



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類<sup>5</sup> B01F 17/00, 17/56</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 90/06174</p> <p>(43) 国際公開日 1990年6月14日(14.06.90)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP89/01230 (22) 国際出願日 1989年12月7日(07. 12. 89)</p> <p>(30) 優先権データ 特願昭63/312650 1988年12月9日(09. 12. 88) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 大日本製薬株式会社 (DAINIPPON PHARMACEUTICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町2丁目6番8号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 下広純之 (SHIMOHIRO, Yoshiyuki)(JP/JP) 〒590-01 大阪府堺市竹城台2丁目13番12号 Osaka, (JP) 小川雅三 (OGAWA, Masazo)(JP/JP) 〒536 大阪府大阪市城東区古市3丁目1番1-1005号 Osaka, (JP) 青木誠司 (AOKI, Seiji)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区音羽草田町3番地の6 Kyoto, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), JP, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: STABILIZATION OF COMPOSITION CONTAINING ANIONIC SURFACTANT</p> <p>(54) 発明の名称 アニオン系界面活性剤含有組成物の安定化</p> <p>(57) Abstract</p> <p>This invention relates to a method for stabilizing a composition containing an anionic surfactant with cationized xanthan gum, a stabilizer for said composition containing cationized xanthan gum as a component, and a composition containing an anionic surfactant stabilized with a stabilizer containing cationized xanthan gum.</p>		

(57) 要約

カチオン化キサントランガムを用いるアニオン系界面活性剤含有組成物の安定化方法，カチオン化キサントランガムを成分の一種とするアニオン系界面活性剤含有組成物用の安定化剤及びカチオン化キサントランガムを含有する安定化されたアニオン系界面活性剤含有組成物に関するものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	MG	マダガスカル
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	ML	マリ
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NL	オランダ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	JP	日本	SD	スーダン
CA	カナダ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク				

## 明 細 書

## アニオン系界面活性剤含有組成物の安定化

技術分野

本発明はアニオン系界面活性剤含有組成物の安定化に関し、さら  
5 に詳しくはカチオン化キサンタンガムを用いるアニオン系界面活性  
剤含有組成物の安定化方法、カチオン化キサンタンガムを成分の一  
種とするアニオン系界面活性剤含有組成物用の安定化剤及びカチオ  
ン化キサンタンガムを含有する安定化されたアニオン系界面活性剤  
含有組成物に関する。

10 背景技術

アニオン系界面活性剤は各種工業分野において、種々の目的で使  
用されている。例えば、繊維工業における洗浄・浸透・染色助剤、  
色材工業における染料・顔料・インク分散剤、農薬工業における水  
和剤・フロアブル製剤用分散剤や展開剤ベース、肥料工業における  
15 固結防止剤、建築土木工業における減水・流動化剤、紙パルプ工業  
における紙加工用分散剤、ゴム・プラスチック工業における乳化重  
合用乳化剤、医薬化粧品工業におけるヘアケア製品原料や歯磨き用  
発泡剤などに使用されている。従来、アニオン系界面活性剤含有組  
成物の増粘・懸濁安定化を目的として、コロイダルシリカ、ベント  
20 ナイト等が使用されてきたが、十分な効果は得られていなかった。

キサンタンガムは、純粋培養された微生物キサントモナス・キャ  
ンペストリス (Xanthomonas Campestris) が醗酵過程で菌体外に蓄  
積する陰イオン性の高分子多糖類である。その構成単糖及び構成比

は、グルコース：マンノース：グルクロン酸＝2：2：1である。キサントガムは、極めてシュードプラスチックな高粘度を示し、増粘性、高い懸濁安定性及び特別な流動学的性質を有するため、各種の分野で用いられている。

5       ところがキサントガムは、アニオン系界面活性剤の存在下では本来の粘度を発現せず、特に15重量%以上のアニオン系界面活性剤を含有する組成物中では塩析するかまたは不溶であり、系中にキサ  
10       ントガム粒子として存在し、アニオン系界面活性剤含有組成物への増粘・懸濁安定性能を発揮することができないので、アニオン系  
15       界面活性剤含有組成物の安定化剤としては用いることができなかった。

