系ー成分）。

【0 1 1 8】

家事用繊維材料洗剤として好適である洗浄剤配合物の場合には、特に水の硬度を低める無機及び／又は有機のビルダー（Grueststoffe）が重要である。

【0 1 1 9】

このビルダーは、約 5％～約 8 0％の質量部で洗剤ー及び洗浄剤組成物中に含有されうる。無機ビルダーには、例えばポリリン酸塩、例えばトリポリリン酸塩、ピロリン酸塩及びガラス様高分子量のメタリン酸塩、ホスホン酸塩、珪酸塩、重炭酸塩及びセスキ炭酸塩を包含する炭酸塩、硫酸塩及びアルミノ珪酸塩のアルカリー、アンモニウムー及びアルカノールアンモニウム塩が包含される。

【0 1 2 0】

珪酸塩ビルダーの例は、アルカリ金属珪酸塩、殊に 1． 6：1～3． 2：1 の S i O₂：N a₂O－比を有するもの、並びにシート珪酸塩（Schichtsilikate）、例えば Clariant GmbH からの銘柄 S K S（登録商標）で得られる U S 4 6 6 4 8 3 9 中に記載のシート珪酸ナトリウムである。S K S－6（登録商標）は、特別好ましいシート珪酸塩ビルダーである。

【0 1 2 1】

アルミノ珪酸塩ビルダーは、本発明のために特別好ましい。これは、殊に、式 $\text{Na}_z [(\text{AlO}_2)_z (\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (式中、 z 及び y は最低 6 の整数であり、 y に対する z の比は約 1.0 ~ 0.5 であり、 x は 15 ~ 264 の整数である) を有するゼオライトである。

【0122】

アルミノ珪酸塩ベースの好適なイオン交換体は市場で得られている。このアルミノ珪酸塩は、結晶又は非晶質構造を有してよく、天然に由来するか又は合成されていてもよい。アルミノ珪酸塩ベースのイオン交換体の製造法は、例えば US 3985669 及び US 4605509 中に記載されている。合成結晶アルミノ珪酸塩をベースとする好ましいイオン交換体は、ゼオライト A、ゼオライト P (B) (EP-A 0384070 中に開示のものを含む) 及びゼオライト X なる名称で入手される。0.1 ~ 10 μm の粒径を有するアルミノ珪酸塩が好ましい。

10

【0123】

好適な有機ビルダーには、ポリカルボキシル化合物、例えば US 3128287 及び US 3635830 中に記載されているような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が含まれる。同様に、US 4663071 から公知の TMS/TDS ビルダーが好適である。

【0124】

他の好適なビルダーには次のものが包含される：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又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、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アルカリ、アンモニウム-及び置換アンモニウム塩並びにポリカルボン酸、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、カルボキシメチルオキシコハク酸並びにこれらの可溶性塩。

20

【0125】

クエン酸塩、例えばクエン酸及びその可溶性塩、殊にナトリウム塩をベースとするビルダーは、好ましくは、殊にゼオライト及び/又はシート珪酸塩と一緒に使用されうる顆粒処方中でも使用できるポリカルボン酸ビルダーである。

【0126】

更なる好適なビルダーは、US 4566984 中に開示されている 3, 3-ジカルボキシ-4-オキサー-1, 6-ヘキサンジオエート及び類縁化合物である。

30

【0127】

燐ベースのビルダーが使用でき、かつ殊に手による洗浄のための固形石鹼が処方されるべき場合には、種々のアルカリ金属燐酸塩、例えばトリポリ燐酸ナトリウム、ピロ燐酸ナトリウム及びオルト燐酸ナトリウムを使用することができる。同様に、ホスホネートビルダー、例えばエタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホネート及び例えば US 3159581、US 3213030、US 3422021、US 3400148 及び US 3422137 中に開示されているような他の公知のホスホネートを使用することができる。

