

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5694659号
(P5694659)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int. Cl.	F I
B 0 1 J 13/00 (2006.01)	B 0 1 J 13/00 A
A 6 1 K 8/04 (2006.01)	A 6 1 K 8/04
A 6 1 K 9/107 (2006.01)	A 6 1 K 9/107
A 6 1 K 8/86 (2006.01)	A 6 1 K 8/86
A 6 1 K 47/34 (2006.01)	A 6 1 K 47/34

請求項の数 29 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-501962 (P2009-501962)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月28日(2007.3.28)
 (65) 公表番号 特表2009-538221 (P2009-538221A)
 (43) 公表日 平成21年11月5日(2009.11.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/002863
 (87) 国際公開番号 W02007/112967
 (87) 国際公開日 平成19年10月11日(2007.10.11)
 審査請求日 平成22年3月16日(2010.3.16)
 (31) 優先権主張番号 M12006A000618
 (32) 優先日 平成18年3月31日(2006.3.31)
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 599068430
 エニ、ソシエタ、ペル、アチオニ
 E N I S . P . A .
 イタリア国ローマ、ピアッツアレ、エ、マ
 ッテイ、1
 (73) 特許権者 508128303
 ベルサリス、ソシエタ、ペル、アチオニ
 V E R S A L I S S . P . A .
 イタリア イー20097 サン ドナー
 ト ミラネーゼ ミラノ ピアッツァ ボ
 ルドリニ 1
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油中水滴及び水中油滴のナノエマルジョンの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分散される相が分散させる相に1～500nmの直径を有する液滴の形態で分散している油中水型又は水中油型ナノエマルジョンの調製方法であって：

1) 1mN/m未満の界面張力を特徴とする均一な水/油ブレンド(1)の調製工程、ここで、ブレンド(1)は30～70質量%の量の水と、異なるHLBを有する、非イオン性、アニオン性、ポリマー性の界面活性剤から選択される少なくとも2種の界面活性剤とを含み、該界面活性剤は5～50質量%の量で存在する；

2) 非イオン性、アニオン性、ポリマー性の界面活性剤から選択される界面活性剤を添加した油又は水からなる分散させる相に該ブレンド(1)を希釈する工程、ここで、該分散させる相及び界面活性剤の量は、油中水型ナノエマルジョンの場合には、ブレンド(1)のHLBよりも少なくとも0.5単位低いHLBを有するナノエマルジョンが得られるような量であり、且つ、水中油型ナノエマルジョンの場合には、ブレンド(1)のHLBよりも少なくとも0.5単位高いHLBを有するナノエマルジョンが得られるような量である、

を含む、前記方法。

【請求項2】

前記工程2)において、前記分散させる相及び界面活性剤の量は、油中水型ナノエマルジョンの場合には、ブレンド(1)のHLBよりも0.8～5単位低いHLBを有するナノエマルジョンが得られるような量であり、且つ、水中油型ナノエマルジョンの場合には

、ブレンド(1)のHLBよりも0.8~5単位高いHLBを有するナノエマルジョンが得られるような量である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記ブレンド(1)が、前記界面活性剤を油相に溶解させ、溶解が完了したら完全に均一になるまで激しい攪拌下で水を加えることによって調製される、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記ブレンド(1)において、前記少なくとも2種の界面活性剤が、8より高いHLB値を有する前記ブレンド(1)を生成する質量比で含まれる、請求項1記載の方法。

【請求項5】

前記ブレンド(1)において、前記少なくとも2種の界面活性剤が、非イオン性界面活性剤から選択され、且つ、前記少なくとも2種の界面活性剤が、10~15のHLBを有するブレンド(1)を生成する質量比で含まれる、請求項4記載の方法。

10

【請求項6】

前記ブレンド(1)において、前記少なくとも2種の界面活性剤が、アニオン性界面活性剤から選択され、且つ前記少なくとも2種の界面活性剤が、20より高いHLBを有するブレンド(1)を生成する質量比で含まれる、請求項4記載の方法。

【請求項7】

前記ブレンド(1)における異なるHLBを有する界面活性剤が、非イオン性及びポリマー性界面活性剤から選択される、請求項1記載の方法。

【請求項8】

20

前記ブレンド(1)における異なるHLBを有する界面活性剤が、非イオン性親油性界面活性剤から選択される第一の界面活性剤(Aタイプ)、非イオン性親水性界面活性剤から選択される第二の界面活性剤(Bタイプ)、ポリマー性界面活性剤から選択される第三の界面活性剤(Cタイプ)からなる群から選択され、界面活性剤(A)+(B)+(C)の組成物が8~16のHLBを有する、請求項1記載の方法。

【請求項9】

界面活性剤(A)+(B)+(C)の組成物が10~15のHLBを有する、請求項8記載の方法。

【請求項10】

前記ブレンド(1)における異なるHLBを有する界面活性剤が、11より低いHLBを有する脂肪酸エステルの群の非イオン性親油性界面活性剤、11より高いHLBを有するアルキルグルコシドの群の非イオン性親水性界面活性剤、及び4~14で変化するHLBを有する非イオン性ポリマー性界面活性剤からなる、請求項1記載の方法。

30

【請求項11】

油中水型ナノエマルジョンが、非イオン性及びポリマー性界面活性剤から選択される親油性界面活性剤を油に溶解し、攪拌下でブレンド(1)をゆっくりと加えることによって調製される、請求項1記載の方法。

【請求項12】

水中油型ナノエマルジョンが、非イオン性及びポリマー性界面活性剤から選択される親水性界面活性剤を水に溶解し、攪拌下でブレンド(1)をゆっくりと加えることによって調製される、請求項1記載の方法。

40

【請求項13】

前記ナノエマルジョンの調製が、5 ~ 60 の温度で行われる、請求項1記載の方法。

【請求項14】

前記ナノエマルジョンが油中水型ナノエマルジョンであり、且つ、分散させる相及び界面活性剤の量が、ブレンド(1)のHLBに対して少なくとも0.5単位低いHLBを有するナノエマルジョンを得るような量で用いられる、請求項1記載の方法。

