(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3995905号
(P3995905)
(45)発行日　平成19年10月24日(2007.10.24)　(24)登録日　平成19年8月10日(2007.8.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C11D 1/74	(2006.01)	C11D	1/74	
A61L 9/01	(2006.01)	A61L	9/01	Y
C11D 3/50	(2006.01)	C11D	3/50	
C11D 17/00	(2006.01)	C11D	17/00	
C11D 17/06	(2006.01)	C11D	17/06	

請求項の数 4　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2001-179944(P2001-179944)
(22)出願日　平成13年6月14日(2001.6.14)
(65)公開番号　特開2002-371297(P2002-371297A)
(43)公開日　平成14年12月26日(2002.12.26)
審査請求日　平成15年2月3日(2003.2.3)

前置審査

(73)特許権者　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100087642
弁理士　古谷　聡
(74)代理人　100076680
弁理士　溝部　孝彦
(74)代理人　100091845
弁理士　持田　信二
(74)代理人　100098408
弁理士　義経　和昌
(72)発明者　森　厚人
和歌山県和歌山市湊１３３４　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固形洗浄剤基剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）
$Y_1O-(A_1O)_n-XO-(A_2O)_{n'}-Y_2$　（１）
（式中、Y_1及びY_2は水素又は炭素数１６～２４のアシル基で、Y_1とY_2は同一でも異なっても良いが、双方同時に水素とはならない。
A_1O及びA_2Oは炭素数２～４のアルキレンオキサイドであり、かつ炭素数３及び／又は４のアルキレンオキサイドの含有量が、$(A_1O)_n$又は$(A_2O)_{n'}$中それぞれにおいて５重量％以下である。
n，n’は７０～３５０の整数である。
Ｘは、炭素数３以上のアルキレンオキサイド単位を５０重量％以上含むアルキレンオキサイドの重合体鎖、炭素数３以上のアルカンジオールに由来する疎水性基、或いは炭素数３及び／又は４のアルキレンオキサイドの重合体鎖である。）
で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤を含有する固形洗浄剤基剤。
【請求項２】
炭素数１６～２４のアシル基が分岐鎖又は不飽和結合を有する脂肪酸に由来するものである請求項１記載の固形洗浄剤基剤。
【請求項３】
一般式（１）で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤の融点が２５℃以上である請求項１記載の固形洗浄剤基剤。

【請求項４】
請求項１～３いずれか１項に記載の固形洗浄剤基剤を含有する固形芳香洗浄剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は固形洗浄剤基剤及びそれを用いた固形芳香洗浄剤に関する。さらに詳しくは、本発明の基剤を用いて作られた固形芳香洗浄剤基剤が、水中に長時間さらされていてもその特徴である徐溶性を維持し、溶解に際して膨潤や洗浄剤の型くずれがほとんどなく、有効成分の効果的供給を達成せしめる固形洗浄剤基剤及びそれを用いた固形芳香洗浄剤に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
固形洗浄剤は、主にトイレ用として用いられ、男子用便器の中に設置したり、水洗トイレの貯水槽の手洗い部に設置したり（オンタンクタイプ）、内部に設置投入したりする（インタンクタイプ）ことによって、洗浄水中に適度に色素や香料、洗浄剤を供給し、トイレを使用する際に生じる不快な匂いを押さえ清潔感を与えるとともに、便器への汚れの付着を抑え清掃を容易とする効果を有する製品である。
【０００３】
従来、固形洗浄剤に用いられる固形洗浄剤基剤は、特開昭５８－２５３９８号公報及び特開昭５９－２４７９７号公報に記載のポリオキシエチレン脂肪酸エステル（好ましくはジエステルであることが開示されている）、特開昭５１－３９７０５号公報及び特開昭５５－１３１０９８号公報に記載のポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合物及びその誘導体が知られている。これらの基剤の共通する性質として、常温で固体であり、水中又は流水下で徐溶して有効成分を揮散することが挙げられる。
【０００４】
しかし、実際には従来の基剤は、持続性と溶解性のバランスがとれておらず、水に均一に溶解し易いように親水性の高い組成にすれば、持続性が不足したり、膨潤が激しくなったりし、持続性を挙げようとして疎水性の高い組成とすれば、水への溶解性が低下して水が白濁し、ひどい場合、一担溶解した基剤が再凝集して粒子状物質として洗浄液中に浮遊してしまう。これらの問題点を克服するためには、さらに色々な溶解速度調整剤や無機成分を添加せねばならず、芳香洗浄剤の設計が制限されるなどの問題がある。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
上記した特開昭５８－２５３９８号公報には、プロピレンオキサイド重合物のジエスルテルや、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合物のジエステルが開示されているが、プロピレンオキサイド重合物のジエスルテルでは融点が低下して固形基剤としての保型性に乏しく、また親水性が低く水への溶解性も悪い。エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合物のジエステルについても、本発明と同様の構造をとらないものは、溶解性、持続性、膨潤性のバランスがとれない。
【０００６】
また最近では、芳香洗浄剤は、インタンクタイプのものよりもオンタンクタイプのものが好まれるようになってきており、従来よりもさらに溶解性、持続性、膨潤性のバランスに対する要求が高度化している。
【０００７】
本発明の目的は、水への溶解性が良好でありながら持続性があり、溶解時においては膨潤や型くずれを起こさない固形洗浄剤基剤及びそれを用いた固形芳香洗浄剤を供給することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
上記課題を解決するために種々の検討を行った結果、親水性部－疎水性部－親水性部とい