      また、種々の変性キサントガムが知られており、米国特許第  
3,244,695号公報、特公昭47-2846号公報及び特開昭62-243601号  
15       公報等にはカチオン化されたキサントガムが開示されている。こ  
15       れらの公報においてカチオン化キサントガムは、懸濁性、凝集性、  
細菌類による分解に対する抵抗性を有するとされているが、一般的  
にはキサントガムと同様の挙動を示すという内容の記載がなされ  
20       ている。従って、カチオン化キサントガムは、アニオン系界面活  
性剤含有組成物の増粘・懸濁安定化を目的としては用いられていな  
20       かった。

#### 発明の開示

      本発明者等は、カチオン化キサントガムが、その粘性等の性質  
      に関してはキサントガムと差異が認められないにもかかわらず、  
      従来キサントガムが用いられ得なかったアニオン系界面活性剤含  
25       有組成物の増粘・懸濁安定化剤としての目的で用いられる場合には、

意外にも優れた効果を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、カチオン化キサンタンガムをアニオン系界面活性剤含有組成物に配合することからなるアニオン系界面活性剤含有組成物の安定化方法を提供する。

本発明の他の観点によれば、カチオン化キサンタンガムを成分の一種とするアニオン系界面活性剤含有組成物用の安定化剤が提供される。

さらに他の観点によれば、カチオン化キサンタンガムおよびアニオン系界面活性剤からなる安定化された組成物が提供される。

本発明で用いられるカチオン化キサンタンガムは、米国特許第 3,244,695 号及び特公昭47-2846 号などに記載されているような方法で製造することができる。即ち、水溶液、水性スラリー及び有機溶媒溶液、有機溶媒スラリーまたは有機溶媒懸濁状態でキサンタンガムとカチオン化剤とを均一に混合することにより、容易に生成する。反応温度は室温でもよいが、加熱により反応速度を速めることができるので、約10℃～約90℃の範囲で任意に選択することができる。また、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物などのアルカリ性触媒を反応促進のために使用することもできる。

カチオン化剤としては、以下のような化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく公知のカチオン化剤が使用できる。例えば、塩化ヘキサメトニウム、塩化デカメトニウム、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラノルマルブチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、2,3-エポキシプロピルトリ

メチルアンモニウムクロライドまたは3-クロロ-2-ヒドロキシ  
プロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどである。特に有用  
な化合物は、2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムク  
ロライド及び3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアン  
5 モニウムクロライドである。

カチオン化キサンタンガムは、アニオン系界面活性剤を含有する  
種々の組成物に適用することができ、これらの組成物に配合する事  
によって組成物の増粘あるいは組成物、とくに乳化、分散、懸濁組  
成物の安定化が可能である。組成物におけるカチオン化キサンタン  
10 ガムの含有量は、0.01~2.0重量%、好ましくは0.05~1.5重量%  
が好適である。

アニオン系界面活性剤としては、以下のようなものが挙げられる  
が、本発明におけるアニオン系界面活性剤含有組成物に含有される  
ものは必ずしもこれらに限定されるものではない。例えば、脂肪酸  
15 塩のようなカルボン酸塩型界面活性剤、ナフタレンスルホン酸ソー  
ダホルマリン縮合物のようなスルホン酸塩型界面活性剤、アルキル  
硫酸塩のような硫酸エステル塩型界面活性剤またはアルキルリン酸  
塩のようなリン酸エステル塩型界面活性剤などである。

本発明におけるアニオン系界面活性剤含有組成物用の安定化剤は  
20 カチオン化キサンタンガムを成分の一種として含有し、カチオン化  
キサンタンガムを単独で安定化剤として使用できるが、さらに、カ  
チオン化キサンタンガムの増粘・懸濁安定性を阻害しないものであ  
れば他の成分を0.01~90重量%含有してもよい。他の成分としては、  
たとえば、乳化や分散用に通常用いられるノニオン系界面活性剤や  
25 公知の増粘・分散安定化剤を単独または併用して用いることができ

る。ノニオン系界面活性剤の代表例としては、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどがあげられる。公知の増粘・分散安定化剤の代表例としては、たとえば、澱粉およびその誘導体、ヒドロキシプロピルセルロース、カチオン化セルロース等のセルロース誘導体、アラビアガム、グアガム等の植物性天然ガム質、カラギーナン等の海草抽出物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の合成水溶性高分子、ベントナイト等の無機系増粘剤などがあげられる。

