

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年1月29日 (29.01.2009)

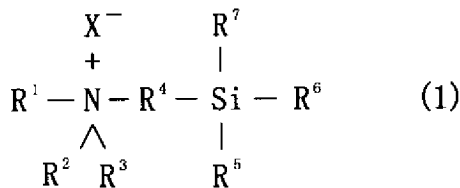
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/013991 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C11D 3/26* (2006.01)    *A61K 8/58* (2006.01)  
*A01N 25/30* (2006.01)    *A61Q 11/02* (2006.01)  
*A01N 55/00* (2006.01)    *C11D 1/38* (2006.01)  
*A01P 3/00* (2006.01)    *C11D 1/66* (2006.01)  
*A61K 8/02* (2006.01)    *C11D 1/82* (2006.01)  
*A61K 8/44* (2006.01)    *C11D 17/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062164
- (22) 国際出願日: 2008年7月4日 (04.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-193786 2007年7月25日 (25.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人広島大学 (HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 二川 浩樹 (NIKAWA, Hiroki) [JP/JP]; 〒7348553 広島県広島市
- 南区霞一丁目2番3号 広島大学歯学部内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司, 外(SUGIMURA, Kenji et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: SOLIDIFIED DETERGENT COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 固形化した洗浄剤組成物およびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a solidified detergent composition obtained by drying, under reduced pressure, a solution which is obtained by adding at least one surfactant selected from the group consisting of cationic surfactants (b1) (excluding the silicon compound described below) and nonionic surfactants (b2) into a silicon-containing compound (a) represented by the following general formula (1). (In the formula, R<sup>1</sup> represents a hydrocarbon group having 6 or more carbon atoms; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different and each represents a lower hydrocarbon group; R<sup>4</sup> represents a divalent lowerhydrocarbon group; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> may

be the same or different and each represents a lower alkyl group or a lower alkoxy group; and X represents a halogen ion or an organic carboxyloxy ion.) Also disclosed is a solidified detergent composition obtained by drying, under reduced pressure, a solution of the silicon-containing compound, and then the surfactant is added to the thus-obtained product dried under reduced pressure.

(57) 要約: 本発明により、(a)一般式(1)(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R<sup>4</sup>は二価の低級炭化水素基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す。)で表されるケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を、減圧乾燥したもの、又は上記ケイ素含有化合物の溶液を減圧乾燥し、得られた減圧乾燥物に上記界面活性剤を添加したものであることを特徴とする、固形化した洗浄剤組成物が提供された。

WO 2009/013991 A1

## 明 細 書

### 固形化した洗浄剤組成物およびその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、抗菌性に優れ、減圧乾燥をすることにより水で再溶解することを可能とした固形化した洗浄剤組成物、およびその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 高齢化社会の到来により歯科材料、とくに義歯使用者が増大し義歯洗浄剤の使用量も増大しているが、様々な組成の義歯洗浄剤が使用されている。また、生活環境への衛生志向が向上し、食器、メガネ、流し、台所まわり、便器、トイレ周り、浴槽、浴室周り、洗面ボウル、洗面所周り、繊維製品または被服への衛生志向、抗菌志向が高まっている。

[0003] これらに使用されている抗菌性洗浄剤を成分系で分類すると、過酸化物質、次亜塩素酸、酵素、酸、生薬、銀系無機抗菌剤又は消毒薬のいずれかを主要成分とし、あるいは二種以上を組み合わせた成分系に分類することができる。そして、同一の成分系に属する抗菌性洗浄剤においてもその具体的な組成は様々である。

[0004] このように様々な抗菌性洗浄剤が使用されているのは、抗菌性洗浄剤としては洗浄性能と殺菌性能の両者の機能が要求されるので、それぞれの作用を発揮する成分を組み合わせることで洗浄剤が構成されることが多いためである。また、さらに高い洗浄性能または殺菌性能あるいは短時間の洗浄で使用ができるような抗菌性洗浄剤が要求されており、とくに義歯洗浄剤にはその要求が顕著である。

[0005] このような要求に対し、例えば、WO99/56714 A1号公報に、ラウリル硫酸ナトリウムは優れた洗浄性能及び発泡作用を有するのであるが、従来の義歯洗浄剤はその組み合わせ成分のためラウリル硫酸ナトリウムの効力が減殺されているという問題に対し、ラウリル硫酸ナトリウムの機能を妨げることがなく、さらに殺菌性能を向上させることができるラウリル硫酸ナトリウムと銀、銅、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオンを含有する義歯洗浄剤が開示されている。

[0006] 特開2001-288062号公報に、デンチャープラークの除去には酸性の義歯洗浄

剤が好ましいが、義歯洗浄剤が酸性であると歯肉素材が変形や変色し、金属素材が黒変するおそれがあるために多くの洗浄剤が中性を呈するように調整され、義歯洗浄剤の洗浄性能が減殺されているという問題に対し、酸および過硫酸塩を含有する酸性速溶部と、過ホウ酸塩または過炭酸塩の少なくとも1種と炭酸塩を含有するアルカリ性徐溶部を有する粒状もしくは錠剤状の義歯洗浄剤であって、義歯洗浄水に配合されて該水の液性を低pHから高pHに変化させることのできる義歯洗浄剤が開示されている。

[0007] 特開2004-209241号公報には、オクタデシルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドなどの抗菌性物質を表面に固定化した抗菌性材料が開示され、義歯、インプラント、クラウン、ブリッジ、矯正用ブラケット、ワイヤーなどの歯科用途に使用できることも開示されているが、これらの抗菌剤成分を含有する洗浄剤組成物そのものは開示されていない。

[0008] このような洗浄剤の改良によって洗浄性能および殺菌性能が高められた洗浄剤が得られるようになった。しかしながら、従来の洗浄剤は、とくに義歯、インプラント、クラウン、ブリッジ、矯正用ブラケット、歯科用ワイヤーなどの歯科材料を洗浄してきれいにしても、これらの歯科材料、とくに義歯を口腔内に装着して使用する間に義歯表面に再度デンチャープラークが形成されることを阻止することができないという問題があった。さらに、歯科材料の洗浄性能、とくに義歯洗浄性能を向上させた洗浄剤が求められている。また、食器、メガネ、流し、台所まわり、便器、トイレ周り、浴槽、浴室周り、洗面ボウル、洗面所周り、繊維製品または被服への抗菌用洗浄剤についても同じような抗菌性能、洗浄性能およびその持続性についての性能が求められている。

[0009] また特開2007-146134号公報は、上記問題点に鑑み、洗浄性能および殺菌性能がより高く、また洗浄された被洗浄物品の抗菌性能、洗浄性能およびその持続性を改善することを目的とし、インプラント、クラウン、ブリッジ、矯正用ブラケット、歯科用ワイヤーなどの歯科材料、とくに義歯においては、口腔内に装着している間に義歯表面にデンチャープラークが再形成されるのを阻止することが可能な抗菌性能と洗浄性能をも兼ね備える洗浄剤組成物を提供することを目的とする。また、とくに義歯使

