

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第5746340号
(P5746340)

(45) 発行日 平成27年7月8日(2015.7.8)

(24) 登録日 平成27年5月15日 (2015.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 3/22 (2006.01)
C08F 20/34 (2006.01)
C08F 20/60 (2006.01)
A61L 9/01 (2006.01)

C O 9 K	3/22	E
C O 8 F	20/34	
C O 8 F	20/60	
A 6 1 L	9/01	H

請求項の数 3 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-519874 (P2013-519874)	(73) 特許権者	590005058
(86) (22) 出願日	平成24年5月9日 (2012.5.9)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ ンパニー
(65) 公表番号	特表2013-533805 (P2013-533805A)		アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ ー, ワン プロクター アンド ギャンブ ル プラザ (番地なし)
(43) 公表日	平成25年8月29日 (2013.8.29)	(74) 代理人	110001243
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/037049		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(87) 国際公開番号	W02012/154805	(72) 発明者	チソマガ ウゴチ スワチュク
(87) 国際公開日	平成24年11月15日 (2012.11.15)		アメリカ合衆国 4 5 2 0 2 オハイオ州 シンシナティ ウェスト 4 ストリー ト 3 2 2
審査請求日	平成25年1月9日 (2013.1.9)		
(31) 優先権主張番号	13/104,329		
(32) 優先日	平成23年5月10日 (2011.5.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気中の粒子を減少させるための噴霧可能な組成物

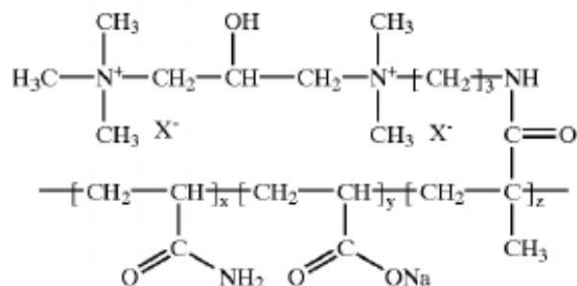
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空気中の粒子を凝集させることにより、空気中の粒子を減少させるための組成物であ
て、

a) 前記組成物の 0.001 重量% ~ 0.2 重量% の双性イオン性ポリマーであって、前記ポリマーが、

【化 1】



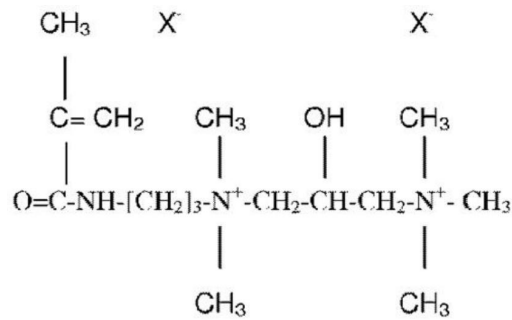
であって、 x が、 $0 \sim 50 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 y が、 $10 \sim 95 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 z が、 $3 \sim 80 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、

前記 y : 前記 z の比は $4 : 1$ から $1 : 2$ であり、

前記 $x + y + z = 100\%$ であり、

前記 x、y 及び z がそれぞれ、アクリルアミド、アクリル酸（ナトリウム塩）及び下記式 2 を有する化合物から得られた単位の m o l % を表す、と

【化 2】



式 2

b) 圧縮空気、窒素、亜酸化窒素、不活性ガス及び二酸化炭素からなる群から選択される圧縮ガスを含む噴射剤と、

c) 水性担体と、

d) 1%～3%の非イオン性界面活性剤と

を含み、

前記組成物が、1～4 c p s の粘度を有し、

前記組成物が、3～7 の p H を有し、

前記組成物は、アリルシクロヘキサプロピオネート、アンブレットリド、アミルベンゾエート、アミルシンナメート、アミルシンナミックアルデヒド、アミルシンナミックアルデヒドジメチルアセタール、アミルサリチレート、アウランチオール、ベンゾフェノン、ベンジルサリチレート、カジネン、セドロール、セドリルアセテート、シンナミルシンナメート、クマリン、シクロヘキシルサリチレート、シクラメンアルデヒド、ジヒドロイソジャスモネート、ジフェニルメタン、エチレンブラシラート、エチルメチルフェニルグリシデート、エチルウンデシレネート、イソオイゲノール、エキサルトリド、ガラクソリド、ゲラニルアントラニレート、ヘキサデカノリド、ヘキセニルサリチレート、ヘキシルシンナミックアルデヒド、ヘキシルサルチレート、リナリルベンゾエート、2-メトキシナフタリン、メチルシンナメート、メチルジヒドロジャスモネート、 α -メチルナフチルケトン、ジャコウインダノン、ムスクケトン、ムスクチベチン、ミリスチシン、 γ -ノナラクトン、オキサヘキサデカノリド-10、オキサヘキサデカノリド-11、パチュリアルコール、ファントリド、フェニルエチルベンゾエート、フェニルエチルフェニルアセテート、 α -サンタロール、チベトリド、 γ -ウンデカラクトン、 δ -ウンデカラクトン、バニリン、ベチベリルアセテート、ヤラヤラ、およびこれらの混合物からなる群から選択される香料成分をさらに含む、組成物。

【請求項 2】

前記双性イオン性ポリマーが、前記組成物の 0.01 重量%～0.05 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

シクロデキストリン、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸及びポリアクリル酸、並びにこれらの混合物からなる群から選択される悪臭中和剤を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気中の粒子を減少させるための噴霧可能な組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

粒子は、空気品質及び人の健康、特にアレルギーに弱い人に大きい影響を及ぼすと考えられる。粒子には、家庭汚染物質、塵粒子、シリカ、綿埃、ペットふけやイエダニなどの

10

20

30

40

50

アレルギーを含む粒子が挙げられる。空気中の粒子は、一般に、サイズが約 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0003】

粒子を減少させる製品は周知であり、特許文献に記載されている。多くの製品が、濾過及び/又はイオン化技術を使用して空気中の粒子を減少させる。そのような技術は、粒子を制御するために、噴霧可能な製品よりもコストが高いか使用が厄介であり得る。そのような噴霧可能な製品は、特許文献に記載されており、典型的には、空気から粒子を沈降させるか又は表面に降りた粒子を覆う障壁を提供するのを支援する成分を含む。しかしながら、そのような噴霧可能な製品は、粒子を除去するには無効と思われる可能性がある。

【0004】

例えば、沈降成分は、粒子を表面に機械的に押し付けることができるが、空気が動くとき、沈降した小さく軽い粒子が空気中にすぐに再循環する可能性がある。製品が、粉塵制御レベルの障壁形成成分を含む場合、表面に粘着性残留物が生じることが多い。幾つかの例では、この粘着性残留物は、更に多くの粉塵を引き寄せる可能性がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような理由のため、粘着性残留物を残さずに空気中の粒子を減少させる噴霧可能な製品が今も必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、空中の粒子を減少させるための噴霧可能な組成物に関する。一実施形態では、本組成物は、有効量の双性イオン性ポリマーと、圧縮ガスを含む噴射剤と、水性担体と、を含み、組成物が空気中の粒子と接触したときに、組成物は空気中の粒子を凝集させる。

【0007】

別の実施形態では、本組成物は、組成物の約 0.001 重量% ~ 約 0.2 重量%の双性イオン性ポリマーと、水性担体と、を含み、組成物は噴霧ディスペンサに収容され、組成物はディスペンサから噴霧されるとき約 $20 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ の平均粒径を有し、組成物が空気中の粒子と接触したときに、組成物は空気中の粒子を凝集させる。

【0008】

更に別の実施形態では、空気中の粒子を減少させるための組成物は、有効量の双性イオン性ポリマーと、香料混合物の約 50 重量%超の第3群及び第4群の香料成分を含む香料混合物と、約 $1\% \sim 3\%$ の界面活性剤と、水性担体と、を含み、組成物はPET噴霧ディスペンサに収容され、組成物が空気中の粒子と接触したときに、組成物は空気中の粒子を凝集させる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

本明細書は、本発明を詳細に指摘し明確に請求する特許請求の範囲をもってまとめられるが、本発明は、添付の図面と関連させた以下の説明で更によく理解されることが考えられる。

【図1】より高濃度の双性イオン性ポリマーを有する組成物と比較して、本発明による少量の双性イオン性ポリマーを含む組成物の粉塵減少プロファイルを示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、空中の粒子を減少させるための噴霧可能な組成物に関する。

【0011】

「水性組成物」とは、本明細書では、重量で 5% 以上の水溶性を有する水及び溶剤を意味する。水性担体の非限定的な例には、脱イオン水、蒸留水、水道水、エタノール、2-プロパノール、グリセリン、及びプロピレングリコール n-ブチルエーテルが挙げられる。

。

【0012】

「分子量」とは、本明細書では、 g/mol で表される重量平均分子量を意味する。後者は、水性ゲル透過クロマトグラフィー（「GPC」）又は30における1N NaNO₃溶液の固有粘度の測定によって決定することができる。

【0013】

「スルホベタイン基」とは、本明細書では、硫黄原子を含む基の少なくとも1つと共に、アニオン基及びカチオン基を含む基を意味する。

【0014】

特定の実施形態では、組成物は、一貫した香料放出プロファイルを提供する香料を含む。 「一貫した香料放出プロファイル」は、最初に提供される知覚可能な芳香強度として定義され、同等の強度が少なくとも10分以上（例えば、30分以上）維持される。

【0015】

他の実施形態では、組成物は、親芳香（parent fragrance）（即ち、悪臭中和剤のない香料混合物）の特性に影響を及ぼさず、真の悪臭除去効果を提供することもできる。「真の悪臭除去効果」は、分析的に測定可能な悪臭の減少として定義される。したがって、組成物が真の悪臭除去効果をもたらす場合、組成物は、単に臭気を隠す又はマスキングするために香料を用いることによって機能する訳ではない。

【0016】

幾つかの実施形態では、組成物は、接触する布地を汚さないように布地に安全であり得る。

【0017】

本明細書の組成物は、スピンドル1（60RPM）により21でBrookfield Synchron-Lectric Viscometer（Model LVF）で測定されたときに、約0.1cps～約8cps、あるいは約1～約6cps、あるいは約1～約4cps、あるいは約2.5～約4cps、あるいは約3.5cpsの粘度を有する。

【0018】

本明細書の組成物のpHは、約1～約10、あるいは約1～約8、あるいは約3～約8、あるいは約4～約8、あるいは約4～約7であってよい。したがって、本明細書の組成物は、適切にpHを調整するために酸又は塩基を更に含んでいてもよい。