【請求項15】

前記ブレンド(1)が非イオン性及びポリマー性界面活性剤を含み、及び前記希釈が脂

50

脂肪酸エステル群の非イオン性界面活性剤を含有する油からなる分散させる相で行われ、分散させる相及び界面活性剤の量が前記ブレンド(1)のH L Bに対して0.8~5単位低いH L Bを有するナノエマルジョンを得るような量で用いられる、請求項14記載の方法。

【請求項16】

前記ナノエマルジョンが水中油型ナノエマルジョンであり、且つ、分散させる相及び界面活性剤の量が、ブレンド(1)のH L Bに対して少なくとも0.5単位高いH L Bを有するナノエマルジョンを得るような量で用いられる、請求項1記載の方法。

【請求項17】

前記ブレンド(1)が非イオン性及びポリマー性界面活性剤を含み、及び前記希釈がアルキルグルコシド群の非イオン性界面活性剤を含有する水からなる分散させる相で行われ、分散させる相及び界面活性剤の量が前記ブレンド(1)のH L Bに対して0.8~5単位高いH L Bを有するナノエマルジョンを得るような量で用いられる、請求項16記載の方法。

10

【請求項18】

6~14のH L B値を有し、且つ1~30質量%の水、及び0.1~20質量%の全界面活性剤、残りの100質量%までの油を含む、請求項1記載の方法によって得られた油中水型ナノエマルジョン。

【請求項19】

9~13のH L B値を有し、且つ5~25質量%の水、及び1.5~12質量%の全界面活性剤、残りの100質量%までの油を含む、請求項18記載のナノエマルジョン。

20

【請求項20】

10より高いH L B値を有し、且つ1~30質量%の油、及び0.1~20質量%の全界面活性剤、残りの100質量%までの水を含む、請求項1記載の方法によって得られた水中油型ナノエマルジョン。

【請求項21】

11~16のH L B値を有し、且つ5~25質量%の油、及び1.5~12質量%の全界面活性剤、残りの100質量%までの水を含む、請求項20記載のナノエマルジョン。

【請求項22】

油中水型又は水中油型ナノエマルジョン調製用の油が、いかなる極性又は無極性油からも選択できる、請求項1記載の方法。

30

【請求項23】

前記油が、直鎖又は分枝炭化水素又は複合炭化水素ブレンドからなる群から選択される、請求項22記載の方法。

【請求項24】

前記油が、ドデカン、ディーゼル、ケロシン、ソルトロール、ミネラルスピリットからなる群から選択される、請求項23記載の方法。

【請求項25】

油中水型又は水中油型ナノエマルジョン調製用の水が、脱塩水、塩水、添加剤含有水から選択することができる、請求項1記載の方法。

40

【請求項26】

食品、石油、化粧品、医薬品及び燃料産業における、請求項18~21のいずれか1項に記載のナノエマルジョンの添加剤キャリアーとしての使用。

【請求項27】

石油産業において、前記添加剤が、スケール防止剤、腐食防止剤、ワックス及びアスファルテン防止剤、酸性溶液から選択される、請求項26記載の使用。

【請求項28】

前記添加剤が、互いに異なる非相溶性の添加剤から選択される、請求項26記載の使用。

【請求項29】

50

前記添加剤が、スケール防止剤及びワックス及びアスファルテン防止剤、又はスケール防止剤及び腐食防止剤である、請求項 28 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油中水滴及び水中油滴のナノエマルジョンの調製方法に関する。

さらに詳細には、本発明は、系に存在する界面活性剤の親水性及び親油性の平衡(HLB)を変化させることによって安定なナノエマルジョンを得る低エネルギー方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノエマルジョン技術、すなわち、寸法が500nm未満のエマルジョン技術は、多くの工業領域に渡って影響を与える成長技術である。

しかし、高い調製コスト及びその間の限定された安定性のため、ナノエマルジョンは今日では高付加価値分野、例えば化粧品及び医薬品分野で主に用いられている。

化粧品分野では、例えば、ナノエマルジョンが水溶性の有効成分を皮膚と相溶性の油に運んで該有効成分を組織に直接もたらし、それによって用いられる有効成分の量を減らすために用いられている。医薬分野では対照的に、ナノエマルジョンは、抗菌性又は抗カビ性薬剤を広げ、ナノエマルジョンと細胞膜の融合によって細胞に直接移動されるウイルスに有効であることが判明している。

【0003】

炭疽菌及びAIDSなどのウイルスを根治するためのナノエマルジョンの可能性が研究されており、抗癌剤のキャリアとしても研究中被る。

食品から石油産業まで多くの分野があり、これらの生成物はコストが低下し且つより高い安定性を有するのであれば有用となり得る。

食品産業では、小さな寸法がクリーム及びソースに特別な感覚受容性の特徴を高い安定性と共に与え得る。

最後に、石油産業では、油中水滴ナノエマルジョンは、それらの非溶解性のために石油と共に輸送不可能な生成物を、腐食、損傷などに関連する問題のために大量の水を運び込むことができない領域に運ぶことを可能にした。

【0004】

特に、ナノエマルジョンは、スケール防止剤、腐食防止剤又はワックス及びアスファルテン防止剤のキャリアとしてか、該形成の酸性処理のために用いられ得る。それらは石油パイプラインを洗浄するのにも用いられ得る。

好適に調製したときのそれらの大きな安定性、及び内部の水が完全に遮蔽されている事実は、互いに非相溶性の添加剤を運ぶか、又は該源泉の適切な領域で重合又はゲル化反応を引き起こすという関心を与える。