【0128】

機械的食器洗い洗剤として使用されうる洗浄剤配合物のために好適である更なる添加物は、特に次のように定義される。

40

【0129】

ビルダー：

その主目的がカルシウム及びマグネシウムとの結合にある、水溶性及び水不溶性のビルダーを使用することができる。全組成物に対して 10 ~ 90 質量% で添加することのできる慣用のビルダーを次に挙げる。

【0130】

燐酸塩、例えばそのアルカリ性、中性又は酸性のナトリウム-又はカリウム塩の形で存在することができる燐酸アルカリ及びポリマー燐酸アルカリ。その例は、燐酸三ナトリウ

50

ム、二磷酸四ナトリウム、磷酸二水素二ナトリウム、トリポリ磷酸五ナトリウム、いわゆるヘキサメタ磷酸ナトリウム、5～1000、殊に5～50のオリゴマー化度を有するオリゴマー磷酸三ナトリウム並びに相応するカリウム塩、もしくはヘキサメタ磷酸ナトリウム及び相応するカリウム塩からの混合物もしくはナトリウムー及びカリウム塩からの混合物である。これら磷酸塩は、特に全配合物に対して、かつ無水の活性物質として計算して、25質量%～65質量%の範囲で使用される。

【0131】

低分子量カルボン酸及びそれらの塩、例えばアルカリ金属クエン酸塩（例えば、無水クエン酸三ナトリウム又はクエン酸三ナトリウム2水和物）、コハク酸アルカリ、マロン酸アルカリ、脂肪酸スルホネート、オキシジスキネート、アルキルー又はアルケニルジスキネート、グルコン酸、オキサジアセテート、カルボキシメチルオキシスキネート、タートレートモノスキネート、タートレートジスキネート、タートレートモノアセテート、タートレートジアセテート、 α -ヒドロキシプロピオン酸、酸化澱粉、酸化ポリサッカライド；ホモー及びコポリマーポリカルボン酸及びこれらの塩、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸／アクリル酸コポリマー、マレイン酸／アクリル酸／酢酸ビニルコポリマー；単糖類、オリゴ糖類、多糖類又はポリアスパラギン酸上のモノエチレン系不飽和モノー及び／又はジカルボン酸のグラフトポリマー；アミノポリカルボキシレート及びポリアスパラギン酸；炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム及び重炭酸ナトリウム。

【0132】

錯化剤及びホスホン酸塩及びこれらの塩、例えばニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、メチルグリシン二酢酸、2-ホスホノー1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、アミノトリー（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチレンー（1, 1-ジホスホン酸）、エチレンジアミンーテトラメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸及びジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸。

【0133】

珪酸塩、例えば二珪酸ナトリウム及びメタ珪酸ナトリウム。水不溶性ビルダーには、ゼオライト及び結晶シートシリケートが挙げられ、この際、後者は殊に、一般式： $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に相当し、ここで、Mはナトリウム又は水素を表し、xは1.9～22、特に1.9～4の数であり、yは0～33の数である。これに関する公知の例は、殊に $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ である。同様にこれらには前記のビルダー物質の混合物が挙げられる。好ましくは、クエン酸三ナトリウム及び／又はトリポリ磷酸五ナトリウム及び／又は炭酸ナトリウム及び／又は重炭酸ナトリウム及び／又はグルコン酸塩及び／又は二珪酸塩及び／又はメタ珪酸塩の群からの珪酸塩系ビルダーが使用される。

【0134】

市場で入手されるビルダーの1例は、BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DeutschlandのSokal HP 25である。

【0135】

アルカリ担体

更なる成分としては、アルカリ担体を挙げることができる。アルカリ担体としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属セスキカルボン酸塩、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属メタ珪酸塩及び前記物質の混合物がこれに該当し、この際、好ましくはアルカリ金属炭酸塩、殊に炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム又はセスキ炭酸ナトリウムが使用される。ビルダーとアルカリ担体とからの好ましい組み合わせ物は、トリポリ磷酸塩と炭酸ナトリウムとからの、又はトリポリ磷酸塩、炭酸ナトリウムと二珪酸ナトリウムとからの混合物である。