う３ブロック構造を分子内に有する非イオン活性剤が、溶解性と持続性のバランスが良く、即ち徐溶性が良く、溶解時に膨潤や型くずれを起こさない、即ち保型性が良い固形洗浄剤基剤であることを見出し、本発明を完成した。本発明の固形洗浄剤基剤は、親水性部－疎水性部－親水性部という３ブロック構造を分子内に有することで、従来用いられていたポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどとは明らかに違った優れた性質を発揮する。

【０００９】

即ち本発明は、下記一般式（１）

$Y_1O-(A_1O)_n-XO-(A_2O)_{n'}-Y_2$　　（１）

（式中、Y_1及びY_2は水素又は炭素数２～２４のアシル基で、Y_1とY_2は同一でも異なっても良いが、双方同時に水素とはならない。A_10及びA_20は炭素数２～４のアルキレンオキサイドであり、かつ炭素数３及び／又は４のアルキレンオキサイドの含有量が、$(A_1O)_n$又は$(A_2O)_{n'}$中それぞれにおいて５重量％以下である。n，n’は２０～３５０の整数である。Ｘは、疎水性基又は疎水性モノマー単位を含む重合体鎖である。）

で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤を含有する固形洗浄剤基剤及びそれを用いた固形芳香洗浄剤を提供する。

【００１０】

【発明の実施の形態】

本発明の一般式（１）で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤は、親水性部〔$(A_1O)_n$〕－疎水性部〔ＸＯ〕－親水性部〔$(A_2O)_{n'}$〕の３ブロック構造ポリマー（以下「３ブロック構造ポリマー」と称する）が、モノエステル、モノエステルとジエステルの混合物又はジエステルにされたものである。

【００１１】

３ブロック構造ポリマーは、疎水性のアルキレンオキサイド、例えばプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフランなどの重合物や、プロパンジオール、ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，１２－ドデカンジオールなどのアルカンジオール、すなわち両末端に活性水素基を有する疎水性部に、親水性のアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイドなどを重合して得られるポリマーであって、３ブロック構造ポリマー全体に対する親水性部の比率が、５５重量％以上のものであることが好ましく、７０重量％以上のものであることがより好ましい。

【００１２】

３ブロック構造ポリマーの疎水性部は、Ｘが炭素数３以上のアルキレンオキサイド単位を５０重量％以上含むアルキレンオキサイドの重合体鎖、炭素数３以上のアルカンジオールに由来する疎水性基、又は炭素数３若しくは４のアルキレンオキサイドの重合体鎖であることが好ましい。疎水性部は、その疎水性を損なわない範囲で、５０重量％未満の量のエチレンオキサイド単位を含んでいても良い。

【００１３】

３ブロック構造ポリマーの親水性部は、主に親水性のエチレンオキサイドの重合物となるが、親水性部の性質を変えない範囲で、５重量％以下の疎水性のプロピレンオキサイド単位、ブチレンオキサイド単位などを含んでいても良い。一般式（Ｉ）の親水性部のｎ、ｎ’は、２０～３５０が好ましく、より好ましくは５０～３５０、最も好ましくは７０～３５０である。

【００１４】

上記のとおり、３ブロック構造ポリマー中の親水性部と疎水性部における親水性と疎水性の構成単位の割合を調整することにより、固形洗浄剤基剤の徐溶性と保型性のバランスを微調整することができる。３ブロック構造ポリマーは、１種類に限らず、親水性部と疎水性部の構成単位の割合が異なる２種類以上を混合して使用しても良好な性能が得られる。