現在では、高いコストは、それらを得るための高いエネルギー系、例えば高圧ホモジェナイザーを用いる必要性による。

【0005】

いわゆる低エネルギー方法は、経験的によるもので実施するのが容易ではない。特に油中水滴ナノエマルジョンを得るのは、依然として解決するのが容易ではない問題である。

マクロエマルジョンと類似してそれらの調製に標準的な手順は無いものの、多かれ少なかれ経験的な調合基準があり、ナノエマルジョンもそれらの調合のための科学的な基準が無いことに苦しんでいる。

対応するマクロエマルジョンに対するナノエマルジョンを形成するための最も重要な点は、分散される相の液滴の非常に小さい寸法(500nmよりも小さい)による、それらを得るのに必要な高いエネルギーである。

いわゆる低エネルギー手順は、相図の特別な領域により非常に低い界面張力で行うことができ、これらは液体結晶又はマイクロエマルジョンの領域である。

【0006】

10

20

30

40

50

例えば、ナノエマルジョンは相反転による自発的な乳化、例えば従来のPIT(相反転温度)方法[K: Shinoda, H. Saito, J. Colloid Interface Sci. 1 (1949) 311]、特に相図の液体結晶の一部領域で得られることが知られている[Paqui Izquierdo, Jin Feng, Jordi Esquena, Tharward F. Tadros, Joseph C. Dederen, Mari Jose Garcia, Nuria Azemar, Conxita Solans, Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 388-394]。

ある場合には、水中油滴ナノエマルジョンは、水/油比を変化させること(大規模な反転、得られたナノエマルジョンは100~500nmである)又はマイクロエマルジョンの希釈[R. Pons, I. Carrera, J. Caelles, J. Rouch, P. Panizza, Advances in Colloid and Interface Science, 106, (2003) 129-146]による相反転によって得られている[Patrick Fernandez, Valeris Andre, Jens Rieger, Angelika Kuhnle, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 251 (2004) 53-58]。

【0007】

“穏やかな方法”による油中水滴ナノエマルジョンの形成に関する文献を探するのは容易ではない[N. Uson, M.J. Garcia and C. Solans Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, Volume 250, Issues 1-3, December 10, 2004, pages 415-421; M. Porras, C. Solans, C. Gonzales, A. Martinez, A. Guinart and J.M. Gutierrez Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspect, Volume 250, Issues 1-3, 10 December 2004, Pages 415-421; M Porras, C. Solans, C. Gonzales, A. Martinez, A. Guinart and J.M. Gutierrez Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 249, Issues 1-3, November 30, 2004, pages 115-118; 伊国特許出願第03A002101号明細書]。

これらの低エネルギー方法は、用いられる系(界面活性剤、水、油のタイプ)に依存して個別に決定される欠点を有する。

【0008】

伊国特許出願第03A002101号明細書は、例えば、ディーゼル中水滴のナノエマルジョン調製のための三段階の低エネルギー方法であって、第一のエマルジョンを得るための界面活性剤のブレンド調製工程、該第一のエマルジョンの第二の複屈折エマルジョンへの変形工程、該複屈折エマルジョンとディーゼルを混合して所望のナノエマルジョンを得る工程を含む方法を記載している。

この方法で得られるガス中水滴のオイルナノエマルジョンは実際には単分散であり、それらは減少した量の組成の非イオン性界面活性剤(1~5質量%; マイクロエマルジョンよりもかなり少ない)を含み、且つ高い安定性を特徴とする。

【0009】

ここで、先行技術に記載されている方法よりも単純な特徴を有し且つ広い適用範囲を持つ安定性の高い単分散された油中水滴及び水中油滴のナノエマルジョン調製のための低エネルギー方法が見出された。

本発明の方法はまた、希釈後数時間内に得ることができると高い形成速度でナノエマルジョンを調製することを可能にし、一方で伊国特許出願第03A002101号明細書に記載されている方法はそれらの形成に長時間(数日間)必要とする。

本発明の方法は、系に存在する界面活性剤の親水性/親油性の平衡(HLB)を変化させることによって該相を反転させる、水及び油に基づく系の能力に基づく。

【0010】

本発明は、一定のHLB及び1mN/m未満の界面張力によって特徴付けられる均一なブレンド(濃縮前駆体)を、該前駆体と異なるHLBを最終的な分散液に与えることのできる界面活性剤を含有する分散相(油又は水)に希釈することによって生じる。

また、ナノエマルジョンの最終的なHLBの選択は、対応するマイクロエマルジョンのHLBに基づいて行われ得ることも見出された。このマイクロエマルジョンは、特別な手順無く容易に得ることができ、簡単には多量の界面活性剤を用いることによる。

該ナノエマルジョンのHLBは、油中水滴分散液の場合の前駆体よりも低く、水中油滴分散液の場合の前駆体よりも高い。希釈中、瞬間的な相反転がナノエマルジョンの形成と共

10

20

30

40

50

に起こる。

【0011】

上記のように、分散される相が分散させる相において、1~500nmの直径を有する液滴の形態で分布している油中水滴又は水中油滴ナノエマルジョンの調製方法であって：

1) 1mN/m未満の界面張力を特徴とする均一な水/油ブレンド(1)の調製工程、これは30~70質量%の量の水を含み、非イオン性、アニオン性、ポリマー性の界面活性剤から選択される少なくとも2種の界面活性剤は異なるHLBを有し、後者は該ブレンドを均一にするような量で存在する；

2) 油又は水からなる分散させる相において、非イオン性、アニオン性、ポリマー性の界面活性剤から選択される界面活性剤を添加して該ブレンド(1)を希釈する工程、該分散相及び界面活性剤の量は、該ブレンド(1)と異なるHLBを有するナノエマルジョンが得られるような量である、

を含む方法が、本発明の第一の目的を表す。

【0012】

最終的なナノエマルジョンのHLBは、ナノエマルジョンと同じ水/油比によって特徴付けられる対応するマイクロエマルジョンに基づいて、全ての成分の単純な添加により該ブレンドを均一にさせるような全量の界面活性剤で選択される。

