

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-502880

(P2007-502880A)

(43) 公表日 平成19年2月15日(2007.2.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 57/00 (2006.01)	C09B 57/00 C S P W	4 H O 5 6
C07D 251/70 (2006.01)	C07D 251/70 F	4 H O 5 7
D06P 1/00 (2006.01)	D06P 1/00 F	4 L O 3 3
D06L 3/00 (2006.01)	D06L 3/00	4 L O 5 5
D06M 13/477 (2006.01)	D06M 13/477	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-523628 (P2006-523628)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成16年8月11日 (2004.8.11)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成18年4月21日 (2006.4.21)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/051767		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02005/019189	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開日	平成17年3月3日 (2005.3.3)		弁理士 津国 肇
(31) 優先権主張番号	03102616.4	(74) 代理人	100075225
(32) 優先日	平成15年8月21日 (2003.8.21)		弁理士 篠田 文雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的増白剤

(57) 【要約】

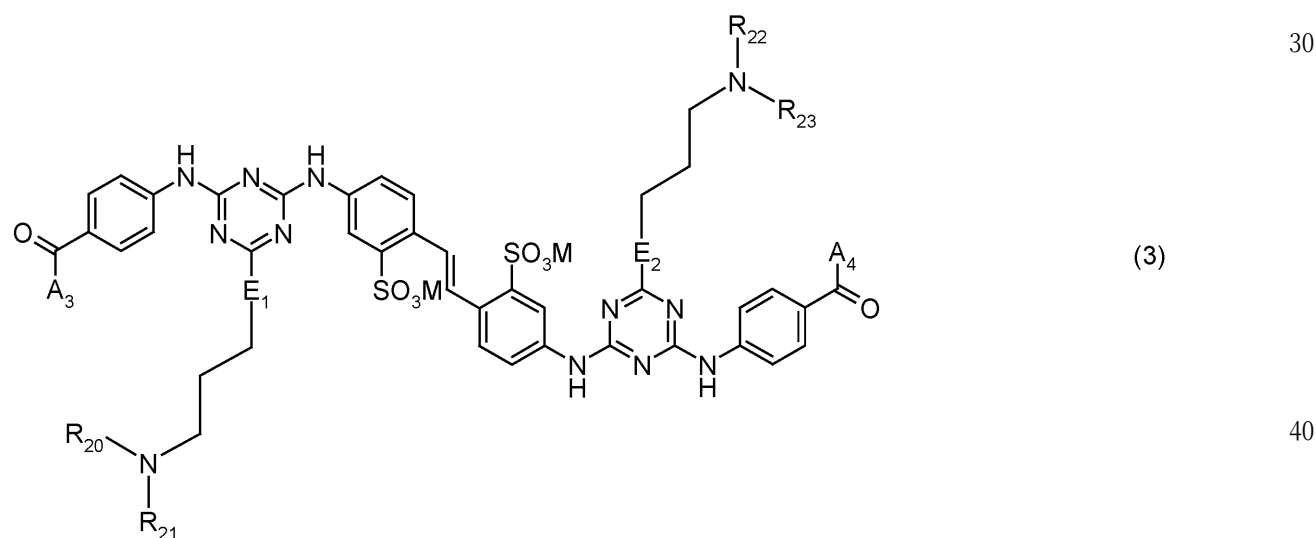
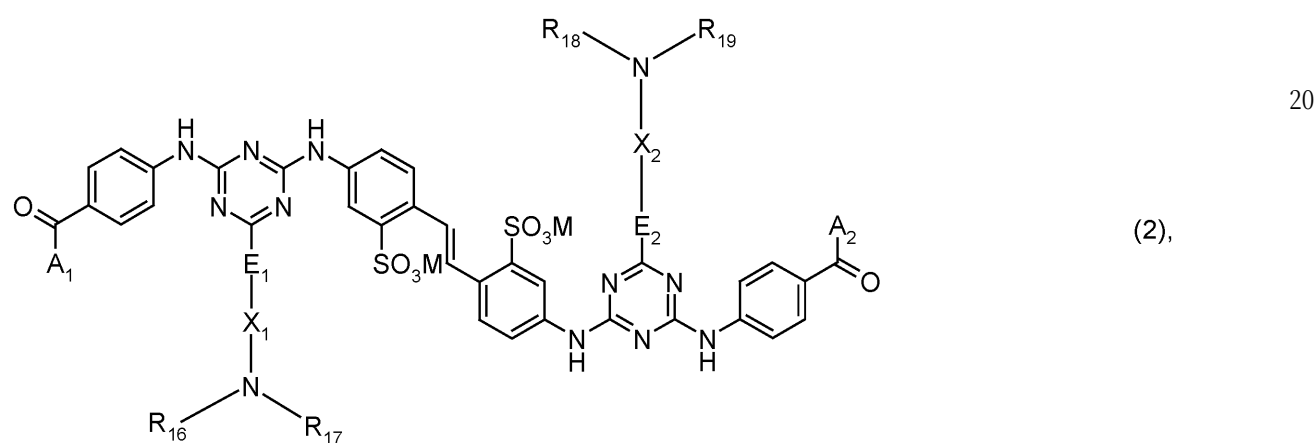
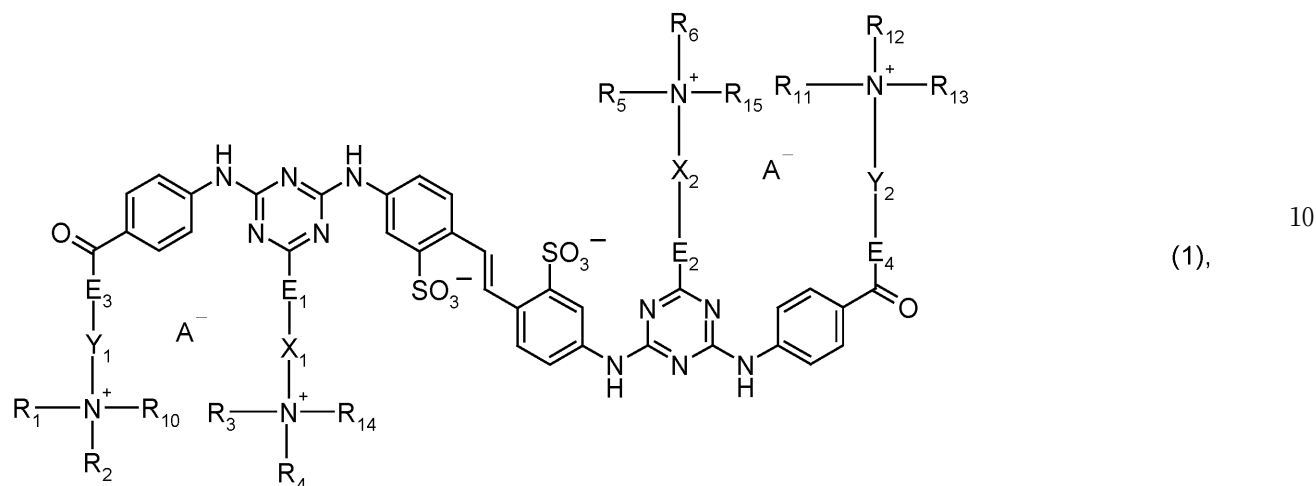
本発明は、繊維材料のためのUV吸収剤及び蛍光増白剤として適切であり、また処理された繊維材料に増大をもたらす、新規なビス（トリアジニルアミノ）スチルベンに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)、(2) または (3)