【0019】

本明細書での使用に好適な酸は、有機酸及び/又は無機酸である。本明細書での使用に好ましい有機酸は、約6未満のpKaを有する。好適な有機酸は、クエン酸、乳酸、グリコール酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、グルタル酸、及びアジピン酸、並びにこれらの混合物からなる群から選択される。好適な無機酸は、塩酸、硫酸、リン酸及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0020】

そのような酸の典型的な濃度は、存在するとき、組成物の約0.01重量%～約5.0重量%、あるいは約0.01重量%～約3.0重量%、あるいは約0.01重量%～約1.5重量%、あるいは約0.1重量%であってよい。

【0021】

本明細書には組成物の多数の実施形態が記載されているが、その全ては、非限定例であることが意図されている。

【0022】

水溶性又は水分散双性イオン性ポリマー

本組成物は、水溶性又は水分散性凝集双性イオン性ポリマーを含む。ポリマーは、組成物の約0.001%～約1重量%、あるいは約0.001重量%～約0.5重量%、あるいは約0.001重量%～約0.2重量%、あるいは約0.001重量%～約0.1重量%、あるいは約0.001重量%～約0.05重量%、あるいは約0.001重量%～約

10

20

30

40

50

0.2重量%、あるいは約0.01重量%～約0.1重量%、あるいは約0.01重量%～約0.05重量%の濃度で存在する。

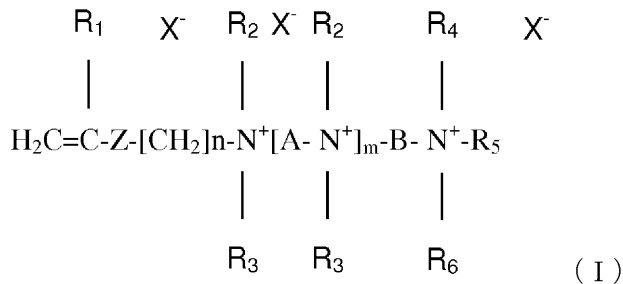
【0023】

本発明の两性イオン性ポリマーは、重合化単位の形態で、

(a) 次の一般式 I の少なくとも1つのモノマー化合物であって、

【0024】

【化1】



10

式中、

R_1 は、水素原子、メチル基又はエチル基であり、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 が、同一か又は異なり、直鎖又は分枝状 $C_1 \sim C_6$ 、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアミノアルキル基であり、

m は、0～10の整数であり、

n は、1～6の整数であり、

Z は、 $-C(O)O-$ 若しくは $-C(O)NH-$ 基又は酸素原子を表し、

A は、 $(CH_2)_p$ 基を表し、 p は、1～6の整数であり、

B は、1つ又は複数のヘテロ原子又はヘテロ基によって任意選択的に中断され、1つ又は複数のヒドロキシル基又はアミノ基によって任意選択的に置換された直鎖又は分枝状 $C_2 \sim C_{12}$ ポリメチレン鎖を表し、

X が、同一か又は異なり、対イオンを表す、モノマー化合物と、

(b) (a) と共重合可能でかつ適用媒体中でイオン化可能な酸性基を支持する少なくとも1つの親水性モノマーと、

(c) 任意選択的に(a)及び(b)と共重合可能な中性電荷を有するエチレン性不飽和部を有する少なくとも1つのモノマー化合物、あるいは1つ又は複数の親水基を支持し(a)及び(b)と共重合可能な中性電荷を有するエチレン性不飽和部を有する親水性モノマー化合物とを含む。

【0025】

モノマー(a)は、例えば、参照により本明細書に組み込まれる、Rhodiaに譲渡された米国特許第6,569,261号、2カラム40行～3カラム45行に示される反応式にしたがって調製することができる。得られたポリマーIは、少なくとも1000、あるいは少なくとも10,000、あるいは最大20,000,000、あるいは最大10,000,000の分子量を有する。あるいは、ポリマーは、ランダムポリマーである。

40

【0026】

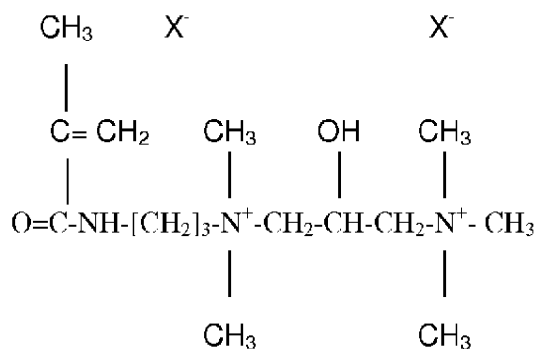
あるいは、モノマー(a)の一般式Iにおいて、 Z は、 $C(O)O$ 、 $C(O)NH$ 又は O 、あるいは $C(O)NH$ を表し、 n は、2又は3に等しく、とりわけ3であり、 m は、0～2の範囲であり、あるいは0又は1に等しく、とりわけ0であり、 B は、 $-CH_2-CH(OH)- (CH_2)_q$ を表し、 q は、1～4、あるいは1に等しく、 $R_1 \sim R_6$ は、同一か又は異なり、メチル基又はエチル基を表す。

【0027】

好適なモノマー(a)は、以下の式のジクワットである。

【0028】

【化 2】



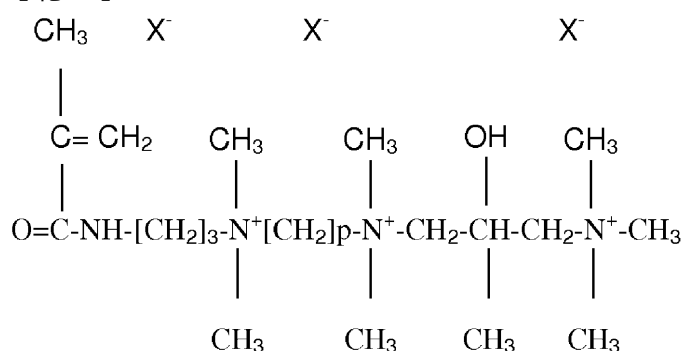
X⁻は、塩化物イオンを表す。

【0029】

他の好適なモノマー（a）は、

【0030】

【化 3】



であり、式中、p = 2 ~ 4 である。

【0031】

X⁻アニオンは、詳細には、ハロゲン、あるいは塩素、スルホネート、サルフェート、硫酸水素塩、ホスフェート、ホスホネート、シトレート、蟻酸塩、及びアセテートアニオンである。

【0032】

モノマー（b）は、水及びその混合物に溶解可能なモノエチレン不飽和部、その無水物及びその塩を有するC₃~C₈カルボン酸、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸、又はリン酸であり得る。好適なモノマー（b）は、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エタクリル酸、 γ -ジメチルアクリル酸、メチレンマロン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリジン酢酸、プロピリジン酢酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、N-（メタクロイル）アラニン、N-（アクリロイル）ヒドロキシグリシン、スルホプロピルアクリレート、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルホスホン酸、ホスホエチルアクリレート、ホスホノエチルアクリレート、ホスホプロピルアクリレート、ホスホノプロピルアクリレート、ホスホエチルメタクリレート、ホスホノエチルメタクリレート、ホスホプロピルメタクリレート、ホスホノプロピルメタクリレート、並びにアルカリ金属及びそのアンモニウム塩、並びにこれらの混合物である。

【0033】

任意選択のモノマー（c）には、アクリルアミド、ビニルアルコール、アクリル酸及びメタクリル酸のC₁~C₄アルキルエステル、アクリル酸及びメタクリル酸のC₁~C₄ヒドロキシアルキルエステル、具体的には、エチレングリコール及びプロピレングリコールアクリレート及びメタクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸のポリアルコシキル化エステル、具体的には、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールエステル、アクリル酸又はメタクリル酸及びポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールのエステルC₁~C₂₅モノアルキルエステル、ビニルアセテート、ビニルピロリドン又はメ

10

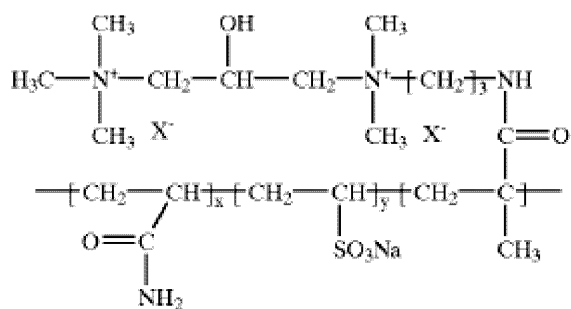
20

30

40

50

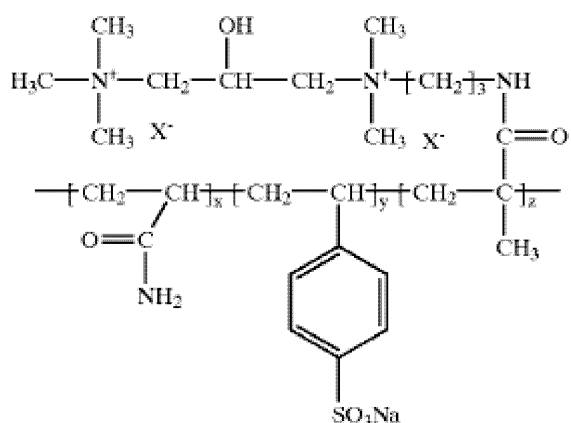
【化 6】



式中、 x は、 $0 \sim 50 \text{ mol } \%$ 、あるいは $0 \sim 30 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 y は、 $10 \sim 95 \text{ mol } \%$ 、あるいは $20 \sim 80 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 z は、 $3 \sim 80 \text{ mol } \%$ 、あるいは $10 \sim 70 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、比率 $y : z$ は、約 $4 : 1 \sim 1 : 2$ である。

【 0 0 4 0 】

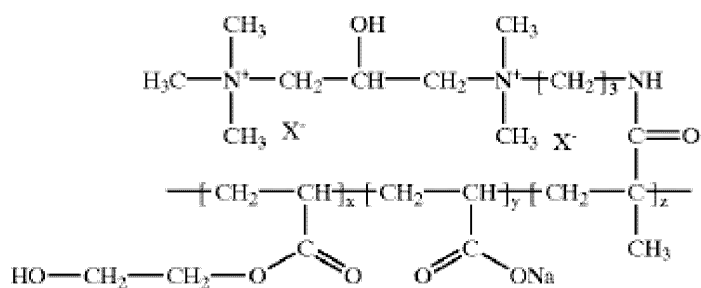
【化 7】



ここで、 x は、 $0 \sim 50 \%$ 、あるいは $0 \sim 30 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 y は、 $10 \sim 95 \text{ mol } \%$ 、あるいは $20 \sim 80 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 z は、 $3 \sim 80 \text{ mol } \%$ 、あるいは $10 \sim 70 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、比率 $y : z$ は、約 $4 : 1 \sim 1 : 2$ ある。