特に、油中水滴エマルジョンが得られるとき、分散相及び界面活性剤の量は、該ブレンド(1)よりも高いHLBを有するナノエマルジョンを得るように用いられる。

ナノエマルジョンは、本発明の方法に従って操作することによってのみ得られる。以下に特定される手順(前駆体の調製、試薬添加の順番など)を用いない同一の最終組成を有するブレンドの調製は、透明なナノエマルジョンを製造せず、 μm より大きい寸法を有する液滴によって特徴付けられる不透明且つ乳状のマクロエマルジョンを製造する。

【0013】

均一なブレンドは、有利には5~50質量%の界面活性剤を含んで調製することができ、そこで用いた界面活性剤の質量比は、非イオン性界面活性剤では8より高く、好ましくは10~15のHLB値、及びアニオン性界面活性剤では20以上のHLB値を与える

該ブレンドにおける界面活性剤の濃度は、分散される最終的な水/油の量に関連する。該ブレンドにおける界面活性剤の濃度と、分散される水/油の量の間における質量比は、0.07~3.5、好ましくは0.1~2で変化させることができる。

該ブレンドの調製に用いられる界面活性剤は、非イオン性、アニオン性、ポリマー性界面活性剤から選択され、好ましくは非イオン性且つポリマー性の界面活性剤から選択され得る。

【0014】

ブレンドは、好適には非イオン性親油性界面活性剤から選択される第一の界面活性剤(Aタイプ)、非イオン性親水性界面活性剤から選択される第二の界面活性剤(Bタイプ)、ポリマー性界面活性剤から選択される第三の界面活性剤(Cタイプ)を含んで調製され、界面活性剤(A)+(B)+(C)の組成物は、8~16、好ましくは10~15のHLBを有する。

好ましい調合物は、11より高いHLBを有する脂肪酸エステルの親油性非イオン性界面活性剤及び4~14で変化するHLBを有する非イオン性ポリマー性界面活性剤を含む。

該混合物は透明から半透明の溶液の外観を有し、ナノエマルジョンがその調製後一年以内でも希釈によって調製することができるような高い安定性を特徴とする。該ブレンドは、凍結に付した後でさえその特性を保持する。

該調製は、5~60の温度で行うことができる。

【0015】

実際には、ナノエマルジョンの均一な前駆体ブレンドを調製するために、非イオン性、アニオン性及びポリマー性界面活性剤から選択される界面活性剤の混合物を、油に溶解して所望のHLBを得て、該溶解が完了したら該水溶液を攪拌下で加える。

該水溶液は、脱イオン水又は添加剤含有水でよい。添加終了時に、該ブレンドは均一で透明に見える。この前駆体ブレンドは、油中水滴及び水中油滴ナノエマルジョンを調製す

10

20

30

40

50

るのに用いることができる。

油中水滴ナノエマルジョンを調合するために、該前駆体混合物を室温の攪拌下で、油と非イオン性且つポリマー性の界面活性剤から選択される親油性界面活性剤とからなる溶液にゆっくりと加える。

水中油滴ナノエマルジョンを調合するために、該前駆体混合物を室温の攪拌下で、水溶液と非イオン性且つポリマー性の界面活性剤から選択される親水性界面活性剤とからなる溶液にゆっくりと加える。

【0016】

通常は、該ナノエマルジョン調製は5~60の温度で行われる。

最終的なナノエマルジョンへの完全な変形は、透明/半透明な外観及び分散相の液滴の単一分布によって明らかである。

本発明の方法で得られたナノエマルジョンは、異なる含有量の分散された水又は油で調合することができ、それらは6ヶ月以上に渡って安定で、それらの保存に特別な注意を必要とせず、及び70以下の温度でそれらの特徴を保持する。

通常は、均一なブレンド(又は前駆体)の単独形成により、広い濃度範囲の分散相を有するナノエマルジョンを調製することができる。

【0017】

油中水滴エマルジョンが得られると、該希釈は該均一なブレンド(1)よりも少なくとも0.5単位低いHLBを有するナノエマルジョンを得るような量の分散相及び界面活性剤を用いて行われる。

油相に溶解された界面活性剤が非イオン性親油性界面活性剤、好ましくは脂肪酸エステルの群の非イオン性界面活性剤から選択され、且つ均一ブレンドが非イオン性且つポリマー性の界面活性剤で調製されるとき、該ナノエマルジョンは、0.8~5単位低いHLBを有さなければならない。

水中油滴エマルジョンが得られると、該希釈は、均一なブレンド(1)よりも少なくとも0.5単位高いHLBを有するナノエマルジョンを得るような量の分散相及び界面活性剤で行われる。水相に溶解される界面活性剤が、非イオン性親水性界面活性剤、好ましくはアルキルグルコシドの群の非イオン性界面活性剤から選択され、且つ該均一なブレンドが非イオン性且つポリマー性の界面活性剤で調製されるとき、該ナノエマルジョンは0.8-5単位高いHLBを有するべきである。

【0018】

油中水滴ナノエマルジョンは、本発明の手順で操作することにより6~14のHLB値を有して調製することができ、1~30%の水分含有量、及び0.1~20%の全量の界面活性剤、残りの100%までの油を含む。

油中水滴ナノエマルジョンを好ましくは9~13のHLB値で調製することができ、5~25%の水分含有量、及び1.5~12%の全界面活性剤、残りの100%までの油を含む。

水中油滴ナノエマルジョンも適切に調製することができ、10より高いHLB値を有し、1~30%の油含有量、及び0.1~20%の全界面活性剤、残りの100%までの油を含む。

水中油滴ナノエマルジョンを好ましく調製することができ、11~16のHLB値を有し、5~25%の油含有量及び1.5~12%の全界面活性剤、残りの100%までの油を含む。

【0019】

好ましくは水溶性の任意の極性又は無極性油を、本発明のために用いることができる。

該油は、好ましくは直鎖又は分枝炭化水素、例えば、ドデカン、又はガスオイル、ケロシン、ソルトロール、ミネラルスピリットなどの炭化水素複合混合物などの群から選択される。