【００１５】

３ブロック構造ポリマーの分子量は、１０００以上が好ましく、より好ましくは３８００以上、最も好ましくは５０００以上である。

【００１６】

一般式（１）においてY_1及びY_2で示される炭素数２～２４のアシル基は、製造時に使用する炭素数２～２４の脂肪酸、好ましくは炭素数８～２４の脂肪酸に由来するものである。これらの脂肪酸は、直鎖でも分岐鎖でも良く、不飽和結合を有していても良い。脂肪酸の炭素数が１６～２４の場合、製造条件によって固形洗浄剤基剤中に未反応脂肪酸が残存し、それが不溶解物として析出して性能を落とすこともあるため、分岐鎖又は不飽和結合を有する脂肪酸を用いることが好ましい。

【００１７】

一般式（１）で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤は、融点が２５℃以上であることが好ましく、より好ましくは４０℃以上である。

【００１８】

次に、一般式（１）で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤の製造法について説明する。

【００１９】

一般式（１）で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤は、上記した３ブロック構造ポリマーを、水酸化ナトリウム、酸化スズ、チタンテトライソプロポキシドなどの触媒の存在下、炭素数２～２４の脂肪酸、好ましくは炭素数８～２４の脂肪酸と反応させてエステル化することで得ることができる。

【００２０】

また、他の製造法としては、前記脂肪酸に、必要ならば触媒の存在下、まず疎水性部を構成するアルキレンオキサイドを付加し、続けて親水性部を構成するアルキレンオキサイドを付加すると、付加反応中にエステル交換反応が進行し、３ブロック構造ポリマーを内部に有する一般式（１）で表されるモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤を得ることができる。この生成物は、必要に応じてさらにエステル化することもできる。

【００２１】

一般式（１）のモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤の製造に際しては、３ブロック構造ポリマーと脂肪酸の比率を調整することにより、モノエステル、モノエステルとジエステルの混合物、ジエステルにすることができる。モノエステルが多い組成では、保型性が良く、溶解性に優れたものとなり、ジエステルが多い組成では、徐溶性に優れたものとなる。一般的なエステル化反応では、反応条件で組成が決まるため、反応生成物は平衡を考慮すると、数％～１０数％の未反応原料と、モノエステルとジエステルの混合物を含んでおり、反応条件によっては、触媒や中和剤なども少量含むことになる。

【００２２】

未反応原料は、それを含む組成物の形態で固形洗浄剤基剤として用いることができ、少量含む場合には性能に大きな影響を与えない。また３ブロック構造ポリマーの合成やエステル化反応を行う際に使用する触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウムなどの塩基性水酸化物、酸化スズ、水酸化スズなどの金属石鹸を形成する金属、金属酸化物及び金属水酸化物、チタンテトライソプロポキシドなどの有機金属塩が用いられ、中和剤としては、酢酸、プロピオン酸などの脂肪酸、乳酸、グリコール酸、りんご酸、クエン酸、グリセリン酸、グリオキシル酸などのヒドロキシカルボン酸、リン酸、塩酸、硝酸、硫酸などの鉱酸などが用いられる。これらの触媒や中和剤及び生成する塩などは、固形洗浄剤基剤中に含まれることもあるが、数％以下の含有は、溶解性、持続性、保型性のバランスや、製品の匂い、香料との相性にほとんど影響を与えず、本質的な性能には影響しない。

【００２３】

さらに、詳細には３ブロック構造ポリマーの合成には、酸、塩基どちらの触媒も用いることができ、酸触媒、例えば三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を用いて合成したものは、塩基触媒を用いたものより狭い重合分布のポリマーが得られる。また、ＭｇＯ－ＺｎＯ、ＭｇＯ－ＳｎＯ、ＭｇＯ－TiO_2、ＭｇＯ－ＳｂＯ、ＭｇＯなど、狭いアルキレンオキサイド付加分布（Narrow range）を与える触媒を用いてもより狭い重合分布のポリマーが得られる。これら重合分布の異なるポリマーを用いても、親水性部－疎水性部－親水性

部という３ブロック構造ポリマーのモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤となれば、同様に優れた性質を発揮する。

【００２４】

本発明の固形洗浄剤基剤を用いた固形洗浄剤においては、必要応じて各種香料、食用青色１号、食用青色２号、食用黄色４号、食用黄色５号などの色素、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩、ヒドロキシプロピルセルロースといった増粘性物質や、アルコール、脂肪酸、シリコーンといった疎水性物質などの溶解速度調整剤、アルキルベンゼンスルホン酸、アルコールエトキシレートやフッ素系界面活性剤などの界面活性剤、エチレンジアミン四酢酸やニトリロ三酢酸などのキレート剤、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、珪酸ナトリウムといった無機塩類などの比重調整剤、トリクロサン、次亜塩素酸ナトリウム、塩化ベンザルコニウムなどの殺菌剤、炭酸水素ナトリウムやクエン酸、蓚酸などのｐＨ調整剤が配合できる。