用者に特別の負担や不快感を与えることなく義歯に容易に抗菌性能を付与することができる義歯洗浄剤組成物を提供することを目的としている。

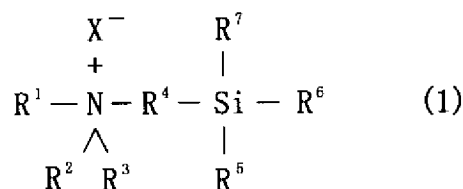
[0010] さらに、特開2007-146134号公報は、食器、メガネ、流し、台所まわり、便器、トイレ周り、浴槽、浴室周り、洗面ボウル、洗面所周り、繊維製品または被服への洗浄剤についても同様に抗菌性能、洗浄性能およびその持続性への要求に応えることのできる洗浄剤組成物を提供することを目的としている。

### 発明の開示

[0011] しかしながら、特開2007-146134号公報に記載された抗菌洗浄剤は液体状態でしか存在できず、固形化をすると抗菌性シリル系化合物がポリマー化してしまい、洗浄剤として再溶解することができなかつた。そこで本発明の課題は、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドなどの液体状抗菌性洗浄を粉末化・固体化し、さらに水道水に再溶解できるようにすることにより、特開2007-146134号公報に記載された抗菌洗浄剤の、粉末洗剤および固形洗剤への利用を可能とすることである。

[0012] 上記課題を達成するべく本発明は、(a)一般式(1)

[化1]



(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なっているもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なっているもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を減圧乾燥したもの、又は上記ケイ素含有化合物の溶液を減圧乾燥し、得られた減圧乾燥物に上記界面活性剤を添加したものであることを特徴と

する、固形化した洗浄剤組成物を提供するものである。

- [0013] 本発明により、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドなどのケイ素含有化合物を含む洗浄剤組成物の固形化(粉末化)が達成され、粉末洗浄剤や固形洗浄剤に該抗菌剤を使用することが可能となり、抗菌効果を付加した粉末洗浄剤や固形洗浄剤が提供された。

#### 図面の簡単な説明

- [0014] [図1]図1は、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドを固形化したものに界面活性剤を添加しないで再溶解した系、陽イオン界面活性剤を添加して再溶解した系、非イオン界面活性剤を添加して再溶解した系で、抗菌剤の再溶解液の抗菌性を評価した結果を示すグラフである。

[図2]図2は、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドに界面活性剤を添加しない溶液、陽イオン界面活性剤を添加した溶液、非イオン界面活性剤を添加した溶液につき、各系の溶液を凍結乾燥し、その再溶解液の抗菌性を評価した結果を示すグラフである。

[図3]図3は、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドに界面活性剤を添加しない系、陽イオン界面活性剤を添加した系、非イオン界面活性剤を添加した系で、抗菌剤の再溶解液で処理したガラスの抗菌性を評価した結果を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明においては、抗菌性を有し、材料表面上への固定化が可能な第4級アンモニウム塩をもつシラン化合物であるオクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド(以下QAS)などのケイ素含有化合物を、洗剤の主成分として配合した。そしてその洗剤を用いて、毎日衣類・食器・トイレ・風呂など洗浄することにより、表面の汚れを除去すると共に、QASなどのケイ素含有化合物が固定化され、洗えば洗うほど長期間にわたり抗菌効果が得られるという効果を達成したものである。

- [0016] ただし、QASは水溶媒中で長期間保存する間にゲル化し、効果が低下することが知られている。さらにQASは液体で存在するためその固形化が非常に困難であり、そ

のために、QASを洗浄剤として実用化することが妨げられている。そこで本発明ではQASの原液に陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を添加し、その保護作用により溶液成分の安定化を図ると同時に、QASの溶媒中にエタノールあるいはt-ブチルアルコールを添加し、溶媒成分であるメタノールと共沸しやすい状態を作り、低温下(約 $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $-60^{\circ}\text{C}$ )で減圧乾燥させることで、これまで液体状態でしか存在し得なかった抗菌性洗浄剤を、固形化(粉末化)することを可能とした。更に固形化(粉末化)した本発明の洗浄剤組成物は、水道水に容易に溶解することができる。また、本剤を固形化することにより、容積を100分の1以下に減少することができるという利点もある。例えば本剤を20倍希釈の最終濃度で洗剤として使用したい場合、仮に約10Lの洗濯用水に入れたい場合には、500mLの本剤が必要となる。また義歯洗浄剤の場合にも、200mLで20倍希釈となるように調整したい場合には本剤が10mL必要であるが、10mLという容量は現在の固形義歯洗浄剤に比べて非常に大きい。このように製品の最終形態のコンパクト化を計るためにも固形化は必須の条件であり、それと同時に産業上の利用価値も大いに高まった。このように、材料表面上への固定化が可能な抗菌性ケイ素化合物であるQASを固形化(粉末化)し、QASを洗浄剤として実用化した点に本発明の最も顕著な特徴がある。

[0017] なお本発明で使用できる抗菌性ケイ素含有化合物として、実施例で使用しているQASは最も好適であるが、それに限定されるものではない。本発明で使用できる抗菌性ケイ素含有化合物の例は、後に詳しく述べる。

[0018] 本発明の減圧乾燥した洗浄剤組成物は、QASなどの抗菌性ケイ素含有化合物に、陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤などの界面活性剤を添加した溶液を、減圧乾燥することにより得られる。なおQASの原液は溶媒としてのメタノールに溶解した形で市販されているが上記で述べた共沸の観点から、界面活性剤の他にエタノールやt-ブチルアルコールなどの低級アルコールを添加することは本発明において好適である。

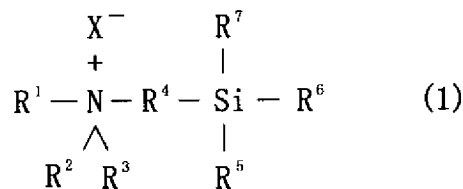
[0019] 本発明の洗浄剤組成物においては界面活性剤が存在することにより、減圧乾燥した洗浄剤組成物の再溶解が容易になる。また抗菌性という点でも、下記の実施例で示すように、界面活性剤が存在しないQAS原液を凍結乾燥品を再溶解した溶液では

抗菌活性が失われるという知見が得られた。更に本発明の減圧乾燥した洗浄剤組成物は水への再溶解性が優れており、溶解後のゲル化などを起こして使用時の支障となることもない。また本発明の減圧乾燥した洗浄剤組成物を水で再溶解した溶液について検討したところ、QASの原液にほぼ匹敵する抗菌性を示した。