【 0 0 4 1 】

【化 8】



式中、 x は、 $0 \sim 50 \text{ mol } \%$ 、あるいは $0 \sim 30 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 y は、 $10 \sim 95 \text{ mol } \%$ 、あるいは $20 \sim 80 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、 z は、 $3 \sim 80 \text{ mol } \%$ 、あるいは $10 \sim 70 \text{ mol } \%$ の平均値を有し、比率 $y : z$ は、約 $4 : 1 \sim 1 : 2$ である。

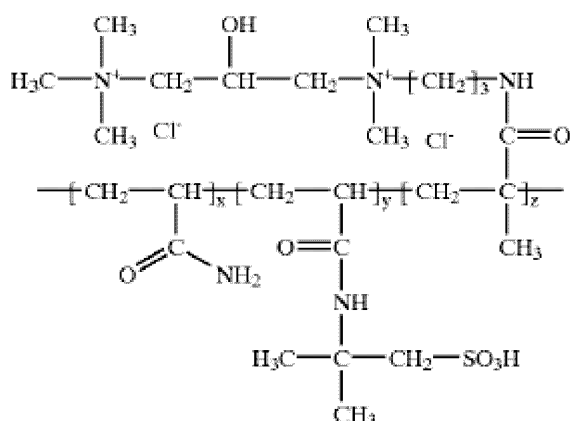
【 0 0 4 2 】

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O}) \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{X}^- \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{X}^- \quad \quad \quad \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{ONa})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$$

10

【化 1 0】



20

適切なポリマーは、Rhodiaから入手可能である。

ポリベタインポリマー

30

一実施形態では、ポリベタインポリマーは、ホモポリマーである。

別の実施形態では、ポリベタインポリマーは、コポリマー、あるいは統計コポリマーである。幾つかの実施形態では、ポリベタインコポリマーは、単位 A の混合物を含む。更に本明細書の別の実施形態では、ポリベタインコポリマーは、単位 A 又はその混合物、及び以下のものを含む。

- 単位 B は、単位 A と共重合可能でかつ適用媒体中でイオン化可能な酸性官能基を支持する少なくとも 1 つの親水性モノマーである。

50

親水性モノマー化合物である。

【0048】

ポリベタインポリマーが、単位A以外の単位を含むコポリマーである実施形態では、単位A、Bは、場合によっては他の任意選択的な単位と共に、1つ又は複数の窒素又は硫黄原子によって破壊される可能性が高いポリアルキレン炭化水素鎖を形成する。

【0049】

a. スルホベタイン基を含有する単位A

単位Aのベタイン基は、アニオン基及びカチオン基を、硫黄原子を含む含有する基のうちの少なくとも1つと共に含有する。アニオン基は、カーボネート基、スルホネート基などの硫黄基、ホスフェート基、ホスホネート基、ホスフィネート基などのリン基、又はエタノレート基であってよい。カチオン基は、例えばアンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基などの、窒素、ホスフェート又は硫黄族からのオニウム又はイニウム基であってよい。一実施形態では、ベタイン基は、スルホネート基及び第四アンモニウム基を含有するスルホベタイン基である。本発明は、コポリマー中に単位Aと異なるベタイン基を含有するコポリマーを包含する。

【0050】

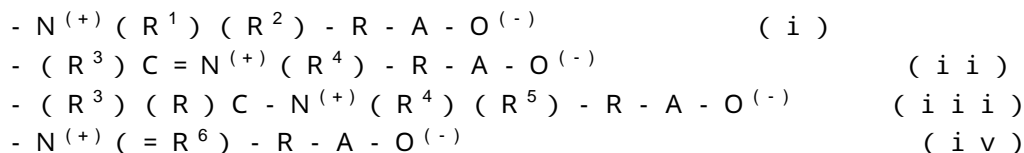
ベタイン基は、典型的には、本明細書では、通常少なくとも1つのエチレン非飽和部を含有するモノマーから得られるポリベタインポリマーのペンダント基である。

【0051】

単位Aのコアでは、正電荷の数は、負電荷の数と等しい。単位Aは、少なくとも1つのpH範囲内で電氣的に中性である。

【0052】

有用なベタイン基は、窒素族からのカチオンの場合に、官能基の中心にカチオン電荷、及び官能基の端にアニオン電荷を有する以下の式(i)~(iv)によって表すことができる。



式中、

-R¹、R²及びR⁵は、類似しているか又は異なり、1~7個、あるいは1~2個の炭素原子を含有するアルキルラジカルを表す。

-R³及びR⁴は、類似しているか又は異なり、窒素原子と共に、場合により1つ又は複数の他のヘテロ原子、好ましくは窒素を含む窒素複素環を形成する炭化水素ラジカルを表す。

-R⁶は、窒素原子と共に、場合により1つ又は複数の他のヘテロ原子、あるいは窒素を含む飽和又は不飽和窒素複素環を構成する炭化水素ラジカルを表す。

-Rは、場合により1つ又は複数のヒドロキシ基、又はベンジレンラジカルによって置換された、1~15個、好ましくは2~4個の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖アルキレンラジカルを表す。

-Aは、S(=O)(=O)を表す。

【0053】

有用なベタイン基は、リン族からのカチオンの場合、式(v)によって表される。



式中、R¹、R²、R及びAは、前述の定義を有する。

【0054】

有用なベタイン基は、硫黄族からのカチオンの場合、式(vi)及び(vii)によって表される。



式 (v i) に関しては、式中、

- R^1 及び R は、前述の定義を有する。
- A は、 $S(=O)(=O)$ 、 $OP(=O)(=O)$ 、 $OP(=O)(OR')$ 、 $P(=O)(OR')$ 、又は $P(=O)(R')$ を表す。
- R は、1 ~ 7 個の炭素原子又はフェニルラジカルを含有するアルキルラジカルを表す。

あるいは、式 (v i i) に関しては、

- R^1 、 R^2 及び R は、前述の定義を有する。
- A' は、 $-O-OP(=O)-O-$ を表す。

【0055】

ベタイン基は、媒介、即ち、多くの場合1つ又は幾つかのヘテロ原子、即ち酸素又は窒素によって破断された二価又は多価の炭化水素パターン（例えば、アルキレン又はアリーレン）、エステルパターン、アミドパターン、あるいは更には原子価リンクによって、ポリマーのエチレン非飽和部（背側、骨格）の重合化から得られた巨大分子鎖の炭素原子に接続されてもよい。

【0056】

本明細書のポリベタインポリマーは、エチレン性不飽和ベタイン基を含むモノマーA、即ち上記式を有する少なくとも1つのベタイン基を含有するエチレン性不飽和モノマー、並びに任意選択的にモノマーB及びCのラジカル重合によって得ることができる。

【0057】

前記モノマーAは、例えば、

- 1つ又は複数のモノ - エチレン性不飽和炭化水素基又はポリ - エチレン性不飽和炭化水素基（即ち、ビニル、アリル、スチレンなど）、
- 1つ又は複数のモノ又はポリ - エチレン性不飽和エステルラジカル（即ち、アクリレート、メタクリレート、マレエートなど）及び/又は
- 1つ又は複数のモノ又はポリ - エチレン性不飽和アミドラジカル（即ち、アクリルアミド、メタクリルアミドなど）である。

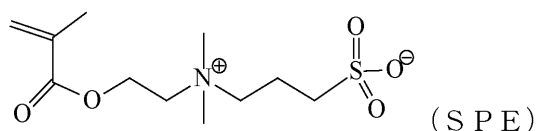
【0058】

単位Aは、以下のモノマーからなる群から選択された少なくとも1つのベタインモノマーAに由来してもよい：

- ジアクリルアンモニウムアルキルアクリレート若しくはメタクリレート、アクリルアミド、又はメタクリルアミドのアルキルスルホネート、例えば、
- RASCHIGによりSPEの名前で市販されているスルホプロピルジメチルアンモニウムエチルメタクリレート：

【0059】

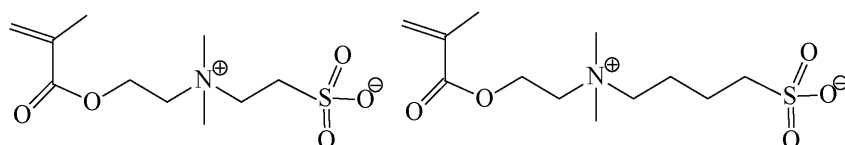
【化11】



- スルホエチルジメチルアンモニウムエチルメタクリレート及びスルホブチルジメチルアンモニウムエチルメタクリレート：

【0060】

【化12】



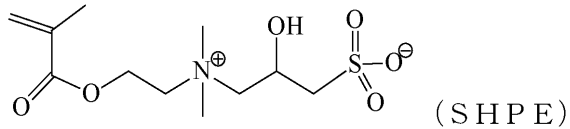
この合成は、論文「Sulfobetaine Zwitterionomers based on n-butyl acrylate and 2-Ethoxyethyl methacrylate」に示されている。

hyl acrylate: monomer synthesis and copolymerization behaviour」Journal of Polymer Science 40, 511～523 (2002)に記載されている；

- スルホヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムエチルメタクリレート：

【0061】

【化13】

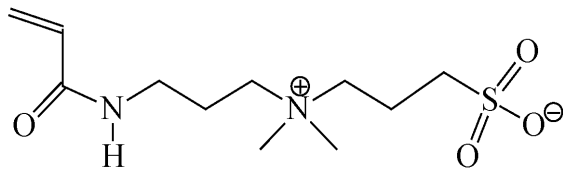


10

- スルホプロピルジメチルアンモニウムプロピルアクリルアミド：

【0062】

【化14】



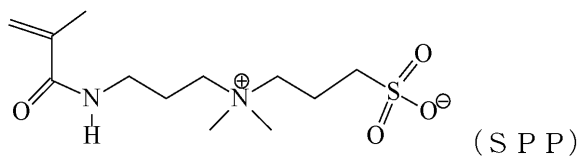
この合成は、論文「Synthesis and solubility of the poly(sulfobetaine)s and the corresponding cationic polymers: 1. Synthesis and characterization of sulphobetaines and the corresponding cationic monomers by nuclear magnetic resonance spectra」Wen-Fu Lee and Chan-Chang Tsai, Polymer, 35(10), 2210～2217 (1994)に記載されている；