本発明のナノエマルジョンの調製に用いることのできる水に関連している限り、これはいかなる由来のものでもよい。

石油産業における用途の場合は、明らかな経済的理由のために、水は本発明のナノエマルジョンの調製場所近くから入手可能であることが好ましい。

異なるタイプの水、例えば脱塩水、塩水、添加剤を含む水を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0020】

原理上、いかなる添加剤も該ナノエマルジョンに含ませることができ、それらはそれらが添加剤キャリアとして用いられている食品、石油、化粧品、医薬品及び燃料産業で用いることができる。

特に本発明のナノエマルジョンは、油で運ぶことができない(可溶性でないため)添加剤の鉱泉への注入のためか、又は腐食、損傷などに関する問題のために大量の水によって到達することのできない領域における酸性溶液の注入のために石油産業に好適に用いることができる。

【0021】

本発明のナノエマルジョンは調合されると、互いに非相溶性の2種の異なる添加剤、例えば水相(分散相)のスケール防止剤及び有機相のワックス/アスファルテン防止剤(該2種の添加剤は異なる溶媒に可溶なために非相溶性である)、又は水相のスケール防止剤及び有機相の腐食防止剤(該2種の添加剤は化学的に非相溶性である)を同時に運ぶこともできる。最終的に、それらは石油パイプラインの洗浄に用いることができる。

上流で用いられるとき、該ナノエマルジョンは該形成を損傷させること、及び好適な条件下で該添加剤を含有する分散相を放出することがあってはならない。

該ナノエマルジョンはまた、分散相として水溶液を用いて調合することもできる。これらの水溶液は、塩の溶液、例えば、アルカリ金属(ナトリウム、カリウム)、アルカリ土類金属(カルシウム)又は遷移金属(銀、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉄)の塩化物、臭化物、硫酸塩、リン酸塩などからなり得る。

【0022】

該水溶液はまた、水溶性添加剤溶液、例えば、尿素、酸化水、スケール防止剤など(例えば、ホスホノカルボン酸、アミノホスホン酸、有機硫酸塩など)からなることもできる。

該水溶液は、0.1~50質量%、好ましくは5~20質量%の添加剤を含有し得る。

特に、スケール防止剤が用いられると、これらは通常は5~15%の濃度で存在する。

水と添加剤を含有するナノエマルジョンは、通常は親油性界面活性剤を含有する油性分散相に所望の添加剤溶液を予め含有している前駆体を希釈することによって調製される。

以下の実施例は、本発明のさらなる理解のために提供される。

【0023】

実施例

以下の実施例では、増加した量の分散された水による油中水滴ナノエマルジョンを調製するための手順が記載される。

実施例1

前駆体の調合

油中水滴ナノエマルジョンの調合に好適な前駆体は、オイルがドデカンであり且つ分散相が脱イオン水であり、以下の手順に従って調合することができる。

0.177gのAtlox 4914 (Uniqema)、1.563gのSpan 80 (Fluka)及び3.588gのGlucopone 600 CS UP (Fluka、50%水溶液)を一つの容器に秤量し、8.233gのドデカンに溶解した。溶解が完了したら、6.439gの脱イオン水を電磁攪拌機による激しい攪拌下で加えた。該前駆体は10.8のHLB値を特徴とし、無期限に安定である。

【0024】

実施例2

分散相として6.8%の水を有するナノエマルジョンの調合。

0.073gのSpan 80を8.275gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例1で調製した1.652gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明~半透明な外観を有した。9.6のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 3.65質量%

ドデカン = 89.55質量%

10

20

30

40

50

水 = 6.8質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約30～40nmの分散相の液滴、0.1未満の多分散性指標を有し、一年以上に渡って安定であった。

【0025】

実施例3

分散相として10%の水を有するナノエマルジョンの調合

0.096gのSpan 80を7.475gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例1で調製した2.429gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。9.7のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 5.25質量%

ドデカン = 84.75質量%

水 = 10質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約30～50nmの分散相の液滴、0.15未満の多分散性指標を有し、一年以上に渡って安定であった。

【0026】

実施例4

分散相として20%の水を有するナノエマルジョンの調合

0.131gのSpan 80を5.010gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例1で調製した4.858gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。10のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 9.9質量%

ドデカン = 70.1質量%

水 = 20質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約40～60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月以上に渡って安定であった。

【0027】

以下の一連の実施例では、添加剤溶液を分散相として含有する油中水滴ナノエマルジョンを、異なる濃度の添加剤及び分散相で調製するための手順が記載される。

【0028】

実施例5

可溶性添加剤の5質量%溶液を含有する前駆体の調製

油がドデカンであり、分散相が5質量%のスケール防止剤を含有する水溶液である油中水滴なエマルジョンの調合に好適な前駆体を、以下の手順に従って調合することができる。

0.151gのAtlox 4914 (Unigema)、1.191gのSpan 80 (Fluka)及び3.342gのGlucopone 600 CS UP (Fluka, 50%水溶液)を一つの容器で秤量し、8.153gのドデカンに溶解した。溶解が完了したら、6.823gの5質量%水溶液であるスケール防止剤(例えばホスフィノ-ポリカルボン酸又はホスホノ-カルボン酸ナトリウム)を電磁攪拌機の激しい攪拌下に加えた。得られたブレンドは11.35のHLB値によって特徴付けられ、永久に安定である。

【0029】

実施例6

可溶性添加剤の10質量%溶液を含有する前駆体の調製

油がドデカンであり、分散相が10質量%のスケール防止剤を含有する水溶液である油中水滴なエマルジョンの調合に好適な前駆体を、以下の手順に従って調合することができる。

0.151gのAtlox 4914 (Unigema)、1.023gのSpan 80 (Fluka)及び3.676gのGlucopone 600 CS UP (Fluka, 50%水溶液)を一つの容器で秤量し、7.828gのドデカンに溶解した。溶解が完了したら、6.656gの10質量%水溶液であるスケール防止剤(例えばホスフィノ-ポリカ