[0020] そのようにして調製した、抗菌性ケイ素含有化合物、陽イオン界面活性剤あるいは非イオン界面活性剤、および好ましくは低級アルコールを含有する混合液を減圧乾燥することにより、本発明の固形化した洗浄剤組成物を得ることができる。減圧条件とすることにより、抗菌性ケイ素含有化合物が溶解している溶媒を除くことができるからである。なお、抗菌性ケイ素含有化合物が溶解した溶液を凍結し、減圧下で凍結乾燥することは本発明において好適な態様である。減圧乾燥の条件は必用に応じて適宜改変することができるが、約 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-60^{\circ}\text{C}$ という低温で減圧乾燥をすることは好ましく、それによって抗菌性成分などの分解を防ぐことができる。

[0021] 本発明の固形化した洗浄剤組成物は、(a)一般式(1)

[化2]



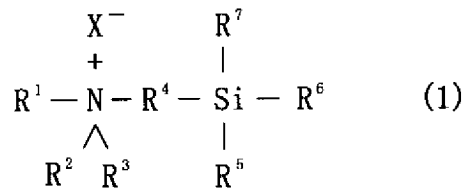
(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を減圧乾燥したもの、又は上記ケイ素含有化合物の溶液を減圧乾燥し、得られた減圧乾燥物に上記界面活性剤を添加したものであることを特徴とする。

[0022] 更に本発明は固形化した洗浄剤組成物の製造方法も提供する。本発明の1態様と

して、抗菌性ケイ素含有化合物に陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を添加した後に減圧乾燥をすることができる。また本発明の他の態様として、抗菌性ケイ素含有化合物を減圧乾燥した後に、陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を添加することもできる。

[0023] よって本発明は、(a)一般式(1)

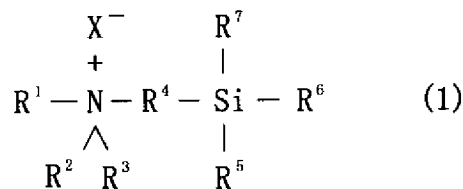
[化3]



(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキニルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を調製する工程、および該溶液を減圧乾燥するという工程を有することを特徴とする、固形化した洗浄剤組成物の製造方法も提供する。

[0024] 更に本発明は、(a)一般式(1)

[化4]



(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ

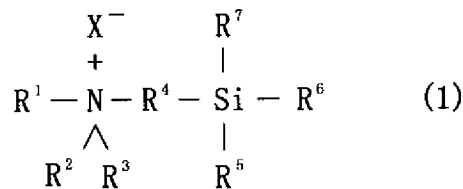


基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物の溶液を減圧乾燥する工程、および(b)上記工程で得られた減圧乾燥物に陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加するという工程を有することを特徴とする、固形化した洗浄剤組成物の製造方法も提供する。

[0025] 更に、本発明は、抗菌性ケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法も提供する。本発明の1態様として、抗菌性ケイ素含有化合物に陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を添加した後に減圧乾燥をすることができる。また本発明の他の態様として、抗菌性ケイ素含有化合物を減圧乾燥した後に、陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を添加することもできる。

[0026] よって、本発明は、(a)一般式(1)

[化5]

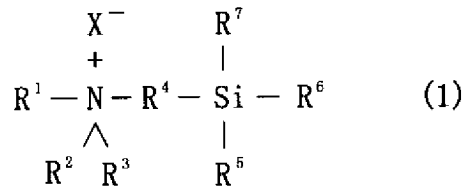


(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコキシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法であって、

前記ケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を調製する工程、および該溶液を減圧乾燥する工程を有することを特徴とする、前記ケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法も提供する。

[0027] 更に、本発明は、(a)一般式(1)

[化6]

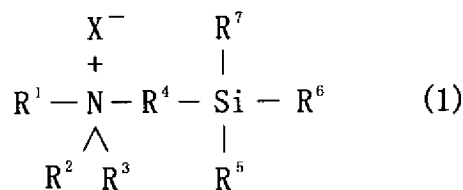


(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なっているもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なっているもよい低級アルキル基または低級アルコキシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法であって、

前記ケイ素化合物の溶液を減圧乾燥する工程、および上記工程で得られた減圧乾燥物に(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加する工程を有することを特徴とする、前記ケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法も提供する。

[0028] 以下において固形化した洗浄剤組成物の構成成分について詳細に説明する。本発明で用いるケイ素含有化合物は一般式(1)

[化7]



(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なっているもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なっているもよい低級アルキル基または低級アルコキシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオン(有機カルボン酸イオン)を示す)で表されるケイ素含有化合物である。

- [0029] さらに、上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)のうちで、好ましい態様は、上記一般式(1)のR1は炭素原子数10ないし25のアルキル基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、R4は炭素原子数1ないし6の低級アルキレン基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオン(有機カルボン酸イオン)であるケイ素含有化合物である。
- [0030] R1の炭素原子数6以上の炭化水素基としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ウンエイコシル基、ドエイコシル基、トリエイコシル基、テトラエイコシル基、ペンタエイコシル基などが例示できる。
- [0031] R2およびR3の同一または異なってもよい低級炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などを例示することができる。
- [0032] R4の低級アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基などを例示できる。
- [0033] R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基であり、具体的には、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などを例示できる。
- [0034] Xとしては塩素イオン、臭素イオンなどのハロゲンイオン、メチルカルボニルオキシイオン(アセテートイオン)、エチルカルボニルオキシイオン(プロピオネートイオン)、フェニルカルボニルオキシイオン(ベンゾエートイオン)などの有機カルボニルオキシイオン(有機カルボン酸イオン)を例示することができる。
- [0035] ケイ素含有化合物(a)として具体的には、次の化合物を例示することができる。オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジエチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチ

ル(2-トリメチルシリルエチル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジプロピル(4-トリメトキシシリルブチル)アンモニウムアセテート、オクタデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリイソプロポキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリエチルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリイソプロピルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジイソプロピル(2-トリエトキシシリルエチル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムアセテート、ペンタサデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド。

[0036] 本発明で用いる陽イオン界面活性剤(b)は、下記一般式(2)

[化8]



(式中、R11は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R12、R13およびR14は同一でも異なってもよい低級炭化水素基を示す)で表される陽イオン界面活性剤であり、ただし、上記ケイ素化合物(a)を除く陽イオン界面活性剤(b11)および/またはN-ココイル-アルギニンエチルエステルピリドンカルボン酸塩(12)であることが好ましい。

[0037] さらに、上記一般式(2)で表される陽イオン界面活性剤(b11)のうちでは、R11は炭素原子数10ないし25のアルキル基を示し、R12、R13およびR14は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、Yがハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオン(有機カルボン酸イオン)であることが好ましい。

[0038] 上記一般式(2)で表される陽イオン界面活性剤(b11)の炭素原子数6以上の炭化

水素基R11としては、上記ケイ素含有化合物(a)の一般式(1)のR1として例示した炭素原子数6以上の炭化水素基を同様に例示することができる。

[0039] 上記一般式(2)で表される陽イオン界面活性剤(b11)のR12、R13およびR14としては、上記ケイ素含有化合物(a)の一般式(1)のR2およびR3として例示した低級炭化水素基を同様に例示することができる。