20

- RASCHIGによりSPPの名前で市販されているスルホプロピルジメチルアンモニウムプロピルメタクリルアミド：

【0063】

【化15】

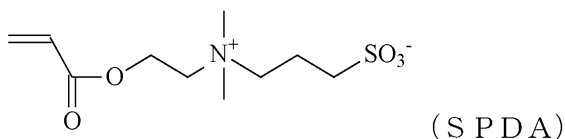


30

- RASCHIGによりSPDAの名前で市販されているスルホプロピルジメチルアンモニウムエチルメタクリレート：

【0064】

【化16】

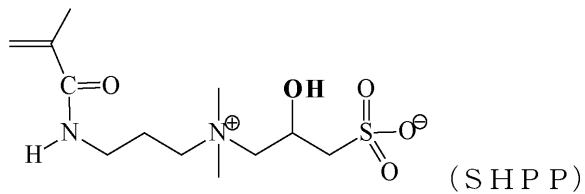


40

- スルホヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムプロピルメタクリルアミド：

【0065】

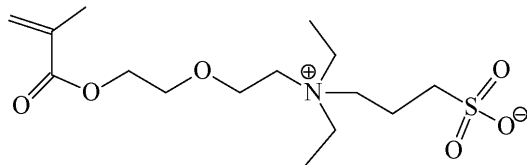
【化 17】



- スルホプロピルジエチルアンモニウムエチルメタクリレート :

【0066】

【化 18】



10

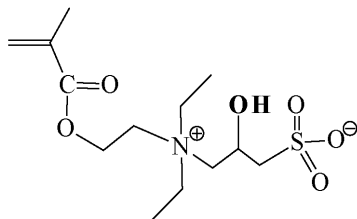
この合成は、論文「Poly(sulphopropylbetaines): 1. Synthesis and characterization」V. M. Monroy Soto and J. C. Galin, Polymer, 1984, Vol 25, 121 ~ 128 に記載されている ;

- スルホヒドロキシプロピルジエチルアンモニウムエチルメタクリレート :

20

【0067】

【化 19】



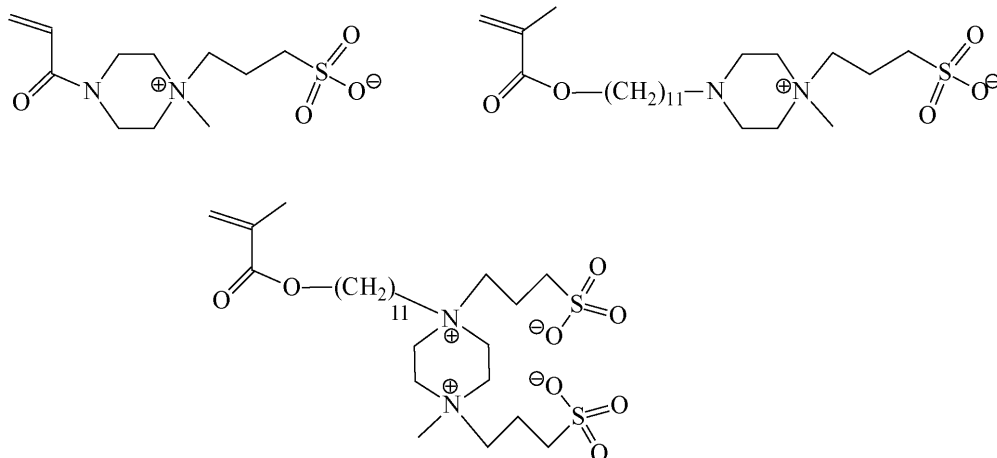
- 複素環ベタインモノマー、例えば、

- ピペラジンから得られるスルホベタイン :

30

【0068】

【化 20】



40

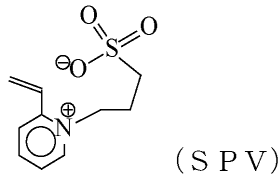
この合成は、論文「Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts」P. Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165 ~ 2173 (1994) に記載されている ;

50

- 2 - ビニルピリジン及び 4 - ビニルピリジンから得られるスルホベタイン、例えば、
 - R A S C H I G により S P V の名前で市販されている 2 - ビニル (3 - スルホプロ
 ピル) ピリジニウムベタイン (2 S P V 又は「 S P V 」) :

【 0 0 6 9 】

【 化 2 1 】

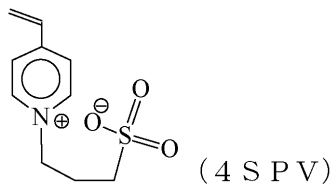


10

- 4 - ビニル (3 - スルホプロピル) ピリジニウムベタイン (4 S P V)、この合成
 は、論文「Evidence of ionic aggregates in some ampholytic polymers by transmission electron microscopy」V.M.Castano and A.E.Gonzalez, J.Cardoso, O.Manero and V.M.Monroy, J.Mater.Res., 5 (3), 654 ~ 657 (1990) に記載されている ;

【 0 0 7 0 】

【 化 2 2 】

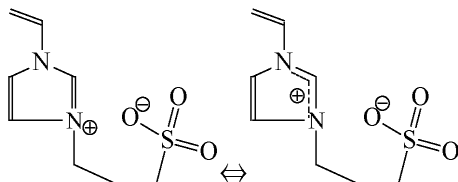


20

- 1 - ビニル - 3 - (3 - スルホプロピル) イミダゾリウムベタイン :

【 0 0 7 1 】

【 化 2 3 】



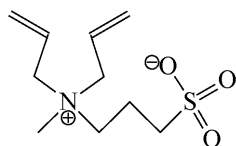
30

この合成は、論文「Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)」, J.C.Salamone, W.Volkson, A.P.Oison, S.C.Israel, Polymer, 19, 1157 ~ 1162 (1978) に記載されている ;

- スルホプロピルメチルジアルリアンモニウムベタインなどのジアルキルアンモニウムアルキルアリのアルキルスルホネート :

【 0 0 7 2 】

【 化 2 4 】



40

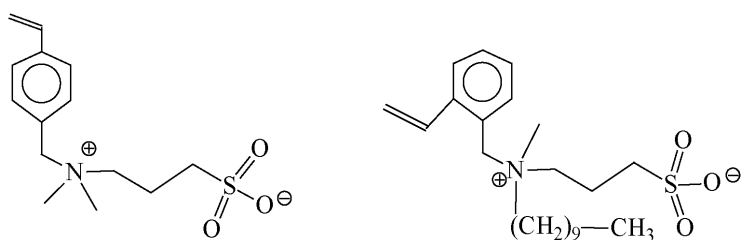
この合成は、論文「New poly(carbobetaine)s made from zwitterionic diallylammonium monomers」Favresse, Philippe と、Laschewsky, Andre, Macromolecular Chemistry and Physics, 200 (4), 887 ~ 895 (1999) に記載されている ;

- ジアルキルアンモニウムアルキルのスチレンアルキルスルホネート、例えば :

50

【 0 0 7 3 】

【 化 2 5 】

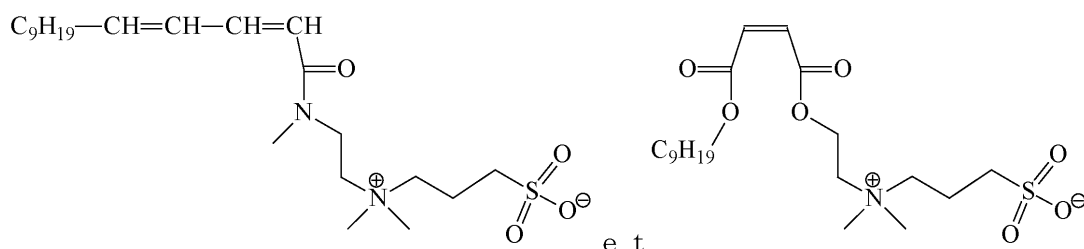


この合成は、論文「Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts」P. Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165 ~ 2173 (1994)に記載されている；

- ジエン及びエチレン性不飽和無水物からのベタイン、例えば：

【 0 0 7 4 】

【 化 2 6 】



この合成は、論文「Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts」P. Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165 ~ 2173 (1994)に記載されている；

- 環状アセタールからのベタイン、好ましくは（（ジシアノエタノレート）エトキシ）ジメチルアンモニウムプロピルメタクリルアミド。

【 0 0 7 5 】

本発明によるポリベタインポリマーは、 $A_{precursor}$ 単位を含有する前駆体ポリマーと呼ばれるポリマー（コポリマー）を化学的に改質させることによる既知の方法で得ることもでき、 $A_{precursor}$ 単位は、単位Aがベタイン基になるように後重合反応によって改質（採集（botanize））される。したがって、スルホベタイン単位は、硫黄求電子性化合物、好ましくはスルトン（プロパンスルトン、ブタンスルトン）又はハロゲノアルキルスルホネートを用いて、前駆体ポリマー単位を化学的に改質することにより、好ましくはペンダントアミン官能基を含有するポリマーを化学的に改質することによって得ることができる。

【 0 0 7 6 】

本発明の組成物は、正味の正電荷を有する双性イオン性ポリマーを含んでもよい。

【 0 0 7 7 】

緩衝剤

本組成物は、双性イオン性ポリマーが組成物中の他の成分と相互作用するのを防ぐ緩衝剤を含む。理論によって拘束されるものではないが、緩衝剤がないと、双性イオン性ポリマーが凝固し水相から分離すると考えられる。

【 0 0 7 8 】

緩衝剤は、約0.01%～約5.0%、あるいは約0.01%～約2.0%、あるいは約0.01%～約2.0%、あるいは約0.01%～約0.2%、あるいは約0.1の量

10

20

30

40

50

で存在し得る。

【0079】

本明細書で好適な緩衝剤は、弱酸、有機塩及び／又は無機塩である。一実施形態では、有機塩は、一価の塩、二価の塩、若しくは三価の塩、又はそれらの混合物、例えばクエン酸ナトリウム、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム、塩化カリウム、リン酸カリウムから選択される。

【0080】

界面活性剤

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は、好ましくは、組成物の約0.001重量％超～約10重量％、あるいは約0.5重量％～約3、あるいは約0.7重量％～約3重量％、あるいは約1重量％～約3重量％、あるいは約1重量％～約2重量％、あるいは1重量％超の濃度で存在する。組成物中の界面活性剤の正確な濃度は、界面活性剤のタイプ、部類及び鎖長、組成物中のポリマーの粘度及び所望の濃度に対する界面活性剤の寄与などの数多くの要因に依存する。