10

20

30

40

50

ルボン酸又はホスホノ-カルボン酸ナトリウム)を電磁攪拌機の激しい攪拌下で加えた。得られたブレンドは12のHLB値によって特徴付けられ、永久に安定である。

【0030】

実施例7

可溶性添加剤の15質量%溶液を含有する前駆体の調製

油がドデカンであり、分散相が15質量%のスケール防止剤を含有する水溶液である油中水滴のエマルジョンの調合に好適な前駆体を、以下の手順に従って調合することができる。

0.151gのAtlox 4914 (Unigema)、0.869gのSpan 80 (Fluka)及び3.985gのGlucopone 600 CS UP (Fluka, 50%水溶液)を一つの容器で秤量し、7.519gのドデカンに溶解した。溶解が完了したら、6.501gの15質量%水溶液であるスケール防止剤(例えばホスフィノ-ポリカルボン酸又はホスホノ-カルボン酸ナトリウム)を電磁攪拌機の激しい攪拌下で加えた。得られたブレンドは12.60のHLB値によって特徴付けられ、永久に安定である。

【0031】

実施例8

スケール防止剤の水相における添加によるナノエマルジョンの調合

0.081gのSpan 80を3.094gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例5で調製した2.826gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。10.30のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 8.57質量%

ドデカン = 71.09質量%

水 = 19.53質量%

添加剤 = 0.83質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約40～60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月以上に渡って安定であった。

【0032】

実施例9

スケール防止剤の水相における添加によるナノエマルジョンの調合

0.074gのSpan 80を8.3gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例6で調製した1.6gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。10.35のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 3.25質量%

ドデカン = 89.7質量%

水 = 6.5質量%

添加剤 = 0.55質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約40～60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月以上に渡って安定であった。

【0033】

実施例10

スケール防止剤の水相における添加によるナノエマルジョンの調合

0.101gのSpan 80を7.5gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例6で調製した2.4gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。10.45のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 4.75質量%

ドデカン = 84.71質量%

水 = 9.72質量%

添加剤 = 0.83質量%

10

20

30

40

50

そのように調合したナノエマルジョンは、約40～60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月以上に渡って安定であった。

【0034】

実施例11

スケール防止剤の水相における添加によるナノエマルジョンの調合

0.134gのSpan 80を6.3gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例6で調製した3.5gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。10.6のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 6.84質量%

ドデカン = 77.68質量%

水 = 14.27質量%

添加剤 = 1.21質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約40～60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月以上に渡って安定であった。

【0035】

実施例12

スケール防止剤の水相における添加によるナノエマルジョンの調合

0.157gのSpan 80を5.134gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例6で調製した4.709gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。10.7のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 8.91質量%

ドデカン = 70.41質量%

水 = 19.07質量%

添加剤 = 1.62質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約40～60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月以上に渡って安定であった。

【0036】

実施例13

スケール防止剤の水相における添加によるナノエマルジョンの調合

0.070gのSpan 80を3.105gのドデカンに溶解し、10gのナノエマルジョンを得た。実施例7で調製した2.826gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でこの溶液にゆっくりと加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。11.54のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 8.62質量%

ドデカン = 70.35質量%

水 = 18.61質量%

添加剤 = 2.41質量%

そのように調合したナノエマルジョンは、約40～60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月以上に渡って安定であった。

【0037】

以下の一連の実施例では、連続相として異なるタイプの油による油中水滴ナノエマルジョンを調製するための手順が記載される。

【0038】

実施例14

スケール防止剤の水相に、連続相としてガスオイル、又はソルトロール又は軽油を添加するナノエマルジョンの調合

ナノエマルジョンは、上記炭化水素の1種を適宜用いて以下の手順を採用することによって得ることができる。

10

20

30

40

50

0.085gのSpan 80を3.090gのディーゼル又はソルトロール又は軽油に溶解し、6gのナノエマルジョンを得た。実施例6に記載された同一の手順であるがガスオイル又はソルトロール又は軽油を有機相として用いて調製した2.826gの前駆体を、この溶液にゆっくりと攪拌下(電磁攪拌機)で加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。10.8のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 8.7質量%

炭化水素 = 70.6質量%

水 = 19.1質量%

スケール防止剤 = 1.6質量%

そのように調合されたナノエマルジョンは、約40-60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月に渡って安定であった。

【0039】

実施例15

スケール防止剤の水相に、連続相としてケロセンを添加するナノエマルジョンの調合

ナノエマルジョンは、上記炭化水素の1種を適宜用いて以下の手順を採用することによって得ることができる。

0.068gのSpan 80を3.106gのケロセンに溶解し、6gのナノエマルジョンを得た。実施例6に記載された同一の手順であるがガスオイル又はソルトロール又は軽油を有機相として用いて調製した2.826gの前駆体を、この溶液にゆっくりと攪拌下(電磁攪拌機)で加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観を有した。11.0のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した:

全界面活性剤 = 8.5質量%

炭化水素 = 70.8質量%

水 = 19.1質量%

スケール防止剤 = 1.6質量%

そのように調合されたナノエマルジョンは、約40-60nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月に渡って安定であった。

【0040】

以下の一連の実施例では、連続相及び分散相の両方に添加剤を添加する油中水滴ナノエマルジョンを調製するための手順が記載される。

【0041】

実施例16

水相におけるスケール防止剤及び有機相におけるワックス/アスファルテン防止剤の添加による前駆体の調製

油がワックス/アスファルテン防止剤(Ondeo NalcoのFX 1972)の10質量%ドデカン溶液であり、且つ分散相が10質量%のスケール防止剤を含有する水溶液である油中水滴ナノエマルジョンの調合に好適な前駆体を、以下の手順に従って調合することができる。