本発明によれば、カチオン化キサントガムを用いることにより、あらゆるアニオン系界面活性剤含有組成物に増粘・懸濁安定性を付与することが可能となり、特に15重量%以上のアニオン系界面活性剤を含有する組成物中で顕著な効果を得ることができる。従って、例えば色材工業における染料・顔料・インク、医薬化粧品工業におけるヘアケア製品などの15~50重量%の多量のアニオン系界面活性剤を含有する水性組成物に、増粘あるいは安定化を目的として、カチオン化キサントガムを好適に適用することができる。

さらに、本発明で用いられるカチオン化キサントガムのN含量が0.8重量%以上の場合に特に優れた効果が得られる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に製造例、比較例及び実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるべきものではない。なお、%は断りのない限りすべて重量%を示す。N含量測定は2400CHN元素分析計（パーキンエルマー社製）を用いて行った。また、粘度測定はBL型ブルックフィールド粘度計（東京計器製作所製）を用いて25℃、60rpmで行った。原料として用いたキサントガムの1.0

%水溶液の粘度は970cpsであった。

製造例 1 カチオン化キサントランガムの製造

テトラノルマルブチルアンモニウムクロライド 2 g を蒸留水 100 g に溶解した。一方、キサントランガム (ケルザン® , ケルコ社製) 2 g を蒸留水 100 g に溶解した。この溶液に、前述のアンモニウム溶液を攪拌下添加した。室温で1時間の混合処理後、イソプロパノール 400 ml を加えて沈澱を生成させ、沈澱物を乾燥粉碎してカチオン化キサントランガム粉末 2.3 g を得た。N 含量は 0.65% であった。1.0 % 水溶液の粘度は 970cps で、未反応キサントランガムと粘性的に差異は認められなかった。

製造例 2 カチオン化キサントランガムの製造

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 50% 溶液 (カチオマスター® C, 四日市合成株式会社製) 4 g を蒸留水 100 g に添加した。一方、キサントランガム (ケルザン® , ケルコ社製) 2 g を蒸留水 100 g に溶解した。この溶液に、前述のアンモニウム溶液を攪拌下添加した。室温で1時間の混合処理後、イソプロパノール 400 ml を加えて沈澱を生成させ、沈澱物を乾燥粉碎してカチオン化キサントランガム粉末 2.2 g を得た。N 含量は 0.45% であった。1.0 % 水溶液の粘度は 1000cps で、未反応キサントランガムと粘性的に差異は認められなかった。

製造例 3 カチオン化キサントランガムの製造

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 50% 溶液 (カチオマスター® C, 四日市合成株式会社製) 4 g を蒸留水 100 g に添加した。一方、キサントランガム (ケルザン® , ケルコ社製) 2 g を、NaOH 2 g を添加した蒸留水 100 g に溶解



した。この溶液に、前述のアンモニウム溶液を攪拌下添加した。室温で1時間の混合処理後硫酸で中和し、イソプロパノール400 mlを加えて沈澱を生成させ、沈澱物を乾燥粉碎してカチオン化キサントタンガム粉末2.3 gを得た。N含量は0.80%であった。1.0 %水溶液の粘度は1100cps で、未反応キサントタンガムと粘性的に差異は認められなかった。

#### 製造例 4 カチオン化キサントタンガムの製造

温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた三口フラスコに下記の成分を入れた。

10	{	キサントタンガム (ケルザン® , ケルコ社製)	125 g
		イソプロパノール (試薬)	450 ml
		NaOH (蒸留水300 gに15g溶解)	300 ml
		3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル	
		トリメチルアンモニウムクロライド50%溶液	37.5 g
15	{	(カチオマスター® C, 四日市合成株式会社製)	

攪拌下、50~55℃で約4時間反応を行なった。室温まで冷却し硫酸で中和し、吸引濾過後、イソプロパノールで洗浄し乾燥粉碎してカチオン化キサントタンガム粉末147 gを得た。N含量は1.10%であった。1.0 %水溶液の粘度は1030cps で、未反応キサントタンガムと粘性的に差異は認められなかった。