10

【0081】

好適な界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、カチオン界面活性剤、双性イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものである。好適な界面活性剤の例は、McCutcheon's Vol. 1: Emulsifiers and Detergents, North American Ed., McCutcheon Division, MC Publishing Co., 2002に記載されている。

20

【0082】

一実施形態では、本組成物は、非イオン性界面活性剤を含む。好適な非イオン性界面活性剤の非限定的な例としては、アルコールアルコキシレート、アルキル多糖、アミノオキシド、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ヒマシ油誘導体、フルオロ界面活性剤及びケイ素系界面活性剤が挙げられる。使用可能な他の非イオン性界面活性剤としては、糖のような天然供給源由来のものが挙げられ、 $C_8 \sim C_{16}$ N-アルキルグルコースアミド界面活性剤が挙げられる。

【0083】

本発明で使用するには、フッ素化非イオン性界面活性剤も好適である。とりわけ好適な1つのフッ素化非イオン性界面活性剤は、Fluorad F170 (3M Corporation, 3M Center, St. Paul, MN, USA)である。Fluorad F170は、式 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2-CH_3)(CH_2CH_2O)_x$ を有する。本発明に使用するには、シリコン系界面活性剤も好適である。そのようなタイプの界面活性剤の一例は、Dow Chemical (1691 N. Swede Road, Midland, Michigan, USA)から入手可能なSilwet L7604である。

30

【0084】

可溶化剤

幾つかの実施形態では、本発明の組成物は、組成物に加えることができる、組成物に容易には溶解しない任意の過剰な疎水性有機物質、詳細には任意の香料物質、及び任意成分（例えば、害虫忌避剤、酸化防止剤等）を可溶化するための可溶化界面活性剤を含んで、透明な溶液を形成してもよい。好適な可溶化界面活性剤は、非起泡性又は低起泡性界面活性剤である。好ましい実施形態では、フレッシュニング組成物は、硬化ヒマシ油を含有する。本発明の組成物で用いてもよい1つの好適な硬化ヒマシ油は、BASFから入手可能なBasophor (商標)である。

40

【0085】

アニオン性界面活性剤及び／又は洗剤界面活性剤を含有する組成物は、チョークのような残留物を生成することがある。幾つかの実施形態では、本発明の組成物は、アニオン性界面活性剤及び／又は洗剤界面活性剤を含まない。

50

【 0 0 8 6 】

湿潤剤

幾つかの実施形態では、本発明の組成物は、組成物が容易かつより均一に展着することを可能にする低い表面張力を提供する湿潤剤を含んでもよい。水性組成物は、このような湿潤剤がないと、十分には展着しないことが分かっている。組成物の展着により、組成物が表面と接触したときに組成物が速く乾くことができるようになる。

【 0 0 8 7 】

湿潤剤の非限定例としては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックポリマーが挙げられる。好適なブロックポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンポリマー界面活性剤としては、初期の反応性水素化合物としてエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、及びエチレンジアミンをベースとするものが挙げられる。C₁₂ - C₁₈ 脂肪族アルコールのような、単一の反応性水素原子で初期化合物を逐次的にエトキシ化及びプロポキシ化することによって作製した高分子化合物は、一般に、シクロデキストリンと親和性がない。BASF - Wyandotte Corp. (Wyandotte, Michigan) によって Pluronic (登録商標) 及び Tetronic (登録商標) と命名された特定のブロックポリマー界面活性剤化合物は、容易に入手可能である。

【 0 0 8 8 】

このタイプの湿潤剤の非限定的な例は、米国特許第 5,714,137 号に記載されており、これには Momentive Performance Chemical, Albany, New York から入手可能な Silwet (登録商標) 界面活性剤が挙げられる。代表的な Silwet 界面活性剤は以下のとおりである。

【 0 0 8 9 】

【表 1】

名称	平均MW
L-7608	600
L-7607	1,000
L-77	600
L-7605	6,000
L-7604	4,000
L-7600	4,000
L-7657	5,000
L-7602	3,000

及びこれらの混合物。

【 0 0 9 0 】

香料成分

本発明の組成物は、香料成分を有する香料混合物を含んでもよい。香料混合物は、本発明の組成物の約 0.01 重量% ~ 約 10 重量%、あるいは約 0.01 重量% ~ 約 5 重量%、あるいは約 0.01 重量% ~ 約 3 重量%、あるいは約 2.5 重量% で含まれる。

【 0 0 9 1 】

幾つかの実施形態では、香料成分は、より一貫した放出プロファイルを組成物に提供する特性を有する。香料成分は、多くの場合、異なる揮発性、沸点、及び芳香検出しきい値を有する。香料が空气中に放出されたとき、より高い揮発性を有する成分(「トップノート」と呼ばれる)は、揮発して、人の嗅覚によって、より低い揮発性を有する成分(「ミドルノート」と呼ばれる)及び最も低い揮発性を有する成分(「ボトムノート」と呼ばれる)よりも素早く検出される成分である。これにより、香料が最初に放出された後で香料の特性が時間とともに変化し、全体的な香料特性は、より少ないトップノート及びより多くのボトムノートを含むようになる。

【 0 0 9 2 】

一般に、香料成分の特性及び揮発性は、その沸点（「BP」）及びそのオクタノール／水分配係数（又は「P」）の点から説明され得る。本明細書において言及される沸点は、0.10MPa（760mmHg）である通常の標準気圧のもとで測定される。多くの香料成分の標準の0.10MPa（760mmHg）における沸点は、例えば、Steffen Arctanderにより書かれ1969年に出版された「Perfume and Flavor Chemicals（Aroma Chemicals）」に記されている。

【0093】

香料成分のオクタノール／水の分配係数は、オクタノール中及び水中における平衡濃度の比である。空気フレッシュニング組成物で用いられる香料成分の分配係数は、基底10 10
に対するそれらの対数log Pの形態でより簡便に示され得る。これまでに多くの香料成分のlog Pが報告されており、例えば、Daylight Chemical Information Systems, Inc.（Daylight CIS）（Irvine, California）から入手可能なPomona92データベースを参照されたい。しかしながら、log P値は、やはりDaylight CISから入手可能な「CLOGP」プログラムによって最も便宜よく計算される。このプログラムはまた、それらがPomona92データベースにおいて入手可能な場合には、log Pの実験値も収載している。「log P計算値」（Clog P）は、Hansch及びLeoのフラグメント法により決定される（参考A. Leo、Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4、C. Hansch、P. G. Sammens 20
、J. B. Taylor及びC. A. Ramsden編、p. 295, Pergamon Press, 1990）。このフラグメント法は、各香料成分の化学構造に基づき、また原子の数及び種類、原子の連結性、並びに化学結合を考慮に入れる。Clog P値は、この物理化学的特性に関して最も信頼性があり、最も広く使用される推定値であるが、空気フレッシュニング組成物に関する香料成分を選択する際に、log Pの実験値の代わりに使用される。

【0094】

香料混合物は、1つ又は複数の群の成分から選択された香料成分を含むことができる。第1群の成分は、約250 以下の沸点及び約3以下のClog Pを有する香料成分を含む。あるいは、第1の香料成分は、240 以下の沸点を有し、あるいは第1の香料成分は、3.0未満、あるいは2.5以下のClog P値を有する。第1群の香料成分からの1つ又は複数の成分は、香料混合物中に任意の適切な量で存在することができる。特定の実施形態では、第1の香料成分は、香料混合物の少なくとも1.0重量%の濃度、あるいは香料混合物の少なくとも3.5重量%、あるいは少なくとも7.0重量%で存在する。

【0095】

第2群の香料成分は、250 以下の沸点及び3.0以上のClog Pを有する香料成分を含み、あるいは第2の香料成分は、240 以下の沸点を有し、あるいは、第2の香料成分は、3.0超、あるいは3.2超のClog P値を有する。第2群の香料成分からの1つ又は複数の成分は、香料混合物中に任意の適切な量で存在 40
することができる。特定の実施形態では、第2の香料成分は、香料混合物の少なくとも1.0重量%、あるいは少なくとも3.5重量%、あるいは香料混合物の少なくとも7.0重量%の濃度で存在する。

【0096】

第3群の香料成分は、250 以上の沸点及び3.0以下のClog Pを有する香料成分を含み、あるいは第3の香料成分は、255 以上、あるいは260 以上の沸点を有する。あるいは、この付加的な香料成分は、3.0未満、あるいは2.5以下のClog P値を有する。第3群の香料成分からの1つ又は複数の成分は、香料混合物中に任意の適切な量で存在することができる。特定の実施形態では、第3の香料成分は、香料混合物の 50
少なくとも10重量%、あるいは少なくとも25重量%、あるいは40重量%超、あるい

は香料混合物の 50 重量%超の濃度で存在する。

【0097】

第4群の香料成分は、250 以上の沸点及び 3.0 以上の ClogP を有する香料成分を含み、あるいはこの付加的な香料成分は、255 以上、あるいは 260 以上の沸点を有し、あるいはこの付加的な香料成分は、3.0 超、更にあるいは 3.2 超の ClogP 値を有する。第4群の香料成分からの1つ又は複数の成分は、香料混合物中に任意の適切な量で存在することができる。特定の実施形態では、第4の香料成分は、香料混合物の少なくとも 10 重量%、あるいは少なくとも 25 重量%、あるいは 40 重量%超、あるいは香料混合物の 50 重量%超の濃度で存在する。

【0098】

表1は、約 250 以上の B.P. (沸点) を有する第3群及び第4群の香料成分の幾つかの非限定的な例を提供する。

【0099】

【表2-1】

表1：香料成分の例

香料成分	約 B. P. (°C)	約 ClogP
アリルシクロヘキサプロピオネート	267	3.935
アンブレットリド	300	6.261
アミルベンゾエート	262	3.417
アミルシンナメート	310	3.771
アミルシンナミックアルデヒド	285	4.324
アミルシンナミックアルデヒドジメチルアセタール	300	4.033
アミルサリチレート	277	4.601
アウランチオール (Aurantiol)	450	4.216
ベンゾフェノン	306	3.120
ベンジルサリチレート	300	4.383
カジネン	275	7.346
セドロール	291	4.530
セドリルアセテート	303	5.436
シンナミルシンナメート	370	5.480
クマリン	291	1.412
シクロヘキシルサリチレート	304	5.265
シクラメンアルデヒド	270	3.680
ジヒドロイソジャスモネート	300	3.009
ジフェニルメタン	262	4.059
エチレンブラシレート	332	4.554
エチルメチルフェニルグリシデート	260	3.165
エチルウンデシレネート	264	4.888
イソオイゲノール	266	2.547
エキサルトリド	280	5.346
ガラクソリド	260	5.482
ゲラニルアントラニレート	312	4.216
ヘキサデカノリド	294	6.805