[0040] 上記一般式(2)で表される陽イオン界面活性剤(b11)として具体的には、次の化合物を例示することができる。すなわち、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリエチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリエチルアンモニウムアセテート、トリデシルトリエチルアンモニウムプロマイド、トリデシルトリエチルアンモニウムプロマイド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリーn-プロピルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリーn-プロピルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリーn-プロピルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリーn-プロピルアンモニウムクロライドなどを挙げることができ、とりわけヘキサデシルトリメチルアンモニウムは最も好適である。

[0041] 本発明で使用する非イオン界面活性剤(b2)は、ポリオキシエチレン単位または／ポリオキシプロピレン単位を含有するポリオキシアルキレングリコールのアルキルエーテルまたは脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルおよび脂肪酸モノグリセリドからなる群から選ばれた少なくとも1種の非イオン系界面活性剤である。

[0042] 非イオン系界面活性剤(b2)として具体的には、ポリエチレングリコールのモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレン単位とポリオキシプロピレン単位の両方を含有するポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、ソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートおよび脂肪酸モノグリセリドからなる群から選ばれた少なくとも1種の非イオン系界面活性剤を例示でき、とりわけポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートは最も好適である。

- [0043] また共沸の観点から、本発明の洗浄剤組成物に炭素数10個以下の低級アルコールを添加することは好適である。該低級アルコールは、より好ましくは炭素数5個以下の低級アルコールであり、その具体例としては、エタノール、*t*-ブチルアルコール、プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールおよびペンチルアルコールなどを挙げることができる。とりわけエタノールと*t*-ブチルアルコールは特に好適である。
- [0044] 本発明において抗菌性ケイ素含有化合物(例えばQAS原液)の溶液1mLあたりに添加する陽イオン界面活性剤(例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウム)の量は、0.01mg~1mgであり、好ましくは0.05~0.5mgであり、最も好ましくは0.1mgである。また本発明において抗菌性ケイ素含有化合物(例えばQAS原液)の溶液1mLあたりに添加する非イオン界面活性剤(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート)の量は、0.05mL~10mLであり、好ましくは0.1mL~5mLであり、最も好ましくは1mLである。しかし界面活性剤の添加量はこの範囲内に限定されるものではない。
- [0045] また本発明において抗菌性ケイ素含有化合物(例えばQAS原液)の溶液1mLあたりに添加する低級アルコール(例えばエタノール、*t*-ブチルアルコール)の量は0.1mL~10mLであり、より好ましくは0.5mL~2mL、最も好ましくは1mLである。しかし低級アルコールの添加量はこの範囲内に限定されるものではない。
- [0046] 本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

## 実施例

- [0047] 実施例1: 固形化の試みと溶解性の評価

抗菌性洗浄剤であるオクタデシルジメチル(3-トリメチルシリルプロピル)アンモニウムクロライド(以下QAS)の原液(メタノール溶液)に、陽イオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウム(以下HD)を添加し、さらに共沸させるためにアセトンまたはエタノールを添加した試料溶液を作製し、70°Cで共沸させたが、固形化には至らなかった。得られたゲル化物に水道水を5mL添加したが、多くの試料でゲル化が高度に進み、数分~1時間の間に固形化し、実用化には適しなかった(表1)。

- [0048] 一方エタノールを添加した場合には、このような現象が見られなかった(表1)。よっ

てエタノール添加群と同様の条件で、エタノールの代わりにt-ブチルアルコールを用いたものを作製し、15時間凍結乾燥を行った。その結果両試料とも凍結乾燥による固形化(粉末化)が可能であった。また水道水への溶解性も良好であり、溶解後にゲル化などが起こることもなかった(表2)。なおエタノールまたはt-ブチルアルコールを添加せず、HDのみを添加した系においても、水道水への溶解性は良好であり、溶解後にゲル化などが起こることもなかった(表2)。HDの代わりに非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(以下PO)を添加した系についても検討を行ったが、同様に良好な結果が得られた。一方、QAS原液を1時間または5時間の凍結乾燥したものでは、溶解後にゲルの固形化が見られた(表2)。

[0049] 更にQAS原液を15時間凍結乾燥した後にHDまたはPOを添加した場合にも、溶解後にゲル化などが起こることもなく、良好な性質を示した(表3)。一方HD、POなどの界面活性剤を添加しなかった場合には、溶解後にゲル化が認められた。

[0050] [表1]

	界面活性剤	溶媒添加	70度での共沸	水道水への溶解性
QAS原液	なし	なし	ゲル・固形化	ゲル→固まる
QAS	HD	なし	ゲル・固形化	ゲル→固まる
QAS	HD	アセトン	ゲル・固形化	ゲル→固まる
QAS	HD	エタノール	ゲル・固形化	軽くゲル化するが固形化しない

[0051] [表2]

	界面活性剤	溶媒添加	凍結乾燥 15時間	水道水への 溶解性	溶解後の 挙動
QAS原液	なし	なし	粉末化 (1時間)	問題なし	ゲル固形化
QAS原液	なし	エタノール	粉末化 (5時間)	問題なし	ゲル固形化
QAS	PO	なし	粉末化	問題なし	問題なし
QAS	HD	なし	粉末化	問題なし	問題なし
QAS	HD	エタノール	粉末化	問題なし	問題なし
QAS	HD	t-ブチルアルコール	粉末化	問題なし	問題なし

[0052] [表3]

	界面活性剤	溶媒添加	凍結乾燥 15 時間	水道水への 溶解性	溶解後の 挙動
QAS 原液	なし	なし	粉末化	問題なし	ゲル固形化
QAS 原液	なし	なし	粉末化後 PO	問題なし	問題なし
QAS 原液	なし	なし	粉末化後 HD	問題なし (やや白濁)	問題なし

[0053] 実施例2:抗菌剤の再溶解液についての抗菌性の評価

QAS原液を固形化し、そのまま、あるいは界面活性剤を添加して再溶解したサンプルの抗菌性について評価した。すなわち、QAS原液1mLを凍結乾燥した後に固形化し、そのこの固形化物を(1)そのまま(QASのみ)、(2)QAS固形化物にPO 1mLを添加したもの、(3)QAS固形化物にHD 0.1mgを添加したもの、の上記(1)~(3)を10mLの蒸留水(MQ)で再度溶解した。なおこの時点で10倍希釈となっている。各々の再溶解液を10倍ずつ段階希釈したサンプル900 $\mu$ Lに、 $1 \times 10^6$  cells/mLに調整した*C. albicans* IFO1385株の菌液を40 $\mu$ L加え、さらに1mLのサブロー培地を添加し、37°Cで72時間培養し、抗菌性を検討した。

[0054] 目視により判定したところ、上記(1)の抗菌性は右下のコントロール(蒸留水)とほぼ同様であり、抗菌性は全く認められなかった。上記(2)については、10倍希釈の溶液では弱いながらも抗菌性が認められたが、それ以上の希釈倍率では抗菌性は認められなかった。上記(3)の溶液については、10倍~1000倍までの希釈倍率でも高い抗菌性が認められた。