【００２５】

本発明の基剤を固形洗浄剤又は固形芳香洗浄剤に配合する比率は、２０～９０重量％が好ましく、５０～８０重量％がより好ましい。配合量が２０重量％以上の場合に、固形洗浄剤基剤の持つ徐溶性や保型性が充分に発揮され、９０重量％以下の場合に、芳香洗浄剤として用いた場合において香りや色の効果が良好に発揮される。

【００２６】

【実施例】

製造例１

旭電化工業製プルロニックＦ－１０８（平均分子量１５５００、親水性部８０重量％、ｎ、ｎ’＝約１４０）を５００ｇと、脂肪酸として花王製ルナックＳ－９８（ステアリン酸）２３ｇを１Ｌのフラスコに仕込んだ。触媒として酸化ジブチルスズ０．３ｇを添加し、２３０℃で、窒素気流下４時間反応させ、モノエステル分の多い実施例１の非イオン活性剤を得た。

【００２７】

製造例２

旭電化工業製プルロニックＦ－１０８（平均分子量１５５００、親水性部８０重量％、ｎ、ｎ’＝約１４０）を５００ｇと、脂肪酸としてコグニス製エマゾール８７４（イソステアリン酸）２３ｇを１Ｌのフラスコに仕込んだ。触媒として酸化ジブチルスズ０．５ｇを添加し、２２０℃で、窒素気流下６時間反応させ、モノエステル分の多い実施例２の非イオン活性剤を得た。

【００２８】

製造例３

旭電化工業製プルロニックＦ－８８（平均分子量１０８００、親水性部８０重量％、ｎ、ｎ’＝約１００）を５００ｇと、脂肪酸として花王製ルナックＯ－ＬＬ（オレイン酸）２３ｇを１Ｌのフラスコに仕込んだ。触媒として酸化ジブチルスズ０．５ｇを添加し、酸化防止剤としてブチルヒドロキシトルエンを０．４ｇ、消泡剤としてジーイー東芝シリコーン製の消泡シリコーンＴＳＡ７３０を０．１ｇ添加し、２２０℃で、窒素気流下８時間反応させ、モノエステル／ジエステル混合の実施例３の非イオン活性剤を得た。

【００２９】

製造例４

東京化成工業製の試薬１，１２－ドデカンジオール３００ｇに触媒として水酸化カリウム６．７ｇを添加し、１１０℃、４ｋＰａで１時間脱水した。反応系を１５０℃に上げてエチレンオキサイド９７９７ｇを圧力０．３ＭＰａで仕込んで反応させた。反応後冷却し、酢酸で中和して、１，１２－ドデカンジオールを疎水性部とした３ブロック構造ポリマーを得た。このポリマー５００ｇとコグニス製エマゾール８７４（イソステアリン酸）５３ｇを１Ｌのフラスコに仕込んだ。触媒として酸化ジブチルスズ１．１ｇを添加し、２２０℃で、窒素気流下６時間反応させ、ジエステル分が多い実施例４の非イオン活性剤を得た。