【0100】

【表 2 - 2】

(表 1 の続き)

香料成分	約 B. P. (°C)	約 ClogP
ヘキセニルサリチレート	271	4. 716
ヘキシルシンナミックアルデヒド	305	5. 473
ヘキシルサリチレート	290	5. 260
リナリルベンゾエート	263	5. 233
2-メトキシナフタリン	275	3. 235
メチルシンナメート	263	2. 620
メチルジヒドロジャスモネート	300	2. 275
β -メチルナフチルケトン	300	2. 275
ジャコウインダノン	250	5. 458
ムスクケトン	M. P. ¹ =137	3. 014
ムスクチベチン	M. P. =136	3. 831
ミリスチシン	276	3. 200
δ -ノナラクトン	280	2. 760
オキサヘキサデカノリド-10	300	4. 336
オキサヘキサデカノリド-11	M. P. =35	4. 336
パチュリアルコール	285	4. 530
ファントリド(Phantolide)	288	5. 977
フェニルエチルベンゾエート	300	4. 058
フェニルエチルフェニルアセタート	325	3. 767
α サンタロール	301	3. 800
チベトリド	280	6. 246
δ -ウンデカラクトン	290	3. 830
γ -ウンデカラクトン	297	4. 140
バニリン	285	1. 580
ベチベリルアセテート	285	4. 882
ヤラヤラ	274	3. 235

¹「M. P.」は、融点()であり、これらの成分は、275 より高いB. P. を有する。

【0101】

香料混合物は、また、前述の香料群の任意の適切な組み合わせを含んでもよい。例えば、別の実施形態では、香料混合物は、群3及び群4から少なくとも50%の香料成分を含み、残りの香料混合物は、第1群及び/又は第2群の香料成分からである。

【0102】

空気フレッシュニング化組成物中で有効な香料混合物は、比較的高い濃度の特別に選択された香料成分を利用することができる。そのような高濃度の香料は、悪臭検出しきい値(「ODT」)として知られる現象のためにこれまで使用されていなかった。香料成分は、香料の臭いをかぐ人の嗅覚反応を生成する。ODTは、常に認識されて人の嗅覚反応を生じさせる香料成分の最低濃度である。香料の濃度が上昇するにつれて、香料の臭気強度及び人の嗅覚反応も増大する。これは香料の濃度が最高に達するまで続き、その時点で臭気強度は、それ以上人の嗅覚反応が生じない平坦域に達する。この、人が常に臭気を認識する香料濃度の範囲は、臭気検出範囲(「ODR」)として知られている。

【0103】

より高濃度の組成物は、付加的な嗅覚反応を提供せず、したがって高コストで非効率的であるので、香料混合物中の香料成分の濃度は、香料成分のODR内で処方されなければならない。

【0104】

しかしながら、幾つかの状況では、少なくとも幾つかの香料成分のODRを超えること

が望ましい場合がある。香料は、製品が水性エアゾール又はポンプ噴霧で使用されるときに流出性で極めて目立つだけでなく、香料は、室内の全ての表面に散在した多数の小滴から拡散し続ける。香料のリザーバは、拡散された香料を置き換える働きをし、したがって、使用中ずっと、あるいは最初に噴霧されるか他の方法で分散された後で、室内の香料濃度を香料のODT又はそれより高く維持する。更に、香料が、組成物が使用される部屋の中により長く留まりやすいことが分かった。したがって、一実施形態では、代替として、第1及び/又は第2の香料成分から選択された少なくとも1つの香料成分が、ODRを50%超える濃度、あるいはODRを150%超える濃度で存在する。極めて長く留まる香料の場合、少なくとも1つの香料成分を、ODRの300%を超える濃度で加えることができる。

10

【0105】

特定の実施形態では、本明細書に記載される香料混合物は、時間の経過とともに、より一貫した特性を維持することができる。より大きい小滴サイズ（複数の小さい小滴と比べて、より小さい総表面積を有する）を使用して、極めて揮発性の高いトップノートが揮発する速度を遅くすることができる。小滴は、空気中に浮遊するときに香料混合物を放出するだけでなく、表面（例えば、テーブル又は調理台、家具、床、カーペットなど）と接触するまで落ちることもできる。これらの表面に落ちる小滴は、香料混合物の「リザーバ」として働き、そのような表面に降りた後で香料混合物を放出することができる。このようにして、消費者により最初に認識された匂いの継続的な更新が可能になり、これは、一定期間にわたって小滴から放出される分子によって補充される。新しく放出された、より新しくより揮発性が高くより低いODTの材料と、より重いODT分子（例えば、ジャコウ、木質ノートなどのボトムノート）の混合作用は、製品が最初に塗布されたときに消費者が最初に経験した匂いを思い出させる匂いを消費者に提供する。

20

【0106】

悪臭検出しきい値は、炎イオン化検出器及び嗅ぎ口を備える市販のガスクロマトグラフ（「GC」）を用いて測定することができる。ガスクロマトグラフを校正して、シリンジで注入した材料の正確な体積、精密なスプリット比、並びに既知の濃度及び鎖長分布の炭化水素基準を用いた炭化水素反応を決定する。空気の流量を正確に測定し、人の吸入の持続時間が12秒間であると仮定して、サンプル体積を計算する。任意の時点の検出器における正確な濃度は既知であるため、吸入された体積当たりの質量も既知であり、物質の濃度を計算することができる。物質が50ppb未満のしきい値を有するかどうかを決定するために、逆算された濃度の溶液を嗅ぎ口に送達させる。官能試験員がGC溶出物を嗅ぎ、臭気を感じたときの保持時間を同定する。全官能試験員の平均から感知能のしきい値を決定する。

30

【0107】

必要な量の分析物をカラムに注入して、検出器における濃度を50ppbにする。臭気検出しきい値を決定するための典型的なガスクロマトグラフパラメータを以下に列挙する。試験は、機器に関する指針にしたがって実施する。

【0108】

機器：

40

GC：FID検出器を備える5890シリーズ（Agilent Technologies, Ind., Palo Alto, California, USA）

7673オートサンプラー（Agilent Technologies, Ind., Palo Alto, California, USA）

カラム：DB-1（Agilent Technologies, Ind., Palo Alto, California, USA）

長さ30メートル、ID 0.25 mm、膜厚1マイクロメートル（キャピラリーチューブの内壁上のポリマー層、分離させるための選択的分割を提供）

【0109】

方法のパラメーター：

50

分割注入：スプリット比 17 / 1

オートサンプラー：注入 1 回当たり 1 . 13 マイクロリットル

カラム流量：1 . 10 mL / 分

空気流量：345 mL / 分

入口温度 245

検出器温度 285

温度情報

初期温度 50

速度：5 / 分

最終温度：280

最終時間：6 分

誘導仮定：(i) 一嗅ぎ当たり 12 秒

(i i) GCエアをサンプル希釈液に添加する。

【0110】

香料技術では、悪臭がないか又は悪臭の少ない幾つかの補助材料が、例えば溶媒、希釈剤、増量剤又は固定剤として使用される。これらの材料の非限定的な例は、エチルアルコール、カルピトール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ジエチルフタレート、トリエチルシトレート、イソプロピルミリスレート、及びベンジルベンゾエートである。これらの材料は、例えば何らかの固体又は粘着性の香料成分を可溶化又は希釈して、例えば操作性及び／又は配合性を改善するために使用される。これらの材料は、香料混合物に有用であるが、本明細書で使用される香料混合物の定義／配合の制限の計算には入れられていない。

【0111】

本明細書で述べた香料混合物では、低いODT値を有する香料成分及び更にはその他の成分を、代替として少量で使用することが望ましい場合がある。匂い物質のODTは、検知可能な物質の最も低い蒸気濃度である。ODT及びいくつかのODT値については、例えば、「Standardized Human Olfactory Thresholds」M. Devosら、IRL Press at Oxford University Press, 1990及び「Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data」F. A. Fazzalari編, ASTM Data Series DS 48A, American Society for Testing and Materials, 1978で論じられている。低いODT値を有する少量の香料成分を使用することにより、香料特性に複雑さを加えて芳香を「丸くする」ことなどによって、香料特性を改善することができる。香料混合物に有用な低いODT値を有する香料成分の例には、クマリン、バニリン、エチルバニリン、メチルジヒドロイソジャスモネート、3-ヘキセニルサリチラート、イソオイゲノール、リラル (lral)、-ウンデカラクトン、-ドデカラクトン、メチル-ナフチルケトン及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらの材料は、任意の適切なレベルで存在することができる。幾つかの実施形態では、これらの材料は、香料混合物中で低濃度、典型的には、香料混合物の5重量%未満、あるいは3重量%未満、あるいは2重量%未満で存在してもよい。

【0112】

悪臭中和剤

組成物は、また、真の悪臭除去効果を提供する悪臭中和剤を含んでもよい。真の悪臭除去効果は、感覚的及び分析的にの両方で（例えば、ガスクロマトグラフにより）測定できる悪臭低下として定義される。したがって、組成物が真の悪臭除去効果を提供する場合、この組成物は、悪臭を単に隠すのとは対照的に悪臭を中和又は阻止することができる。

【0113】

1つのタイプの組成物は、気相技術による悪臭中和を利用する。気相技術は、化学反応又は中和によって空気中の悪臭を軽減させる悪臭中和剤として定義される。あるいは、悪

10

20

30

40

50

臭中和剤は、布地に安全である。

【 0 1 1 4 】

気相技術を利用する組成物の一実施形態では、組成物は、1つ又は複数の布地に安全な脂肪族アルデヒド及び／又は1つ又は複数のエノン（不飽和二重結合を持つケトン）を含む。また、これらの気相技術が、所望の香料特性に実質的に悪影響を及ぼさないことも望ましい場合がある。特定の悪臭技術には臭いがあり、芳香の全体的特性に悪影響を及ぼす。この場合、悪臭中和剤のいずれの臭いも中和されるようにこの技術に用いられる香料の原材料を選択するように、香料／悪臭中和剤プレミックスを形成させる。続いて、臭気を中和したこのプレミックスは、親芳香剤の特性に影響を及ぼすことなく、親香料に加えることができる。これによって、気相技術を多種多様なタイプの芳香剤とともに広く使用することができるようになる。更に、複数の二重結合及びベンゼン環を含有するタイプのアルデヒドを用いる製品とは異なり、直鎖の脂肪族骨格鎖を主に含むタイプの気相技術は、布地を変色させない。