[0055] この結果を定量化したものが図1である。上記(1)の溶液では抗菌性が全く認められないのに対して(左のグラフ参照)、上記(2)の溶液の場合には10倍希釈の溶液で、発育した菌数はコントロールの約10分の1に抑制されており(中央のグラフ参照)、100倍、1000倍希釈の溶液でも弱いながらも有意な抑制効果が得られた。上記(3)の溶液の場合、1000倍希釈まで菌の有意な発育が認められず、非常に高い抗菌性を示した(右のグラフ参照)。

[0056] QAS原液に界面活性剤を添加しないで、あるいは界面活性剤を添加して、凍結乾燥および再溶解した液の抗菌性についても検討した。(1)QAS原液1mL、(2)QAS原液



1mL+PO 1mL、(3)QAS原液+HD 0.1mgの各サンプルを調製し、上記(1)~(3)のサンプルを凍結乾燥した後に固形化し、10mLの蒸留水に再度溶解した。なおこの時点で10倍希釈となっている。各々の再溶解液を10倍ずつ段階希釈したサンプル900  $\mu$  Lに、 $1 \times 10^6$  cells/mLに調整した*C. albicans* IFO1385株の菌液を40  $\mu$  L加え、さらに1mLのサブロー培地を添加し、37°Cで72時間培養し、抗菌性を検討した。

[0057] この結果を図2のグラフに示す。上記(1)の溶液では、やはり抗菌性が全く認められなかった(左のグラフ参照)。一方、上記(2)の溶液の場合には $10^4$ 希釈液まで菌の有意な発育が認められず、非常に高い抗菌性を示した(中央のグラフ参照)。上記(3)の溶液の場合でも、 $10^5$ 希釈液まで菌の有意な発育が認められず、同じく非常に高い抗菌性を示した(右のグラフ参照)。

[0058] 実施例3: 抗菌剤の再溶解液で処理したガラスにおける抗菌性の評価

(1)QAS原液1mL、(2)QAS原液1mL+PO 1mL、(3)QAS原液+HD 0.1mgの各サンプルを凍結乾燥して固形化し、10mLの蒸留水(MQ)に再度溶解した。この時点で $\times 10$ 希釈となる。

[0059] 各溶液中に22 $\times$ 22 $\times$ 0.4のガラス試験片を30分間浸漬した。それぞれをQAS処理ガラス、PO処理ガラス、HD処理ガラスと呼ぶ。各処理ガラスを5分間流水下で水洗・乾燥した後、6穴プレート底面に置きガラス表面に $1 \times 10^5$  cells/mLに調整した*C. albicans* IFO1385株の菌液を40  $\mu$  L加え、さらに5mLのサブロー培地を添加し、37°Cで72時間培養後に抗菌性を検討した。

[0060] 何の処理も行なっていない未処理ガラスと、QASにHDを加えた溶液を固形化した後に再溶解した溶液(上記(3)のサンプル)による処理を比較した。未処理ガラスの表面では、発育した菌のコロニーが観察できたが、これに対して、QASにHDを添加し、凍結乾燥によって固形化したものを再溶解した溶液(上記(3)の溶液)でガラスの抗菌処理を行ったガラスでは、菌の発育を全く認めなかった。

[0061] 図3は、上記(1)から(3)の溶液により処理したガラスの抗菌性を定量化したグラフである。QASの原液を固形化、再溶解した液(上記(1))による処理では、抗菌性は全く認められなかった。これに対してPOを添加し固形化した後に再溶解した液(上記(2))では、効果は低いものの有意な抗菌性を示し、約半分以下に菌数が減少した。HDを

添加し固形化した後に再溶解した液(上記(3))の抗菌性は非常に高く、菌自体の有意な発育を認めなかった。

- [0062] 以上の結果をまとめると、QAS原液は固形化が容易であるが、固形化後に再溶解すると抗菌性が失われた。またQASにPOを添加して固形化して再溶解した場合、再溶解した液自体に弱いながらも有意な抗菌性を認めた。さらにその再溶解した溶液で処理したガラスについても有意な抗菌性が認められた。この一方、QASにHDを添加して固形化して再溶解した場合、再溶解した溶液自体も、またその再溶解した溶液で処理したガラスも非常に高い抗菌性を示した。

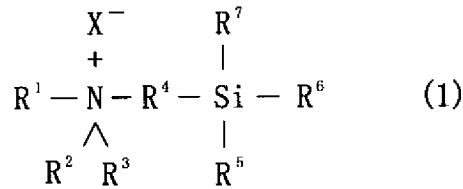
#### 産業上の利用可能性

- [0063] 本発明により、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドなどのケイ素含有化合物を含む洗浄剤組成物の固形化(粉末化)が達成され、粉末洗浄剤や固形洗浄剤にQASを使用することができるようになった。よって本発明により、抗菌効果を付加した粉末洗浄剤や固形洗浄剤が提供された。本発明の洗浄剤組成物は固形化されているために、粉末洗剤および固形洗剤へ利用できると共に、水道水への再溶解性という点でも優れている。また固形化により洗浄剤組成物の最終製品のコンパクト化も達成され、該洗浄剤組成物の産業上の有用性が大きく高まった。

## 請求の範囲

[1] (a)一般式(1)

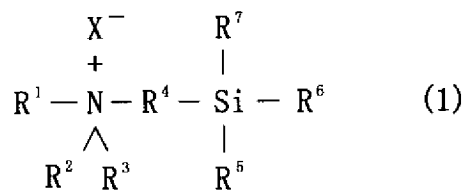
[化1]



(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なっているもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なっているもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を減圧乾燥したものであることを特徴とする、固形化した洗浄剤組成物。

[2] (a)一般式(1)

[化2]



(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なっているもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なっているもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物を含む溶液を減圧乾燥し、得られた減圧乾燥物に(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)

)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加したものであることを特徴とする、固形化した洗浄剤組成物。

- [3] 前記減圧乾燥を $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-60^{\circ}\text{C}$ で行うことを特徴とする、請求項1または2記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [4] 上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)のR1は炭素原子数10～25のアルキル基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、R4は炭素原子数1ないし6の低級アルキレン基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基またはアルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [5] 上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)が、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジエチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(2-トリメチルシリルエチル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジプロピル(4-トリメトキシシリルブチル)アンモニウムアセテート、オクタデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリイソプロポキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリエチルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-トリイソプロピルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘプタデシルジイソプロピル(2-トリエトキシシリルエチル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムアセテートおよびペンタサデシルジメチル(3-トリエトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドからなる群から選ばれた少なくとも1種のケイ素含有化合物であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [6] 上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物(a)が、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドである請求項1ないし5のいずれか1項

に記載の固形化した洗浄剤組成物。

[7] 上記陽イオン界面活性剤(b1)が、下記一般式(2)