【化 1】



(式中、

Mは、水素、アルカリ金属イオン、またはアンモニウムイオンであり、

A₁ は、-OR₁、-NHR₁、N-モルホリニル、または1-ピペリジルであり、A₂ は、-OR₂、-NHR₂、N-モルホリニル、または1-ピペリジルであり、E₁、E₂、E₃ および E₄ は、それぞれ他から独立して、-O-、-NH-、または -NR₉-であり、ここで R₉ は R₄、R₆、R₂ または R₁₂ と一緒になって、エチレ

ン基を形成し、

$R_1 \sim R_6$ 、 R_{11} 、および R_{12} は、それぞれ他から独立して、水素、アルキル、アルコキシ、アリール、アラルキル、アルコシアルキル、ヒドロシアルキル、アミノアルキル、または式 $-(C_n H_{2n} Y)_m - R_7$ の基であり、ここで、Yは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR_8-$ 、 $-CONH-$ 、または $-CONR_8-$ であり、 R_7 は水素、アルキルまたはアリールであり、 R_8 は、アルキルまたはアリールであり、nは2～6の数であり、そしてmは1～10の数であり、または、2つの基 R_1 および R_2 、 R_3 および R_4 、 R_5 および R_6 、または R_{11} および R_{12} の対は一緒になって、式 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ の二価基を形成し、または、 E_1 、 E_2 、 E_3 または E_4 が $-NR_9-$ であるときには、 R_4 、 R_6 、 R_2 または R_{12} は R_9 と一緒に、エチレン基を形成し、