【0136】

腐食抑制剤：

殊に、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ビスベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アルキルアミノトリアゾール及び遷移金属－塩又は－錯体の群からの銀保護剤を使用することができる。ベンゾトリアゾール及び／又はアルキルアミノトリアゾールが特別有利に使用される。更に洗浄剤配合物中には、屢々、銀表面の腐食を明らかに減少させることのできる活性塩素含有薬剤が存在しうる。塩素不含の洗浄剤中では、酸素－及び窒素含有有機レドックス活性化合物、例えば２価－及び３価のフェノール、例えばヒドロキノン、ブレンツカテキン、ヒドロキシヒドロキノン、没食子酸、フロログルシノール、ピロガロール又はこれら化合物群の誘導体が有利に使用される。塩－及び錯体－類似の無機化合物、例えば金属Mn、Ti、Zr、Hf、V、Co及びCeの塩が屢々使用される。この場合には、マンガン－及びコバルト塩から選択される遷移金属塩及びこれらの錯体が好ましく、コバルト（アミン）－錯体、コバルト（アセテート）－錯体、コバルト－（カルボニル）－錯体、コバルトの及びマンガンの塩化物及び硫酸マンガンが特別好ましい。同様に、亜鉛化合物又はビスマス化合物を、洗浄品上の腐食を阻止するために使用することができる。

10

【0137】

更なる添加剤：

場合によっては、パラフィン油及びシリコン油を、消泡剤として、かつプラスチック－及び金属表面の保護のために使用することができる。消泡剤は一般に0.001%～5%の割合で配量添加される。

【0138】

20

営業用タイプの洗浄剤は、大抵、三磷酸五ナトリウム及び／又はクエン酸ナトリウム及び／又は錯化剤、例えばニトリロトリ酢酸塩をベースとするビルダー系を含有している。家庭用洗浄剤とは反対に、屢々アルカリ担体としての苛性ソーダ又は苛性カリを用いて加工される。

【0139】

好ましい洗浄剤配合物は、

- | | | |
|------|---------------|-------------|
| i) | 漂白系少なくとも１種 | 0.1～30質量% |
| ii) | 界面活性剤少なくとも１種 | 0.1～99.9質量% |
| iii) | 溶剤少なくとも１種 | 0～50質量% |
| iv) | 酵素少なくとも１種 | 0～10質量%及び |
| v) | 更なる添加剤少なくとも１種 | 0～90質量% |

30

（この際、成分i）～v）の割合は合計100質量%になるように選択される）を含有する。

【0140】

本発明のもう一つの課題は、前記の漂白系又は少なくとも１種のこのような漂白系を含有している前記の洗浄剤配合物を、家事用繊維材料又は家事での又は営業分野での食器類の清浄化又は洗浄のために使用する、又はしみ抜き塩として、消毒剤として及びパルプ漂白、木材パルプ漂白、木綿繊維漂白及び毛髪漂白において使用することである。

【0141】

本発明による漂白系は、特別好ましく、洗浄剤配合物の成分（又は本発明による洗浄剤配合物自体）として、ジェル状又は液状の繊維材料洗剤又は洗浄剤の形で使用される。

40

【0142】

以下に記載の実施例につき、本発明を詳細に説明する。

【0143】

ポリマー（分散液形で）の製造

例1a

攪拌フラスコ中に次のものを予め装入する：イソフタル酸、アジピン酸及びOH－価56mg/gの1, 6－ヘキサンジオールからのポリエステロール800g（0.40モル）、DMPA 80.4g（0.60モル）及びブタンジオール－1, 4 36.0g（0.40モル）。

50

【0144】

これに、105℃で、IPDI 400 g (1.80モル) 及びアセトン160 gを加える。105℃で4時間攪拌の後に、アセトン1600 gで希釈する。溶液の残留-NCO含有率1.11%が測定される(計算値:1.08%)。

【0145】

この溶液を45℃まで冷却し、IPDA 68.0 g (0.40モル) を添加する。90分後に、25%アンモニア水50.0 g (0.73モル) で中和し、水3000 gで分散させ、アセトンを真空中で留去する。