#### 製造例 5 カチオン化キサントタンガムの製造

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド50%溶液 (カチオマスター® C, 四日市合成株式会社製) の代わりに、2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド77%溶液 (カチオマスター® G, 四日市合成株式会社製)

24.5 g を使用する以外は製造例 4 と同様にして、カチオン化キサンタンガム粉末 142 g を得た。N 含量は 1.04% であった。1.0 % 水溶液の粘度は 1050 cps で、未反応キサンタンガムと粘性的に差異は認められなかった。

5 製造例 6 カチオン化キサンタンガムの製造

NaOH を 25 g, 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 50% 溶液 (カチオマスター® C, 四日市合成株式会社製) を 62.5 g 使用する以外は製造例 4 と同様にしてカチオン化キサンタンガム粉末 160 g を得た。N 含量は 1.21% であった。

10 1.0 % 水溶液の粘度は 1030 cps で、未反応キサンタンガムと粘性的に差異は認められなかった。

製造例 7 カチオン化キサンタンガムの製造

NaOH を 12 g, 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 50% 溶液 (カチオマスター® C, 四日市合成株式会社製) を 25.0 g 使用する以外は製造例 4 と同様にして、カチオン化キサンタンガム粉末 136 g を得た。N 含量は 0.87% であった。1.0 % 水溶液の粘度は 1140 cps で、未反応キサンタンガムと粘性的に差異は認められなかった。

製造例 8 カチオン化キサンタンガムの製造

20 NaOH を 10 g, 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 50% 溶液 (カチオマスター® C, 四日市合成株式会社製) を 20.0 g 使用する以外は製造例 4 と同様にして、カチオン化キサンタンガム粉末 131 g を得た。N 含量は 0.75% であった。1.0 % 水溶液の粘度は 1150 cps で、未反応キサンタンガムと粘性的に差異は認められなかった。

25

## 比較例 1

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド50%溶液（カチオマスター® C，四日市合成株式会社製）を使用しない以外は製造例4と同様にして、キサントランガム粉末  
5 129 gを得た。N含量は0.33%であった。1.0%水溶液の粘度は1100cpsであった。

実施例 1 アニオン系界面活性剤への溶解試験

製造例1～8で得たカチオン化キサントランガム及び対照として比較例1で得たキサントランガムと未反応のキサントランガム（ケルザン  
10 ®，ケルコ社製）とを用いて、下記の方法にてアニオン系界面活性剤の水溶液への溶解試験を行なった。

所定濃度に調整したアニオン系界面活性剤含有の蒸留水溶液100g中に、攪拌下製造例1～8で得たカチオン化キサントランガム，比較例1で得たキサントランガムまたは未反応のキサントランガムを1g  
15 （1%濃度に相当）添加し、1時間攪拌後、一夜放置し、得られた溶液の粘度を各々測定して溶解性を調べた。

また、キサントランガム粉末を1g添加したのちテトラノルマルブチルアンモニウムクロライド（以下TNBAという）1gを追加して同様に溶解性を調べた。

20 結果を第1表に示す。アニオン系界面活性剤含有溶液中では、キサントランガムは溶解せず、本来の粘度が得られなかった。しかしカチオン化キサントランガムの場合はキサントランガム本来の粘度が得られ、アニオン系界面活性剤を含有する系においても、増粘効果を得ることができた。

第 1 表

	アニオン系界面活性剤	活性剤濃度	溶解発現粘度
製造例 1	デモール®RN	25%	40 cps
製造例 2	デモール®RN	25%	65 cps
製造例 3	デモール®RN	25%	630 cps
製造例 4	デモール®RN	25%	1030 cps
製造例 5	デモール®RN	25%	1050 cps
製造例 6	デモール®RN	25%	980 cps
製造例 7	デモール®RN	25%	1000 cps
製造例 8	デモール®RN	25%	550 cps
比較例 1	デモール®RN	25%	溶解せず
キサンタンガム	デモール®RN	25%	溶解せず
キサンタンガム+TNBA	デモール®RN	25%	溶解せず
製造例 4	デモール®RN	20%	1030 cps
製造例 5	デモール®RN	20%	1080 cps
製造例 6	デモール®RN	20%	1030 cps
製造例 7	デモール®RN	20%	1100 cps
製造例 8	デモール®RN	20%	780 cps
キサンタンガム	デモール®RN	20%	480 cps
製造例 4	エマール®Oパウダー	20%	370 cps
製造例 5	エマール®Oパウダー	20%	350 cps
キサンタンガム	エマール®Oパウダー	20%	溶解せず