[化3]



(式中、R11は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R12、R13およびR14は同一でも異なってもよい低級炭化水素基を示す)で表される陽イオン界面活性剤(b11)および/またはN-ココイル-アルギニンエチルエステルピリドンカルボン酸塩(b12)であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。

[8] 上記一般式(2)で表される上記陽イオン界面活性剤(b11)のR11は炭素原子数10~25のアルキル基を示し、R12、R13およびR14は同一または異なってもよい炭素原子数1ないし6の低級アルキル基を示し、Yがハロゲンイオンまたは有機カルボニルオキシイオンであることを特徴とする請求項7に記載の固形化した洗浄剤組成物。

[9] 上記陽イオン界面活性剤(b11)がデシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリエチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリイソプロピルアンモニウムブロマイド、トリデシルトリエチルアンモニウムプロマイド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリ-n-プロピルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ペンタデシルトリ-n-プロピルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリ-n-プロピルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライドおよびオクタデシルトリエチルアンモニウムクロライドおよびオクタデシルトリ-n-プロピルアンモニウムクロライドからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項

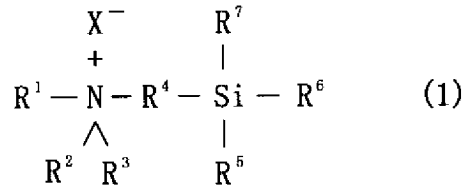
7または8に記載の固形化した洗浄剤組成物。

- [10] 上記陽イオン界面活性剤(b1)が、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [11] 上記非イオン界面活性剤(b2)が、ポリオキシエチレン単位および／またはポリオキシプロピレン単位を含有するポリオキシアルキレングリコールのアルキルエーテルまたは脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルおよび脂肪酸モノグリセライドからなる群から選ばれた少なくとも1種の非イオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [12] 上記非イオン界面活性剤(b2)は、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートであることを特徴とする請求項1ないし6、11のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [13] 上記ケイ素含有化合物(a)としてオクタデシルジメチル(3-トリメチルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、および上記陽イオン界面活性剤(b1)としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドを含有することを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [14] 上記ケイ素含有化合物(a)としてオクタデシルジメチル(3-トリメチルシリルプロピル)アンモニウムクロライド、および上記非イオン界面活性剤(b2)としてポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートを含有することを特徴とする請求項1ないし6、11ないし12のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [15] 必要に応じて更に炭素数10以下の低級アルコールを含有することを特徴とする請求項1ないし14のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [16] 前記低級アルコールが炭素数5以下のアルコールであることを特徴とする請求項15に記載の固形化した洗浄剤組成物。
- [17] 前記低級アルコールがエタノール、*t*-ブチルアルコール、プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールおよびペンチルアルコールからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項15または16に記載の固形化した洗浄剤組成物。

[18] 水道水に再溶解可能であることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項に記載の固形化した洗浄剤組成物。

[19] (a)一般式(1)

[化4]

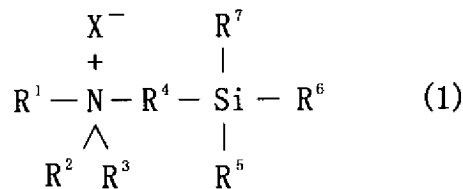


(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を調製する工程、および

該溶液を減圧乾燥する工程を有することを特徴とする、固形化した洗浄剤組成物の製造方法。

[20] (a)一般式(1)

[化5]



(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表され

るケイ素含有化合物の溶液を減圧乾燥する工程、および

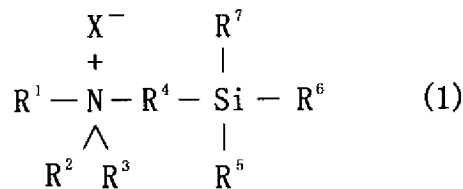
上記工程で得られた減圧乾燥物に(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加する工程を有することを特徴とする、固形化した洗浄剤組成物の製造方法。

[21] 前記減圧乾燥を、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-60^{\circ}\text{C}$ で行うことを特徴とする、請求項19または20に記載の方法。

[22] 必要に応じて前記溶液に更に炭素数10以下の低級アルコールを添加する工程を有することを特徴とする、請求項19～21のいずれか1項に記載の方法。

[23] (a)一般式(1)

[化6]



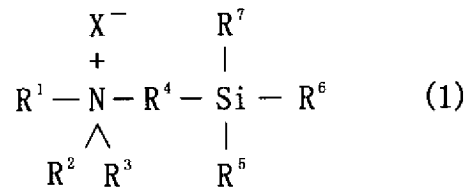
(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキシルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法であって、

前記ケイ素含有化合物に、(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加した溶液を調製する工程、および  
該溶液を減圧乾燥する工程を有することを特徴とする、前記ケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法。

[24] (a)一般式(1)

[化7]





(式中、R1は炭素原子数6以上の炭化水素基を示し、R2およびR3は同一または異なってもよい低級炭化水素基を示し、R4は二価の低級炭化水素基を示し、R5、R6およびR7は同一または異なってもよい低級アルキル基または低級アルコシ基を示し、Xはハロゲンイオンまたは有機カルボキニルオキシイオンを示す)で表されるケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法であって、