【００３０】
実施例１～４及び比較例１～５
表１に示す実施例１～４の非イオン活性剤は、それぞれ製造例１～４で得たものである。比較例１、２は、表１に示す非イオン活性剤であり、比較例３～５は、それぞれ実施例２～４の３ブロック構造ポリマー（エステル化していない）である。
【００３１】
〔固形洗浄剤基剤の徐溶性及び保型性の評価〕
表１に記載の一般式（１）のモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤と、比較用の非イオン活性剤を１００℃に加温して溶解させた。そこに溶解性の挙動を確認するため０．５重量％の青色１号を添加した。これらを攪拌混合して均一溶液とした後、内径３２㎜のポリプロピレン製の円筒形容器に流し込み、高さ１３．５㎜の円柱状に成形固化させ、タブレット状の固形洗浄剤基剤を得た。得られたタブレット状の固形洗浄剤基剤を、５００ｇの水の入ったビーカーに投入し、１２時間静置後の固形洗浄剤基剤の内径と厚みを測定し、体積の変化率を算出し、徐溶性、保型性を下記の基準で評価した。結果を表１に示す。
【００３２】
（徐溶性）
×：評価前の体積より著しく大きいもの（体積比で１５０％より大）
△：評価前の体積より大きいもの（体積比で１２０より大～１５０％）
○：評価前の体積と比べてほぼ同等のもの（体積比で３０～１２０％）
△：評価前の体積と比べて３０％以下のもの
×：完全に溶解するもの
（保型性）
○：原形を保ち相似形であるもの
×：形の崩れ、大きな変形のあるもの
固形洗浄剤基剤を固形洗浄剤に適用した場合、成形して容器内に設置して使用するのが一般的である。そのため、成形した固形洗浄剤が溶解する段階においては、原形を保ち相似形で徐々に溶解していくことが製品として要求されることになる。よって、徐溶性の評価において、膨潤が著しく容器からはみ出すもの（評価×）、完全に溶解するもの（評価×）、又は評価前の体積より大きくなるもの（評価△）、減少度合いが大きすぎるもの（評価△）と、保型性の評価において、溶け崩れたりするもの（評価×）は、いずれも徐溶性（溶解性と持続性のバランス）が不十分であり、膨潤や型くずれを生じて保型性が悪いので、製品への要求性能を満たしていないことになる。
【００３３】
〔固形洗浄剤の徐溶性の評価〕
表１に記載の一般式（１）のモノ及び／又はジエステル型非イオン活性剤と、比較用の非イオン活性剤を８０℃に加温して溶解させた。そこに７．５重量％の青色１号と７．５重量％のシトラス系香料を添加した。これらを攪拌混合して均一溶液とした後、内径４２㎜のアルミ製の円筒形容器に流し込み、高さ８㎜のタブレット状に成形固化させて、固形洗浄剤を得た。この固形洗浄剤に対して、２８℃、１Ｌ／minの流速で水道水を連続的に供給し、固形洗浄剤が溶解して消失するまでの時間（分）を計測した。
【００３４】
【表１】

	固形洗浄剤基剤			固形洗浄剤
	成分	徐溶性	保型性	徐溶性(分)
実施例1	POE／POP／POEブロックポリマー(平均分子量＝15500, 親水性部80重量%, n、n'＝約140)モノ／ジステアリルエステルの混合物(融点56℃)	○	○	240
実施例2	POE／POP／POEブロックポリマー(平均分子量＝15500, 親水性部80重量%, n、n'＝約140)モノ／ジイソステアリルエステルの混合物(融点54℃)	○	○	200
実施例3	POE／POP／POEブロックポリマー(平均分子量＝10800, 親水性部80重量%, n、n'＝約100)モノ／ジオレイルエステルの混合物(融点54℃)	○	○	240
実施例4	POE/1,12-ドデカンジオール／POEブロックポリマー(平均分子量=6800, 親水性部97重量%、n, n'＝75)モノ／ジイソステアリルエステルの混合物(融点51℃)	○	○	180
比較例1	ポリオキシエチレンジステアレート(150)	×	×	500以上
比較例2	ポリオキシエチレンジステアレート(250)	×	×	500以上
比較例3	POE／POP／POEブロックポリマー(平均分子量＝15500, 親水性部80重量%, n、n'＝約140)	△	○	75
比較例4	POE／POP／POEブロックポリマー(平均分子量＝10800, 親水性部80重量%, n、n'＝約100)	×	×	55
比較例5	POE/1,12-ドデカンジオール／POEブロックポリマー(親水性部97重量%、n, n'＝75)	×	×	15

POE:ポリオキシエチレンブロック(親水性部), POP:ポリオキシプロピレンブロック(疎水性部)

【００３５】

表１に示すように、実施例１～４の本発明品は、徐溶性があり、良好な保型性を有していた。比較例１、２のものは、溶解性が低く膨潤が著しい。比較例３～５のものは、徐溶性が劣っていた。

【００３６】

【発明の効果】

本発明の固形洗浄剤基剤を用いて製造した固形洗浄剤は、保型性が良くかつ徐溶性が良好のものが得られる。従って、従来のものより、簡略化された構造の容器を使用したり、より多くの香料やその他の成分を含有させることが可能となり、製品の高性能化に寄与するものとなる。

フロントページの続き

審査官　中島　庸子

(56)参考文献　特開平０７－１７３５００（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０２５３９８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２７６０９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２４９２９１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０１１７８６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２７３４８３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０５８５０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１１６５９７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１２３１２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２５３７９９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０２４７９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０３９７０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１３１０９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２７９０８１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２４５５８１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１６５５９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２３１９０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－００２６４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０７１０８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２６３０８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１５７４６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３４７３０７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２４６０１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C11D 1/00 ～ 19/00
A61L　9/01