デモール®RN (花王株式会社製) : ナフタレンスルホン酸ホルマリン  
縮合物のソーダ塩

エマール®Oパウダー (花王株式会社製) : ラウリル硫酸ソーダ

(以下余白)

実施例 2 繊維染色用液状染料

製造例 4 で得たカチオン化キサンタンガムを用いて、以下の組成によって液状染料を調製した。

	<u>成分</u>	<u>量 (g)</u>
5	分散染料	30.0
	スミカロン® ネイビーブルー S-2GL 200%	
	(住友化学工業株式会社製)	
	分散剤 デモール® N (花王株式会社製)	15.0
	製造例 4 で得たカチオン化キサンタンガム	0.3
10	水	残量
	計	100

こうして調製した繊維染色用液状染料について、熱安定性試験を行った。

(試験方法)

15 上記組成物を調製し、一夜放置後粘度を測定した。さらに、50℃の恒温器にて1カ月密閉保存した後、再度粘度を測定して粘度変化を調べた。

その結果、一カ月保存後においてもその粘性は調製時と差異がなかった。また、繊維染色後の色相にもほとんど影響は見られなかった。一方、上記の組成でキサンタンガムを用いた繊維染色用液状染料は、分散染料中にアニオン系界面活性剤が半量程度混入しているため、キサンタンガムが溶解せず、調製することができなかった。また、カチオン化キサンタンガム、キサンタンガムのいずれをも用いない場合は、分散染料が沈降し均一な繊維染色用染料が得られな  
25 かった。

実施例 3 シャンプー

製造例 4 で得たカチオン化キサンタンガムを用いて、以下の組成によってシャンプーを調製した。

	<u>成分</u>	<u>量 (g)</u>
5	活性剤 エマール® 10 パウダー (ラウリル硫酸ソーダ, 花王株式会社製)	25.0
	活性剤 エマール® TD (ラウリル硫酸トリエタノールアミン, 花王株式会社製)	5.0
	製造例 4 で得たカチオン化キサンタンガム	0.3
10	色素, 香料	適量
	水	残量
	計	100

こうして調製したシャンプーについて実施例 2 と同様にして熱安定性試験を行った。その結果、一カ月保存後においてもその粘性は  
15 調製時と差異がなかった。一方、上記の組成でキサンタンガムを用いたシャンプーは、アニオン系界面活性剤が15%以上混入しているため、キサンタンガムが溶解せず、調製することができなかった。また、カチオン化キサンタンガム、キサンタンガムのいずれをも用いない場合は、香料が安定化しない上に、粘性がないため実際の使  
20 用には供し難いシャンプーしか得られなかった。

実施例 4 粉末状安定化剤

ベントナイト 30 重量部と製造例 4 で得たカチオン化キサンタンガム 70 重量部とを混合して、粉末状安定化剤を得た。

実施例 5 液状安定化剤

25 10% ポリオキシエチレン 20 モル付加ソルビタンモノオレエート水

溶液10重量部と1%カチオン化セルロース水溶液30重量部と実施例4で得たカチオン化キサントガムの1%水溶液60重量部とを混合して、液状安定化剤を得た。

#### 産業上の利用可能性

- 5 カチオン化キサントガムを用いることにより、あらゆるアニオン系界面活性剤含有組成物が安定化される。

## 請 求 の 範 囲

1. カチオン化キサントタンガムをアニオン系界面活性剤含有組成物に配合することを特徴とするアニオン系界面活性剤含有組成物の安定化方法。
- 5 2. アニオン系界面活性剤含有組成物が、アニオン系界面活性剤を15重量%以上含有してなる請求項1記載の安定化方法。
3. カチオン化キサントタンガムを成分の一種とすることを特徴とするアニオン系界面活性剤含有組成物用の安定化剤。
4. カチオン化キサントタンガムおよびアニオン系界面活性剤を含有10 有することを特徴とする安定化された組成物。
5. アニオン系界面活性剤含有組成物が、アニオン系界面活性剤を15重量%以上含有してなる請求項4記載の安定化された組成物。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/01230