【0146】

30質量%の固体含有率を有する殆ど透明な分散液が得られる。

10

【0147】

この分散液のキャストフィルムは、415%の破断点伸び率での引張り応力29MPaを有する(DIN53504による引張り試験)。

【0148】

ポリマーで層状に包囲されている漂白系の製造

例Ib

流動層乾燥機中で、6-(フタルイミド)ペルオキシヘキサン酸[Solvey社のEuroco(登録商標); PAP; CAS No. 128275-31-0] 2615 gを、例Iaによる25%分散液7.5 kgで、下記の条件下に被覆する:

空気流入温度 45~47℃; 空気排出温度 39~41℃;

20

空気圧 1004ミリバール; 相対湿度 42%; 空気量 415 m³/h;

正味スプレー時間 6時間。

【0149】

再測定質量: 4360 g (被覆 1745 g、40%); ケーキング140 g。

【0150】

最後に、顆粒を50℃で10分間熱処理する。下記の液体洗剤コンセントレート中で、室温で20週間に渡りペルオキシド指示薬(インジゴ-5, 5', 7, 7'-トリスルホン酸、3カリウム塩)の着色なしに貯蔵することのできる、自由流動性白色顆粒が得られる。

【0151】

30

液体洗剤コンセントレート

次の種々の洗剤コンセントレートを試験する(数値は質量%):

【表1】

	W1	W2	W3	W4
Lutensit A-LBS (98%)	28	22	22	20
Lutensol AO 7, TO 7	20	27	27	10,8
Lutensol XP 50				16,2
脂肪酸 Edenor K8-18	20			
脂肪酸 Edenor K12-18		15	15	15
Sokalan HP 25 (45%)				4
モノプロピレングリコール	17	10	20	10
Emulan HE 50		10		10
エタノール		4	4	2,7
モノエタノールアミン	11,63	9,21	9,21	8,76
水	3,37	2,79	2,79	2,54

40

【0152】

液体洗剤コンセントレートの製造

50

非イオン界面活性剤（Lutensol AO7；TO7）、モノプロピレングリコール（柔軟剤）及び場合によるEmulan HE50（湿潤剤）を予め装入し、Lutensol A-LBSを計量添加し、モノエタノールアミンで中和し（場合によってはモノエタノールアミンの一部分をKOHで置換することができる）、脂肪酸を計量添加し、残量のモノエタノールアミンで中和し、水、エタノール、Sokolan HP25を加える。

【0153】

洗浄剤配合物

ラウンダーオーメータ中、50℃で、茶、赤ワイン、グラス及びカレー汚染布を用いる標準試験。加えて、木綿布からのトリオレイン及びオリーブ油しみの除去を検査する。このために、トリオレイン及びオリーブ油をスーダンレッド7B（=Solvent Red 19）0.1%で着色する。この染料を予め温和な加温下に溶解させ、均質化させる。標本加工はピペットを用いる滴下により行い、この際、試験布を張っておく。溶液0.1gを滴下し、この布の上で一晩かけて広げる。全ての試験体を二重に試験する。

10

【0154】

更に、液体洗剤コンцентレート（W1～W4）に、例Ibのもの15質量%及びSavinase（Novozymes A/S, Bagzvaerd, Daenemarkの市販品Savinase 16 L, Type Ex）0.1質量%を混入し、乾燥均質化させる。

20

【0155】

ラウンダーオーメータ中での漂白試験の評価を、使用された漂白可能な汚れ（茶、赤ワイン、グラス、カレー、トリオレイン及びオリーブ油）上での反射率測定及び漂白作用の計算によって行う。反射率Rの標準偏差は <1%である。