R_{10} 、 R_{13} 、 R_{14} 、および R_{15} は、それぞれ他から独立して、アルキル、アルケニル、アリール、またはアラルキルであり、

X_1 、および X_2 は、それぞれ他から独立して、1, 2-シクロヘキサンジイル、式 $-(C_n H_{2n})_m -$ の基、または式 $-(C_n H_{2n} Y)_m -$ の基であり、ここで、Yは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR_8-$ 、 $-CONH-$ 、または $-CONR_8-$ であり、 R_8 はアルキルまたはアリールであり、nは2～6の数であり、そしてmは1～10の数であり、

Y_1 および Y_2 は、それぞれ他から独立して、1, 2-シクロヘキサンジイル、式 $-(C_n H_{2n})_m -$ の基、または式 $-(C_n H_{2n} Y)_m -$ の基であり、ここで、Yは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR_8-$ 、 $-CONH-$ 、または $-CONR_8-$ であり、 R_8 はアルキルまたはアリールであり、nは2～6の数であり、そしてmは1～10の数であり、

A^- は、単電荷の陰イオンであり、または2つの A^- は二電荷の陰イオンを形成し、

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、および R_{19} は、それぞれ他から独立して、水素、2-ヒドロキシエチル、2-アミノエチル、または3-アミノプロピルであり、

R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ他から独立して、アルキルであり、そして

A_3 および A_4 は、2-ヒドロキシエチルアミノ、3-ジメチルアミノプロピルアミノ、または3-ジエチルアミノプロピルアミノである)

の化合物。

【請求項2】

置換基 A_1 および A_2 、 A_3 および A_4 、 E_1 および E_2 、 X_1 および X_2 、 R_{16} および R_{18} 、 R_{17} および R_{19} 、 R_{20} および R_{22} 、そして R_{21} および R_{23} が各々の場合に同一である、請求項1記載の式(2)または(3)の化合物。

【請求項3】

置換基 E_1 および E_2 、 E_3 および E_4 、 X_1 および X_2 、 Y_1 および Y_2 、 R_3 および R_5 、 R_4 および R_6 、 R_{14} および R_{15} 、 R_1 および R_{11} 、 R_2 および R_{12} 、そして R_{10} および R_{13} が各々の場合に同一である、請求項1記載の式(I)の化合物。

【請求項4】

X_1 および X_2 がエチレンまたはトリメチレンである、請求項1記載の式(I)または(2)の化合物。

【請求項5】

R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} がメチルまたはエチルである、請求項1記載の式(3)の化合物。

【請求項6】

A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 がアミノ、メチルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ、3-ジメチルアミノプロピルアミノまたはエトキシである、請求項1または請求項2のいずれかに記載の式(2)または(3)の化合物。