10

【 0 1 1 5 】

気相技術を利用する悪臭中和剤は、香料混合物中に任意の適切な量で存在し得る。特定の実施形態では、悪臭中和剤は、組成物の香料混合物の約1重量%以上かつ約50重量%未満の量で存在してもよい。他の実施形態では、悪臭中和剤は、組成物の香料混合物の約3重量%以上かつ約30重量%未満で存在してもよい。他の実施形態では、悪臭中和剤は、香料混合物の約8重量%以上かつ約15重量%未満の量で存在してもよい。

20

【 0 1 1 6 】

以下の表は、布地の黄ばみを防ぐためのアルデヒド及びエノンの適切な選択の重要性を示す。

【 0 1 1 7 】

【表 3】

試験したアルデヒド溶液	処理した布地を退色試験機で試験した結果 (0.75グラムの生成物をピペットで 4インチ×4インチ(10cm×10cm)の 小片上に置き、Atlas(Chicago、 Illinois、USA)から供給されている SUNTEST CPS+というモデルの 退色試験機を用いて、その小片を 擬似太陽光に5時間、曝露させる。
対照－未処理の布地小片	黄ばみ無し
1000ppmのアミルシンナミックアルデヒド(芳香族)	黄褐色
1000ppmのシトロネラル(芳香族)	黄褐色
1000ppmのシトラールアルデヒド(脂肪族)	黄ばみ無し
1000ppmのラウリンアルデヒド(脂肪族)	黄ばみ無し

30

【 0 1 1 8 】

好適な脂肪族アルデヒドの例は、 $R - COH$ （式中、 R は、2つ以下の二重結合を有する飽和した $C_7 \sim C_{22}$ の直鎖及び／又は分枝鎖である）である。脂肪族アルデヒドの追加の例は、リラル（liral）、メチルジヒドロジャスモネート、リグストラール、メロナール、オクチルアルデヒド、シトラール、サイマル、ノニルアルデヒド、ボージュナール、P.T.、ブシナール、デシルアルデヒド、ラウリルアルデヒド、及びこれらの混合物である。好適なエノンの例は、イオノン、イオノン、イオノン、メチル、及びこれらの混合物である。悪臭中和剤は、1つ又は複数の脂肪族アルデヒド、1つ又は複数のエノン、又はこれらの任意の組み合わせを含むことができる。以下は、布地に安全な気相悪臭中和剤を含む香料製剤の幾つかの非限定的な例である。

40

【 0 1 1 9 】

50

多くの上記の例では、組成物は、イオノンと反応性アルデヒドとの混合物を含む。アルデヒドは、アミン臭（魚及びタバコの臭いのような）反応する。

【0120】

別のタイプの悪臭中和剤は、組成物が空気中に浮遊する霧であるときに、悪臭を中和するためにシクロデキストリン及び／又はイオノンを含む。イオノンはアミンと反応する。シクロデキストリンは、様々な有機分子との複合体を形成して、それらの揮発性を低下させる。幾つかの実施形態では、本発明の組成物は、可溶化された水溶性の非錯体化シクロデキストリンを含み得る。シクロデキストリン分子については、米国特許第5,714,137号、及び同第5,942,217号に説明されている。シクロデキストリンの適切な濃度は、組成物の約0.01重量%～約3重量%、あるいは約0.01重量%～約2重量%、あるいは約0.05重量%～約1重量%、あるいは約0.05重量%～約0.5重量%である。

10

【0121】

他のタイプの組成物は、臭気に晒された人の感覚修正により機能する。臭いの感覚認知を修正するには少なくとも2つの方法がある。1つの方法（慣れ）は、香料を用いて臭いを覆い、臭いに晒された人が、その臭いより多く香料をかくようにすることである。別の方法（無嗅覚）は、人の悪臭の感じやすさを低減させることである。イオノンは、人の嗅覚器系の感受性を、卵、タマネギ、ニンニクなどによって生じる硫黄臭のような特定の不快な臭気に対して低下させることができる組成物である。

【0122】

20

この組成物は、1つ又は複数のタイプの、前述の悪臭制御メカニズム及び成分（例えば、親水性臭気トラップ、気相技術、及び臭気遮断剤（感覚修正剤））を利用することができる。

【0123】

他の任意成分

他の任意成分は、溶媒、アルコール（例えば、エタノール）、防腐剤、抗菌性化合物、及び他の品質管理成分を含む。特定の実施形態では、香料成分及び悪臭中和剤は、組成物の約0.01重量%～約5重量%、又はこの範囲内の任意の他の範囲で含む。香料及び任意の悪臭中和成分が薄められる実施形態では、そのような狭い範囲の1つの非限定的な例は、組成物の約0.05%～約2%である。他の実施形態では、1つ又は複数の布地に安全なアルデヒド及び／又はより布地に安全なイオノンを、前記組成物の約25重量%以下で含む。

30

【0124】

噴射剤

組成物は、組成物を空気中に噴霧するのを支援するための噴射剤を含んでもよい。組成物は、主に非炭化水素噴射剤である噴射剤を含んでもよい（即ち、炭化水素噴射剤より体積が多い、即ち、噴射剤の約50体積%以上の非炭化水素噴射剤からなる噴射剤）。幾つかの実施形態では、噴射剤は、イソブテン、ブタン、イソプロパン及びジメチルエーテルなど、炭化水素が実質的になくてもよい。他の実施形態では、噴射剤は、炭化水素でもよい。組成物が非炭化水素噴射剤を使用する実施形態では、そのような噴射剤は、圧縮ガスを含んでもよい。幾つかの圧縮ガスは、炭化水素噴射剤よりも環境にやさしい可能性があり、これにより、圧縮ガスは、更に空気を新鮮にする粉塵低減組成物により好適になる。好適な圧縮ガスには、圧縮空気、窒素、亜酸化窒素、不活性ガス、二酸化炭素など、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0125】

組成物中の噴射剤の好適な量は、組成物の約20重量%～約80重量%、あるいは約30重量%～約60重量%、あるいは約30重量%～約50重量%である。

【0126】

噴霧ディスペンサ

組成物は、当該技術分野で既知の任意の好適な噴霧ディスペンサに梱包されてよい。1

50

つの好適なディスペンサは、プラスチックエアゾール噴霧器である。ディスペンサは、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（「PET」）、酢酸ビニル、ゴム弾性体、及びこれらの組み合わせなどのポリエチレンから構成され得る。一実施形態では、噴霧ディスペンサは、透明PETで作製される。

【0127】

噴霧ディスペンサは、約1～約300グラムの組成物、あるいは約275グラム、あるいは約250グラム、あるいは約150グラムの組成物を保持し得る。

【0128】

噴霧ディスペンサは、約0.34MPa～約0.97MPa（約50p.s.i.g～約140p.s.i.g）、あるいは約0.55～約0.89MPa（約80～約130p.s.i.g）の範囲の内圧に耐えることができる可能性がある。

10

【0129】

圧縮ガス系は、炭化水素系より大きい粒子を生成し、優れた粒子削減及びより望ましい香料放出プロファイルを提供し得るが、それらと同じ粒子は、より重く、地面に落ちるので、床や他の表面を湿潤させ得る。本発明の一実施形態では、全組成物算出量及び噴霧小滴/粒径分布は、粒子除去効果を支援するが表面湿潤問題を防ぐように選択される。全算出量は、噴霧ディスペンサから放出される組成物の流量によって決定される。最少の表面湿潤を生成する噴霧プロファイルを達成するには、低流量で小さい噴霧小滴を有することが望ましい。流量は、1.2グラム/秒未満であってよく、小滴は十分に小さくなり、地面から高さ1.52m（5フィート）で分注されたときに40%未満の小滴が地面に落ちる。

20

【0130】

弁、導管及び/又はノズルによって流量を少なくすることができるが、ノズル改良が、詰まりの影響を受けにくくすることが分かっている。流量は、最初の60秒間の使用中に、満たされた容器によって放出される組成物の速度を測定することによって決定される。一実施形態では、噴霧ディスペンサから放出される組成物の流量は、約0.0001グラム/秒～約2.0グラム/秒である。あるいは、流量は、約0.001グラム/秒～約1.5グラム/秒、あるいは約0.01グラム/秒～約1.5グラム/秒、あるいは約0.01グラム/秒～約1.3グラム/秒、あるいは約0.5グラム/秒～約1.3グラム/秒、あるいは約0.7グラム/秒～約1.3グラム/秒である。代替実施形態では、流量は、約0.8グラム/秒～約1.3グラム/秒である。

30

【0131】

噴霧が広い円錐角で分注されるときに、小さい粒子を効率的に作製することができる。所定のノズル構成要素及び導管に関して、導管内のノズルの挿入深さを変更することによって円錐角を修正することができる。一実施形態では、円錐角は、約20度超、あるいは約30度超、あるいは約35度超、あるいは約40度超、あるいは約50度超である。噴霧小滴の平均粒径は、約10 μ m～約100 μ m、あるいは約20 μ m～約60 μ mであってよい。そのような実施形態の1つの型では、噴霧小滴のうちの少なくとも幾つかは、少なくとも約10分間、場合によっては少なくとも約15分間又は少なくとも約30分間空气中に浮遊するほど十分に小さいサイズである。

40

【0132】

一実施形態では、エアゾールディスペンサは、容器の底部に平行な角度と容器の底部に垂直な角度との間の角度で組成物を噴霧するように構成されてもよい。他の実施形態では、所望のサイズの噴霧小滴は、狭い範囲の小滴サイズを提供するように設定することができる他のタイプの装置によって送達することができる。他のそのような装置には、噴霧器（fogger）、超音波噴霧器、静電噴霧器、及び回転ディスク噴霧器が挙げられるが、これらに限定されない。

【0133】

空気中の粒子を減少させるために、一実施形態では、組成物が粒子と接触する時間が約30秒未満である。

50

【 0 1 3 4 】

組成物は、当該技術分野において既知のいずれかの好適な方法で作製することができる。全ての成分を単に共に混合することができる。特定の実施形態では、酸性成分は、双性イオン性ポリマーを加える前に溶媒と組み合わせられる。別の実施形態では、成分の混合物を濃縮生成物として使用する（また、そのような濃縮生成物を噴霧などによって分注する）ことが望ましい場合がある。他の実施形態では、成分の混合物を何らかの好適な担体に加えることによって、成分の混合物を希釈することができ、その組成物を同様に分注することができる。