【0156】

洗浄条件

洗浄装置

ラウンダーオーメータ

水硬度

$\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ 3ミリモル/l = 16.8°dH

Ca:Mg:NaHCO₃比

4:1:8モル

洗浄温度 1

25℃

洗浄温度 2

50℃

洗浄時間

30分

洗浄サイクル

各 1

洗剤配量

4.5g/l

浴比

1:20

全浴液

250ml

布

木綿2.5g/茶

木綿2.5g/赤ワイン（EMPA 114）

木綿2.5g/グラス（CETAS 4、葉緑素-植物油）。

30

【0157】

布準備

漂白布EMPA 114で、布を評価プログラム（CGTec）に供すべきである。商業上で得られない汚れ、例えば茶、葉緑素を、個々に予め測定した。

40

硬度

硬水1原液（ $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ）及び硬水2原液（NaHCO₃）の調製、双方ともそれぞれ0.8モル/l。使用以前に水硬度を検査する。水硬度の測定をティトリプレックス（Titriplex）-溶液を用いて行う。

【0158】

硬水1原液

塩化カルシウム*2H₂O 94.09g及び

塩化マグネシウム*6H₂O 32.53gに、メスフラスコ中で、1リットルまで脱塩水を充填

50

硬水 2 原液 炭酸水素ナトリウム 67.2 g に、メスフラスコ中で、
1 リットルまで脱塩水を充填

硬水 1 : 硬水 1 原液 39.06 g に、1 リットルまで脱塩水を充填

硬水 2 : 硬水 2 原液 62.50 g に、1 リットルまで脱塩水を充填 。

【0159】

すすぎ水は、水道水である。

【0160】

洗浄

洗浄 50℃ :

当初温度 25℃、加熱時間 10 分 (2.5℃/分)

10

洗浄温度 50℃で 20 分

最終温度 25℃、冷却時間約 6 分 。

【0161】

下記の方法は、漂白試験の実施を記載している。この漂白試験は、それぞれ漂白物質及び酵素が別々に添加される前記の液体洗剤配合物を用いる 2 回洗浄からなっている。種々の漂白試験布を用い、種々の温度で、漂白作用を検査する。

【0162】

繰り返し条件下での再現性

この方法の再現性を調査するために、漂白実験を 6 回実施した。添加物は、例 I b のものの及び酵素を意味する。

20

【0163】

【表 2】

配合物 [W1] - lb 不含 -	信頼区間	
	漂白作用 (%)	
木綿布/ 茶	28,8 ± 7,7	
木綿布/ 赤ワイン	54,6 ± 3,5	
木綿布/ グラス	39,8 ± 5,7	
木綿布/ カレー	63,7 ± 4,5	
木綿布/ オリーブ油	39,1 ± 3,5	
配合物 [W1] - lb 含有 -		
木綿布/ 茶	53,2 ± 6,7	
木綿布/ 赤ワイン	67,7 ± 5,5	
木綿布/ グラス	42,8 ± 4,7	
木綿布/ カレー	70,7 ± 3,5	
木綿布/ オリーブ油	48,1 ± 3,5	

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 1 D	3/37	(2006.01)
D 0 6 L	3/02	(2006.01)

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(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

(72)発明者 フランク ディーチェ
ドイツ連邦共和国 シュリースハイム (番地なし)

(72)発明者 カール ヘーベルレ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー (番地なし)

(72)発明者 ラルフートーマス ラーン
ドイツ連邦共和国 マンハイム (番地なし)

(72)発明者 ディートマー ヘーリング
ドイツ連邦共和国 ノイエディンゲン (番地なし)

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特表2006-527292 (JP, A)
特表2007-532729 (JP, A)
特表2008-501852 (JP, A)
特表2007-532727 (JP, A)
特表2007-532728 (JP, A)
特表2004-535491 (JP, A)
特表2005-506417 (JP, A)
特表2004-513261 (JP, A)
特開平04-235159 (JP, A)
特開2001-342012 (JP, A)
特表2003-531216 (JP, A)
特表2007-533800 (JP, A)
特表2006-521420 (JP, A)
特表2010-516862 (JP, A)
特表2010-500484 (JP, A)
特表2009-527603 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 1 D	17/06
C 1 1 D	3/37
C 1 1 D	3/39
C 1 1 D	3/395
C 1 1 D	3/43
C 1 1 D	17/08
D 0 6 L	3/02