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl <sup>5</sup>	B01F17/00, 17/56			
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	B01F17/00 - 17/56, B01J13/00, C09K3/00, C08B37/00 - 37/18, C08L5/00 - 5/16, A61K7/06, 9/10 - 9/133, A23L1/19			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>				
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
X	JP, A, 58-46968 (Hatsuda Seisakusho Kabushiki Kaisha, Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 18 March 1983 (18. 03. 83), (Family: none)	1 - 5		
X	JP, A, 63-268702 (Merck & Co., Inc.), 7 November 1988 (07. 11. 88), (Family: none)	1 - 5		
X	JP, A, 62-243601 (Merck & Co., Inc.), 24 October 1987 (24. 10. 87), Page 4, lower right part & US, A, 4,696,677 & EP, A2, 241,220	1 - 5		
Y	JP, A, 62-116603 (Merck & Co., Inc.), 28 May 1987 (28. 05. 87), (Family: none)	1 - 5		
A	JP, B1, 47-2846 (General Mills, Inc.), 26 January 1972 (26. 01. 72), (Family: none)	1 - 5		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
February 26, 1990 (26. 02. 90)	March 12, 1990 (12. 03. 90)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	JP, A, 57-58601 (Toho Chemical Industrial Co., Ltd.), 8 April 1982 (08. 04. 82), (Family: none)	1 - 5
A	US, A, 3,244,695 (Kelco Co.), 5 April 1966 (05. 04. 66), (Family: none)	1 - 5
A	US, A, 3,163,602 (Jersey Production Research Co.), 29 December 1964 (29. 12. 64), (Family: none)	1 - 5

V.  OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE <sup>1</sup>

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1.  Claim numbers ..... because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claim numbers ..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claim numbers ..... because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI.  OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING <sup>2</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) <b>Int. Cl<sup>5</sup></b> <b>B 01 F 17 / 00 , 17 / 56</b>		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
<b>IPC</b>	<b>B 01 F 17 / 00 - 17 / 56 , B 01 J 13 / 00 , C 09 K 3 / 00 , C 08 B 37 / 00 - 37 / 18 , C 08 L 5 / 00 - 5 / 16 , A 61 K 7 / 06 , 9 / 10 - 9 / 133 , A 23 L 1 / 19</b>	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
<b>X</b>	<b>JP, A, 58-46968 (株式会社 初田製作所, 三洋化成工業株式会社), 18. 3月. 1983 (18. 03. 83), (ファミリーなし)</b>	<b>1-5</b>
<b>X</b>	<b>JP, A, 63-268702 (メルク エンド カムパニー インコーポレーテッド), 7. 11月. 1988 (07. 11. 88), (ファミリーなし)</b>	<b>1-5</b>
<b>X</b>	<b>JP, A, 62-243601 (メルク エンド カムパニー インコーポレーテッド), 24. 10月. 1987 (24. 10. 87), 第4頁右下段 &amp; US, A, 4,696,677 &amp; EP, A2, 241,220</b>	<b>1-5</b>
<b>Y</b>	<b>JP, A, 62-116603 (メルク エンド カムパニー インコーポレーテッド), 28. 5月. 1987 (28. 05. 87), (ファミリーなし)</b>	<b>1-5</b>
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」 先行文献ではあるが、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</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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                  「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
<b>26. 02. 90</b>	<b>12.03.90</b>	
国際調査機関	権限のある職員	<b>4 G 6 3 4 5</b>
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	<b>松田 悠子</b>

第2ページから続く情報

( III欄の続き )		
A	JP, B1, 47-2846 (ゼネラル・ミルズ・インコーポレーテッド), 26. 1月. 1972 (26. 01. 72), (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 57-58601 (東邦化学工業株式会社), 8. 4月. 1982 (08. 04. 82), (ファミリーなし)	1-5
A	US, A, 3,244,695 (Kelco Co. ), 5. 4月. 1966 (05. 04. 66), (ファミリーなし)	1-5

V.  一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

- 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
- 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
- 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI.  発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

- 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
- 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
- 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
- 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。

追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ*	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	請求の範囲の番号
A	US, A, 3,163,602 ( Jersey Production Research Co. ), 29. 12月. 1964 ( 29. 12. 64 ), (ファミリーなし)	1-5