0.151gのAtlox 4914 (Uniqema)、0.946gのSpan 80 (Fluka)及び3.831gのGlucopone 600 CS UP (Fluka 50%水溶液)を一つの容器で秤量し、7.836gのワックス/アスファルテン防止剤のドデカン溶液に溶解した。溶解が完了したら、6.579gのスケール防止剤(例えばポリカルボキシルホスフィン酸又はホスホノカルボン酸ナトリウム)の10質量%水溶液を、電磁攪拌機上の激しい攪拌下で加えた。12.30のHLBを特徴として得られたブレンドは、無期限に安定であった。

【0042】

実施例17

水相におけるスケール防止剤及び有機相におけるワックス/アスファルテン防止剤の添加による前駆体の調製

0.097gのSpan 80を2.549gのワックス/アスファルテン防止剤の10質量%ドデカン溶液に溶解し、5gのナノエマルジョンを得た。実施例16で調製した2.355gの前駆体を、この溶液にゆっくりと攪拌下(電磁攪拌機)で加えた。得られたエマルジョンは透明～半透明な外観

10

20

30

40

50

を有した。10.75のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した：

全界面活性剤 = 9.4質量%

ドデカン = 62.6質量%

水 = 19.5質量%

スケール防止剤 = 1.6質量%

水相における添加剤(スケール防止剤) = 1.6質量%

有機相における添加剤(ワックス防止剤) = 6.9質量%

そのように調合されたナノエマルジョンは、約30-40nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月に渡って安定であった。

【0043】

10

実施例18

水相におけるスケール防止剤及び有機相における腐食防止剤の添加によるナノエマルジョンの調合

0.157gのSpan 80を1300ppmの腐食防止剤(LambertiのInicor R200)を含有するドデカン溶液5.134gに溶解させ、10gのナノエマルジョンを得た。実施例6に記載のような添加剤を含有しないドデカンを有機相として、及び10%のスケール防止剤溶液を水相として用いて調製した4.709gの前駆体を、攪拌下(電磁攪拌機)でゆっくりとこの溶液に加えた。得られたエマルジョンは透明-半透明の外観を有した。10.70のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した：

全界面活性剤 = 8.9質量%

20

ドデカン = 70.4質量%

水 = 19.1質量%

水相における添加剤(スケール防止剤) = 1.6質量%

有機相における添加剤(腐食防止剤) = 700 ppm

そのように調合されたナノエマルジョンは、約30-40nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月に渡って安定であった。

【0044】

以下の一連の実施例は、水中油滴エマルジョンを調製するための手順を記載している。

【0045】

実施例19

30

水中油滴ナノエマルジョンのための前駆体の調合

油がドデカンであり且つ分散相が脱イオン水である水中油滴なエマルジョンの調合に好適な前駆体を、以下の手順に従って調合することができる。

0.177gのAtlox 4913 (Uniqema)、1.284gのSpan 80 (Fluka)及び4.147gのGlucopone 600 CS UP (Fluka, 50%水溶液)を一つの容器で秤量し、8.233gのドデカンに溶解した。溶解が完了したら、6.160gの脱イオン水を電磁攪拌機による激しい攪拌下に加えた。該前駆体は12のHLB値を特徴とし、無制限に安定であった。

【0046】

実施例20

6.8%のドデカンを分散相として用いる水中油滴ナノエマルジョンの調合

40

0.174gのSpan 80を4.8gの水に溶解した。実施例19で調製した1.0gの前駆体を攪拌下(電磁攪拌機)でゆっくりとこの溶液に加えた。得られたエマルジョンは透明-半透明の外観を有した。13.5のHLB値を特徴とし、以下の組成を有した：

全界面活性剤 = 4.4質量%

ドデカン = 6.8質量%

水 = 88.8質量%

そのように調合されたナノエマルジョンは、約30-40nmの分散相の液滴、0.2未満の多分散性指標を有し、6ヶ月に渡って安定であった。

【0047】

特許請求の範囲及び明細書に記載されている手順に従わないとナノエマルジョンを得る

50

ことができないことを説明する一部の比較例が、以下に提供される。

【 0 0 4 8 】

実施例21(比較例)

明細書に記載された手順に従わない実施例4(20%水相)に相当するナノエマルジョンの成分の混合

0.043gのAtlox 4914 (Uniqema)、0.51gのSpan 80 (Fluka)及び0.88gのGlucopone 600 CS UP (Fluka, 50%水溶液)を7gのドデカンに溶解し、1.57gの水を加えた。実施例4のナノエマルジョンと同じ組成及び同じHLB = 10を有する懸濁液が得られるが、外観は不透明且つ乳状で、分散相は1 µm以上の直径の液滴を有する。

懸濁液の組成:

全界面活性剤 = 9.9%

ドデカン = 70.1%

水 = 20%

【 0 0 4 9 】

実施例22(比較例)

非最適な最終HLBを有するナノエマルジョンの調製

10.8のHLBを有する前駆体ブレンドを実施例1のように調製した。しかし、実施例4のように、20%の分散相を含有する油中水滴ナノエマルジョンを調合し、HLB = 10の代わりに9.6のHLBを特徴とした。0.214gのSpan 80 (Fluka)を4.928gのドデカンに溶解した。実施例1で調製した4,858gの前駆体ブレンドを、攪拌しながら得られた溶液にゆっくり加えた。懸濁液が得られ、9.6のHLBを特徴とするが不透明で乳状の外観を有し、500nmより大きい分散相の液滴の寸法を有した。

懸濁液組成:

全界面活性剤 = 10.7%

ドデカン = 69.3%

水 = 20%

【 0 0 5 0 】

実施例23(比較例)

不均一な前駆体ブレンドの希釈によるナノエマルジョンの調製

0.177gのAtlox 4914 (Uniqema)、1.744gのSpan 80 (Fluka)及び3.226gのGlucopone 600 CS UP (Fluka, 50%水溶液)を一つの容器で秤量し、8.233gのドデカンに溶解して前駆体ブレンドを調製した。溶解が完了したら、6.620gの脱イオン水を電磁攪拌機による激しい攪拌下に加えた。該前駆体は10.2のHLB値を特徴とし、2相に分離した。0.033gのSpan 80 (Fluka)を5.100gのドデカンに溶解した。この実施例に記載されたように調製した4.900gの前駆体混合物を、攪拌下で得られた溶液にゆっくり加えた。