【実施例】

【 0 1 3 5 】

以下は、本発明による粒子を減少させる組成物、及び本発明による組成物の粒子の減少を測定するための方法の非限定的な例である。

【 0 1 3 6 】

例示的な式

【 0 1 3 7 】

【表 4】

表 2

成分	I 重量%	II 重量%	III 重量%	IV 重量%	V 重量%	VI 重量%
ヒドロキシプロピル βシクロデキストリン	0.2	—		—	0.3	0.1
双性イオン性ポリマー	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.05
ジエチレングリコール	0.25	—	—	—	—	—
Silwet L-7600	0.1	0.2	—	0.2	0.1	0.1
ジオクチルスルホコハク酸 ナトリウム	0.2	—	0.2	0.1	0.2	0.2
酸塩	0.1	0.1	—	0.2	0.1	—
エタノール	3	5	5	3	5	5
硬化ヒマシ油	0.4	0.8	1.2	1.6	1.8	5
香料混合物	0.6	0.8	0.4	0.2	1	0.1
有機酸	0.05	0.1	—	0.1	0.05	—
防腐剤	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
HCl又はNaOH	pH 5まで	pH 5まで	pH 5まで	pH 5まで	pH 7まで	pH 8まで
蒸留水	残部	残部	残部	残部	残部	残部

【 0 1 3 8 】

塵粒子減少試験

本発明による組成物で処理されたときの浮遊粉塵粒子のプロファイルを決定するには、次のものからなる以下の試験設計を利用できる。

- ・ 10 cm (4 インチ) 3114 . 9 L / 分 (110 c f m) のファンを装備した体積 (99 . 7 cm W × 63 . 5 cm D × 54 . 6 cm H (39 . 25 " W × 25 " D × 21 . 5 " H)) の密閉環境チャンバ 345 . 5 L (12 . 2 立方フィート)。

- ・ 空気流を増やすために 11 . 9 cm × 11 . 9 cm × 3 . 8 cm で 2548 . 5 L / 分 (90 c f m) の追加の 2 つのファンを導入する。

- ・ 静電気及び粒子付着を低減した、管材料によって接続されたチャンバ内に配置されたサンプルプローブ。

- ・ Solair (商標) 3100 レーザ粒子カウンタが使用される。

- ・ 既知の組成及び粒径分布の塵粒子。

【 0 1 3 9 】

利用可能なチャネルは全て、試験のために粒子カウンタ上に選択されなければならない。必要に応じて、タイミング制御を粒子カウンタの制限内で調整しなければならない。必要とされる試験量を減耗させるため、必要に応じて、経時的に既知量の塵粒子を環境チャンバ内に導入する。所望の平衡状態に達するまでサンプリングを続ける。エアゾールによ

る処理が必要な場合、生成物をチャンバ内に噴霧し、関連時間に達するまでサンプリングを続ける。

【 0 1 4 0 】

上記の試験設計を使用して、本発明による組成物（即ち、後で概説するようなサンプル 1 及び 2）を、空気中の塵粒子を減少させる効果に関してサンプリングした。

【 0 1 4 1 】

【表 5】

	サンプル1	サンプル2
成分	重量%	重量%
ヒドロキシプロピル β シクロデキストリン	0.15	0.15
双性イオン性ポリマー	0.05	1
湿潤剤	0.2	0.2
酸塩	0.1	0.1
アルコール	5	5
ヒマシ油	1.4	1.4
香料混合物	0.34	0.34
防腐剤	0.02	0.02
酸	pH 5まで	pH 5まで
蒸留水	残部	残部

10

【 0 1 4 2 】

結果を表 3 で示し、図 1 にプロットした。本発明による組成物が、対照と比較して粉塵を有効に減少させることが分かる。更に、0.05 重量%の双性イオン性ポリマーを有するサンプルは、より高い濃度の双性イオン性ポリマーを有するサンプルよりも塵粒子を減少させる効果が高いことが分かる。理論によって拘束されるものではないが、双性イオン性ポリマー濃度が高いほど水性組成物の粘度が高くなると考えられる。これは、次いで、圧縮ガスシステム内で達成可能な噴霧特性を妨げる。得られた特性は、空気中の塵粒子を凝集させる組成物の効果を低下させる液体 - 蒸気接触の効果に大きな影響を及ぼす。

20

【 0 1 4 3 】

【表 6】

表 3

	双性イオン性 ポリマー重量%	平均粒径分布	最初の塵粒子数	60分後の 塵粒子数
空気のみの中の塵(対照)	0	0.5マイクロメートル	38,250	17,300
サンプル1で処理された 空気中の塵	0.05%	20~60マイクロメートル	40,548	3,293
サンプル2で処理された 空気中の塵	1%	>90マイクロメートル	40,033	8,582

30

【 0 1 4 4 】

塵吸収及び凝集試験

様々な組成物の浸透時間及び凝集効果を比較する試験を行った。既知量の溶液をプラスチック透明カップに入れた。比較する全てのサンプルが、等しい量の溶液を使用しなければならない。既知の量及び組成の粉末状粒子を溶液の表面に分散させる。粒子が液体の表面を突破する時間の長さとして浸透時間を報告する。全ての粒子が液体の表面から溶液に移動する時間、即ち、液体の外側面に粒子がなくなる時間の長さとして、吸収時間を報告する。凝集割合を、視覚規準と 0 ~ 100 スケールで比較して、結合して大量のより大きい粒子を形成する粉末状粒子の視覚評価によって測定する。

40

【 0 1 4 5 】

表 4 は、双性イオン性ポリマーを有する組成物が、浸透時間及び空気中の粒子の凝集において、粒子を減少させるための他の組成物よりも良好に機能したことを示す。

【 0 1 4 6 】

【表 7】

表 4

	成分	浸透時間	全吸収時間	凝集%
サンプル1	双性イオン性ポリペタイン	瞬間的	25秒	95%
サンプル3	水	5分	>30分	0%
サンプル4	四級化	～2秒	40秒	60%
サンプル5	ポリアクリル系	瞬間的	32秒	10%
サンプル6	市販の消臭スプレー	2分	>30分	0%

10

【0147】

全ての特許、特許出願（及びそれに基づいて発行された任意の特許、並びに関連して発行されたいかなる外国特許出願）、及び本明細書全体に説明された刊行物の開示内容も、参照により本明細書に組み込まれる。しかしながら、本明細書に参照により組み込まれたどの文書も本発明を教示又は開示するものであると認められないことは明らかである。

【0148】

本明細書全体を通じて、単数で言及される構成成分は、単数又は複数両方の当該構成成分について言及されると理解されるべきである。

【0149】

本明細書に記述される全ての百分率は、特に指定のないかぎり、重量による。

20

【0150】

本明細書全体を通じて記載されているあらゆる最大数値限定には、それよりも小さいあらゆる数値限定が、そのような小さい数値限定が本明細書に明確に記載されているかのように包含されることを理解すべきである。本明細書全体を通じて記載される最小数値限定は、それより大きいあらゆる数値限定を、そのような大きい数値限定が本明細書に明確に記載されているかのように含む。本明細書全体を通じて記載される数値範囲は、そのようなより広い数値範囲内に入るそれよりも狭いあらゆる数値範囲を、そのようなより狭い数値範囲が全て本明細書に明確に記載されているかのように含む。

【0151】

本明細書に開示した寸法及び値は、記載された正確な数値に厳密に限定されるものとして理解されるべきでない。むしろ、特に断らないかぎり、そのようなそれぞれの寸法は、記載された値及びその値周辺の機能的に同等の範囲の両方を意味するものとする。例えば、「40mm」と開示されている寸法は「約40mm」を意味することを意図する。

30

【0152】

相互参照されるか又は関連する全ての特許又は特許出願を含む、本願に引用される全ての文書を、特に除外又は限定することを明言しないかぎりにおいて、その全容にわたって本願に援用するものである。いずれの文献の引用も、こうした文献が本願で開示又は特許請求される全ての発明に対する先行技術であることを容認するものではなく、また、こうした文献が、単独で、あるいは他の全ての参照文献とのあらゆる組み合わせにおいて、こうした発明のいずれかを参照、教示、示唆又は開示していることを容認するものでもない。更に、本文書において、ある用語の任意の意味又は定義の範囲が、援用文献中の同じ用語の任意の意味又は定義と矛盾する場合には、本文書中で用語に与えられる意味又は定義が優先するものとする。

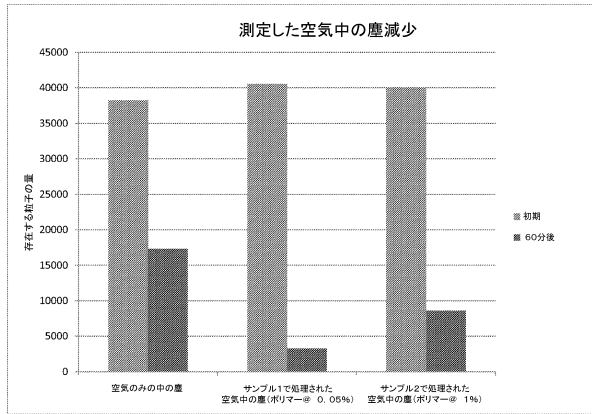
40

【0153】

主題発明の特定の実施形態を記載してきたが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、主題発明の様々な変更や修正が可能であることが当業者には明らかであろう。更に、本発明をある特定の実施形態と関連させて説明してきたが、これは説明を目的とするのであって、限定を目的とするのではなく、本発明の範囲は、添付の請求項によって定義されるものであり、請求項は、先行技術が許容するかぎりに幅広く解釈されるべきことを理解されたい。

50

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 アラン エドワード シェリー

アメリカ合衆国 41071 ケンタッキー州 ニューポート ウォッチ ヒル レーン 90

審査官 中村 泰三

(56)参考文献 特許第2775162(JP, B2)

特表2003-505534(JP, A)

特開2008-297507(JP, A)

特開昭62-106767(JP, A)

特表2009-515636(JP, A)

特開昭62-208380(JP, A)

特表2008-543937(JP, A)

特開平08-024320(JP, A)

特開平07-150193(JP, A)

特開2013-233542(JP, A)

特開2008-248225(JP, A)

特公平06-057238(JP, B2)

特公昭61-007828(JP, B1)

特開昭59-022911(JP, A)

米国特許第03766156(US, A)

特開2010-235958(JP, A)

特開2004-313893(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/22

C08F 20/34、60

A61L 9/01