前記ケイ素化合物の溶液を減圧乾燥する工程、および

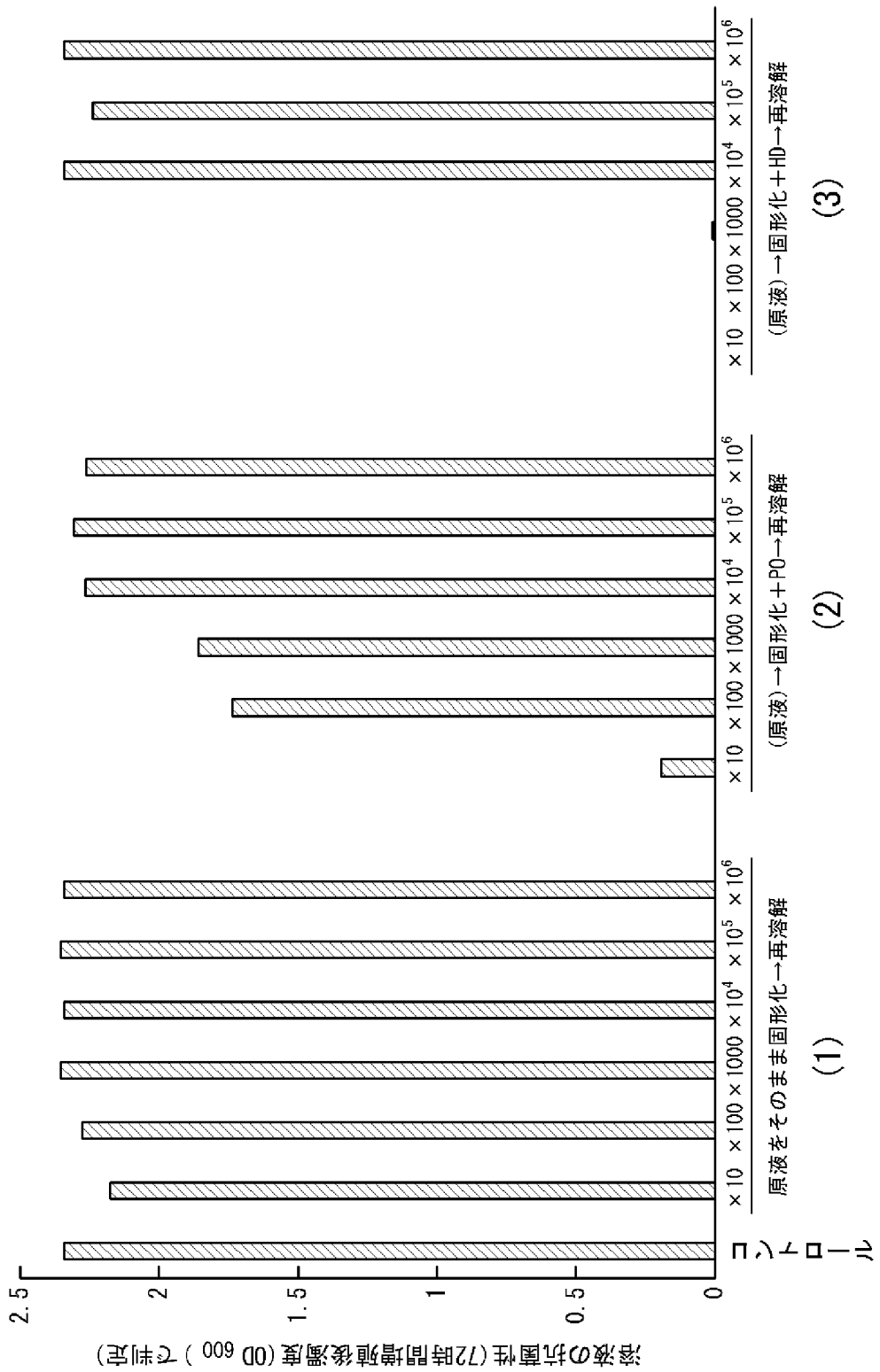
上記工程で得られた減圧乾燥物に(b)陽イオン界面活性剤(ただし、上記ケイ素化合物を除く)(b1)および非イオン界面活性剤(b2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を添加する工程を有することを特徴とする、前記ケイ素含有化合物のゲル化を防止する方法。

[25] 前記減圧乾燥を、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-60^{\circ}\text{C}$ で行うことを特徴とする、請求項23または24に記載の方法。

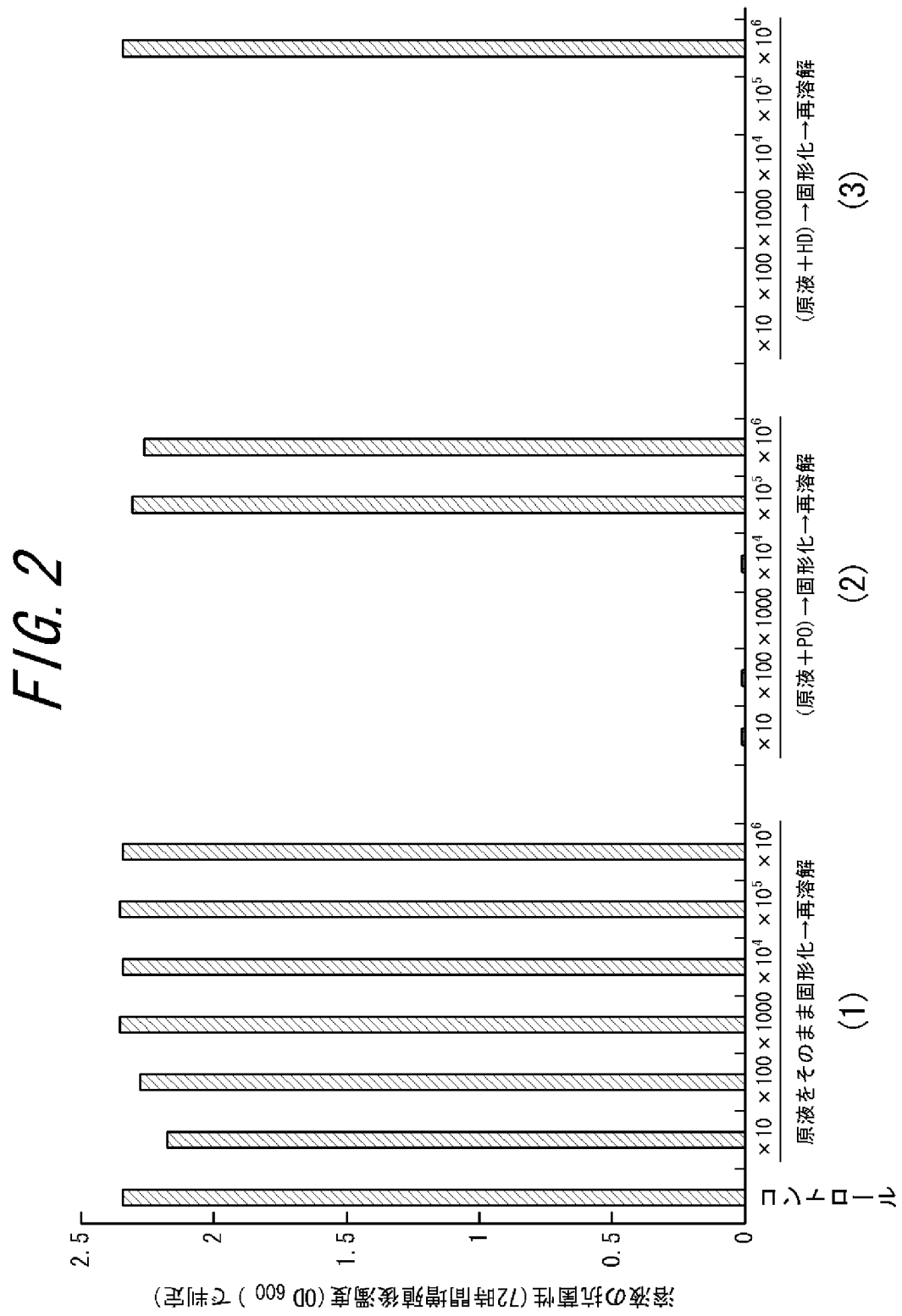
[26] 必要に応じて前記溶液に更に炭素数10以下の低級アルコールを添加する工程を有することを特徴とする、請求項23～25のいずれか1項に記載の方法。

[図1]