10のHLBを特徴とするが不透明で乳状の外観を有する懸濁液が得られ、2相に沈殿する傾向があった。

懸濁液組成:

全界面活性剤 = 9%

ドデカン = 71%

水 = 20%

【 0 0 5 1 】

実施例24

該ナノエマルジョンの調合に好適なHLBを定義するためのマイクロエマルジョンの調製例

9.6のHLBを有し、7%の水相を含有する均一なマイクロエマルジョンを得るために、少なくとも7%の界面活性剤の濃度が必要である。特に、0.763gのSpan 80(Fluka)、1.134gのGlucopone CS UP (Fluka 50%水溶液)及び0.070gのAtlox 4914 (Uniqema)を17.2gのドデカンに溶解し、及び0.81gの水を攪拌下で均一な生成物が得られるまで加えた。それによって、透明なマイクロエマルジョンが得られ、これは以下の組成で9.6のHLBを有する:

全界面活性剤 = 7%

10

20

30

40

50

水 = 7%

ドデカン = 86%

【 0 0 5 2 】

ナノエマルジョン適用上流:

実施例25

温度に対する挙動:

実施例6に記載の手順に従って調製され、70.4%のドデカン、19.1%の水、8.9%の界面活性剤及び1.6%のホスホノコハク酸群のスケール防止剤に等しい質量組成を有するナノエマルジョンを、30barsの圧力のオートクレーブに充填し、60、80、100の温度で8時間保持した。

10

該ナノエマルジョンは80以下の温度で不変であり、水相のわずかな分離を示し始める。100の温度では水相は完全に分離し、水相と同一の密度に従って水溶性添加剤の放出を可能にした。

【 0 0 5 3 】

実施例26

多孔性媒体におけるフラッシングの手法:

20cmの高さ及び1.9cmの直径を有するカラムに、230メッシュより大きい粒子サイズを有する石英を充填し、ドデカンにより90の温度でフラッシュした。ドデカンに対する最初の浸透度は55mDであり、28.9cm³に等しい細孔容積(PV)を有した。

20

実施例6に記載した手順に従って調製され、70.4%のドデカン、19.1%の水、8.9%の界面活性剤及び1.6%のホスホノコハク酸群のスケール防止剤に等しい質量組成を有する180ml(6.2PVに等しい)のナノエマルジョンが、該石英カラムにおいて120mg/時間の流速及び90の温度でフラッシュされ、2.8barsの過度の圧力を保持した。これらの条件下で、該ナノエマルジョンはスケール防止剤を含有する水相を分離し、それを放出して石英に堆積させた。

【 0 0 5 4 】

終了後、該カラムを該ナノエマルジョンの完全な分離までドデカンで再びフラッシュし、ドデカンに対する浸透性を再び測定した。

ナノエマルジョンのフラッシング中、圧力差(Δp)は、ドデカンに対してエマルジョンの粘土が高いために1.9~3.1でわずかに増加するが、ドデカンに対する最終的な浸透性は、その最初の値に対して変化せず、該ナノエマルジョンが濾過可能で損傷を受けていないことが確認された。

30

試験終了後、カラムに含有される石英を放出し、分析して該防止剤の吸着を評価すると、0.6mg/gの石英(全体に対して4%)に等しく、この群のスケール防止剤に典型的であることが判明した(REF: M. Andrei, A. Malandrino, *Petrol. Sci Technol.*, 2003, 21(7-8)1295-1315)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 6 1 K	8/37 (2006.01)	A 6 1 K	8/37
A 6 1 K	47/14 (2006.01)	A 6 1 K	47/14
A 6 1 K	8/73 (2006.01)	A 6 1 K	8/73
A 6 1 K	47/36 (2006.01)	A 6 1 K	47/36
A 6 1 K	8/31 (2006.01)	A 6 1 K	8/31
A 6 1 K	47/06 (2006.01)	A 6 1 K	47/06
B 0 1 F	3/08 (2006.01)	B 0 1 F	3/08
C 1 1 D	1/68 (2006.01)	C 1 1 D	1/68
C 1 1 D	3/37 (2006.01)	C 1 1 D	3/37
C 1 1 D	3/18 (2006.01)	C 1 1 D	3/18
C 1 1 D	17/08 (2006.01)	C 1 1 D	17/08
C 1 1 D	1/74 (2006.01)	C 1 1 D	1/74
A 2 3 D	7/00 (2006.01)	A 2 3 D	7/00

A

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 デル ガウディオ ルチラ

イタリア イ - 2 0 0 9 7 サン ドナート ミラネーゼ ヴィア トリエステ 16 / チ

(72)発明者 ロックハート トーマス ポール

イタリア イ - 2 6 9 0 0 ロディ コルソ マツィーニ 45

(72)発明者 ベローニ アレッサンドラ

イタリア イ - 2 0 0 7 0 チェロ アル ランプロ ヴィア エッフェ トゥラティ 3 / ビ

(72)発明者 ボルトロ ロッセラ

イタリア イ - 2 8 1 0 0 ノヴァラ ヴィア ゴリツィア 29

(72)発明者 タシナリ ロベルト

イタリア イ - 2 8 1 0 0 ノヴァラ ヴィア パレッタ 8

審査官 近野 光知

(56)参考文献 国際公開第98 / 18884 (WO, A2)

特開2002 - 68935 (JP, A)

特表平06 - 509796 (JP, A)

特開2002 - 235093 (JP, A)

特開2000 - 189785 (JP, A)

特表平08 - 505367 (JP, A)

特開平02 - 121929 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 13 / 00

A 6 1 K 8 / 00 ~ 9 / 72

A 6 1 K 47 / 00 ~ 47 / 48