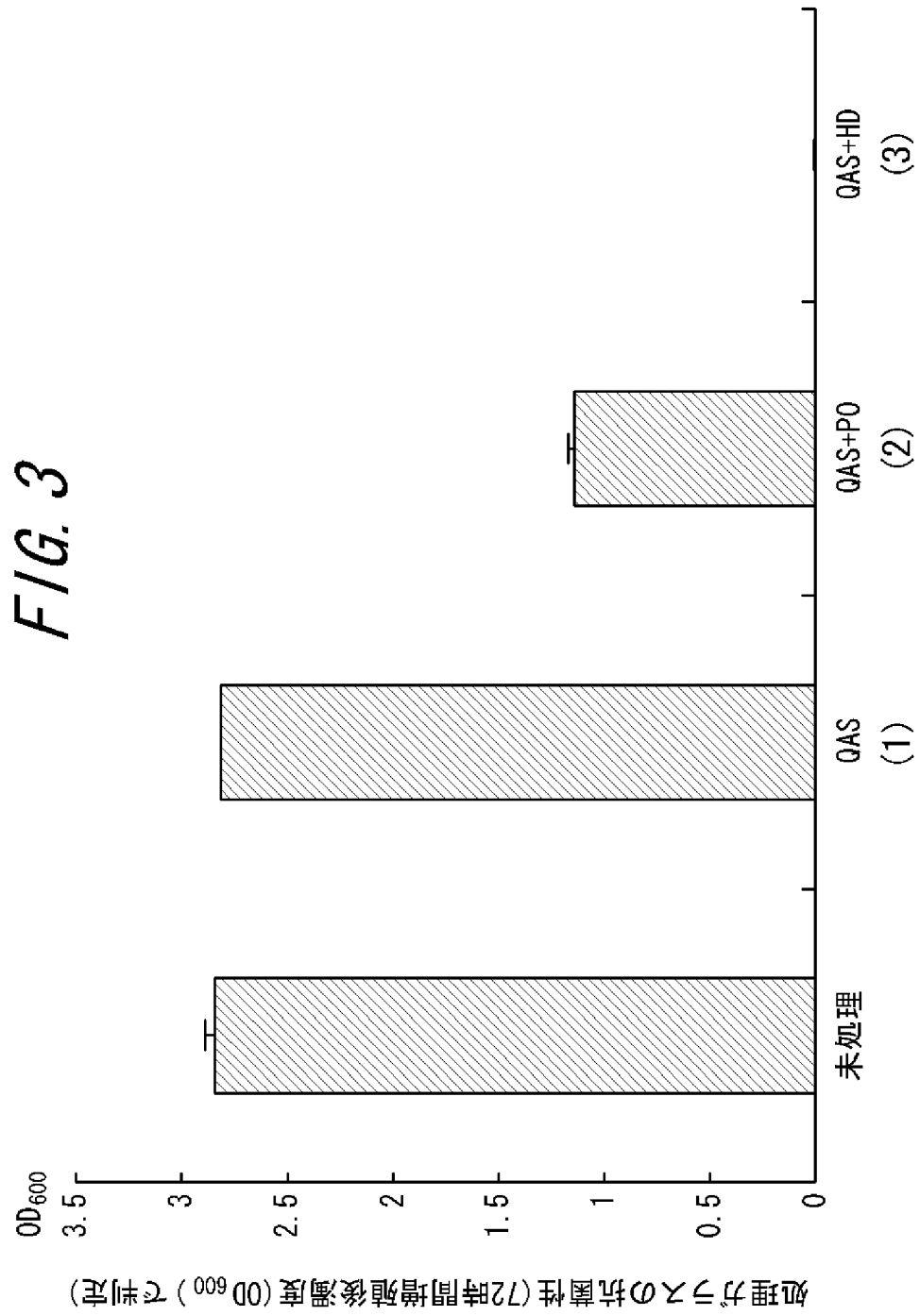
FIG. 1



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062164

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D3/26(2006.01)i, A01N25/30(2006.01)i, A01N55/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/44(2006.01)i, A61K8/58(2006.01)i, A61Q11/02(2006.01)i, C11D1/38(2006.01)i, C11D1/66(2006.01)i,  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D1/00-19/00, A01N25/30, A01N55/00, A01P3/00, A61K8/02, A61K8/44, A61K8/58, A61Q11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-146134 A (Hiroshima University), 14 June, 2007 (14.06.07), Claims; examples (Family: none)	1-26
A	JP 2007-031290 A (Kabushiki Kaisha Hiromaito), 08 February, 2007 (08.02.07), Claims; examples (Family: none)	1-26
A	JP 63-195200 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 12 August, 1988 (12.08.88), Claims; examples (Family: none)	1-26

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 September, 2008 (19.09.08)Date of mailing of the international search report  
30 September, 2008 (30.09.08)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-295002 A (Nippon Starch Chemical Co., Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93), Claims; examples (Family: none)	1-26
A	JP 2007-016201 A (Resource Development L.L.C.), 25 January, 2007 (25.01.07), Claims; examples & US 2007/0227557 A1 & EP 1741773 A1 & WO 2007/008239 A1 & CA 2523276 A	1-26
A	JP 2006-213709 A (Emory University), 17 August, 2006 (17.08.06), Claims; examples & US 6632805 B1 & WO 1997/041729 A1 & AU 2936697 A	1-26
A	JP 2004-209241 A (Hiroshima University), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims; examples (Family: none)	1-26

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/062164

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*C11D1/82(2006.01)i, C11D17/00(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D3/26(2006.01)i, A01N25/30(2006.01)i, A01N55/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/44(2006.01)i, A61K8/58(2006.01)i, A61Q11/02(2006.01)i, C11D1/38(2006.01)i, C11D1/66(2006.01)i, C11D1/82(2006.01)i, C11D17/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D1/00-19/00, A01N25/30, A01N55/00, A01P3/00, A61K8/02, A61K8/44, A61K8/58, A61Q11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2007-146134 A (国立大学法人広島大学) 2007.06.14, 【特許請求の範囲】、実施例等 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2007-031290 A (株式会社ヒロマイト) 2007.02.08, 【特許請求の範囲】、実施例等 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 63-195200 A (大塚化学株式会社) 1988.08.12, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-26

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.2008

国際調査報告の発送日

30.09.2008

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4V	3133
菅原 洋平		
電話番号 03-3581-1101 内線		3483



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-295002 A (日澱化学株式会社) 1993. 11. 09, 【特許請求の範囲】、 実施例等 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2007-016201 A (リソース ディベラップメント エル. エル. シー.) 2007. 01. 25, 【特許請求の範囲】、実施例等 & US 2007/0227557 A1 & EP 1741773 A1 & WO 2007/008239 A1 & CA 2523276 A	1-26
A	JP 2006-213709 A (エモリー・ユニバーシティ) 2006. 08. 17, 【特 許請求の範囲】、実施例等 & US 6632805 B1 & WO 1997/041729 A1 & AU 2936697 A	1-26
A	JP 2004-209241 A (国立大学法人広島大学) 2004. 07. 29, 【特許請 求の範囲】、実施例等 (ファミリーなし)	1-26