【請求項7】

$R_1 \sim R_6$ 、および $R_{10} \sim R_{15}$ がメチルである、請求項1または請求項3のいずれかに記載の式(1)の化合物。

10

20

30

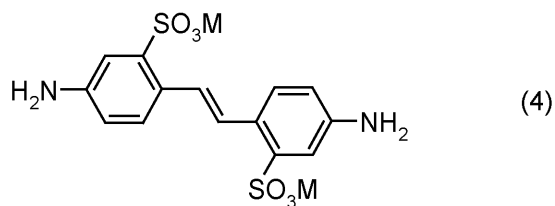
40

50

【請求項 8】

公知の方法によって、塩化シアヌルを、任意の順序で連続して、式（４）

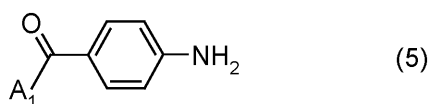
【化 2】



10

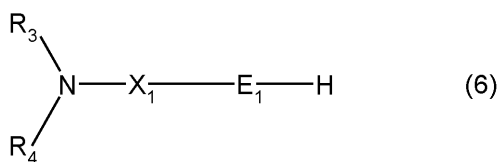
の化合物、式（５）

【化 3】



の化合物、および、式（６）

【化 4】



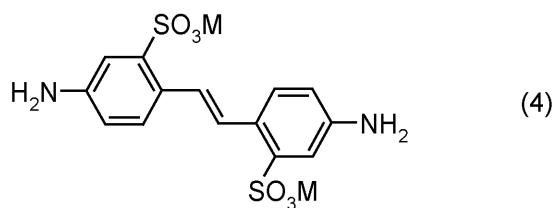
20

（式中、M、A₁、E₁、X₁、R₃ および R₄ は、請求項 1 と同義である）
 の化合物と反応させることを含む、請求項 2 記載の式（２）の化合物の製造法。

【請求項 9】

公知の方法によって、塩化シアヌルを、任意の順序で連続して、式（４）

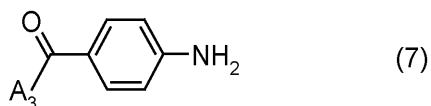
【化 5】



30

の化合物、式（７）

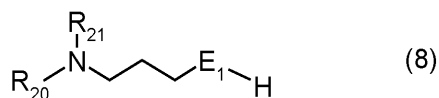
【化 6】



40

の化合物、および、式（８）

【化 7】



50

(式中、M、A₃、E₁、R₂₀ および R₂₁ は、請求項 1 と同義である)
の化合物と反応させることを含む、請求項 2 記載の式 (3) の化合物の製造法。

【請求項 10】

天然、半合成または合成繊維繊維の光学的増白における請求項 1 記載の (1)、(2) または (3) の化合物の使用。

【請求項 11】

紙の光学的増白における請求項 1 記載の (1)、(2) または (3) の化合物の使用。

【請求項 12】

繊維繊維材料を、該繊維繊維材料の重量を基にして 0.05～3.0 重量%の請求項 1 記載の式 (1)、(2) または (3) の 1 種以上の化合物で処理することを含む、繊維繊維材料の SPF を向上させる方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なスチルベン誘導体、かかる化合物の製造法、ならびに繊維繊維 (textile fiber) および紙の光学的増白 (optical brightening) におけるそれらの使用に関する。

【0002】

ビス (トリアジニルアミノ) スチルベンのスルホン酸誘導体は、紙や織物に対して最も普通に使用される光学的増白剤の 1 つである。

【0003】

陽イオン性ビス (トリアジニルアミノ) スチルベンは、陽イオン性成分とのそれらの適合性のために液体洗剤中で使用される場合が多い。しかしながら、公知の陽イオン性スチルベン誘導体は、織物の分野ではそれらのセルロースに対する直接性が低いのために限定的な範囲でのみしか使用することができない。 20

【0004】

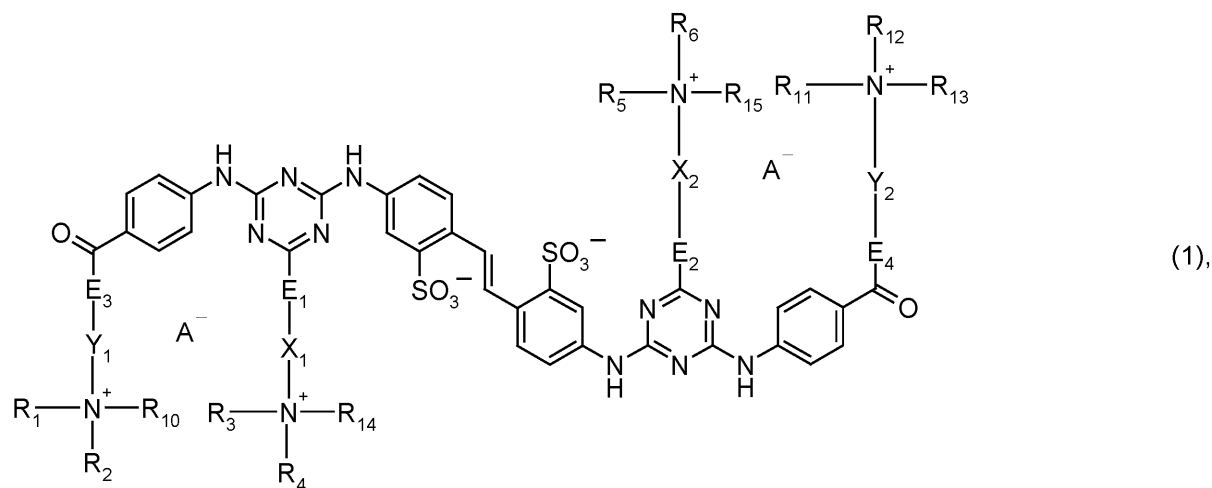
ここに、ある種の両性または陽イオン性ビス (トリアジニルアミノ) スチルベンは、製紙および織物仕上の両方において、そして洗剤中で使用したときに高い光学的増白作用を示すことが分かった。この新規な化合物は、UV-A および UV-B 範囲の両方において強い吸収を示し、そしてセルロースに対して高い直接性を有する。

【0005】

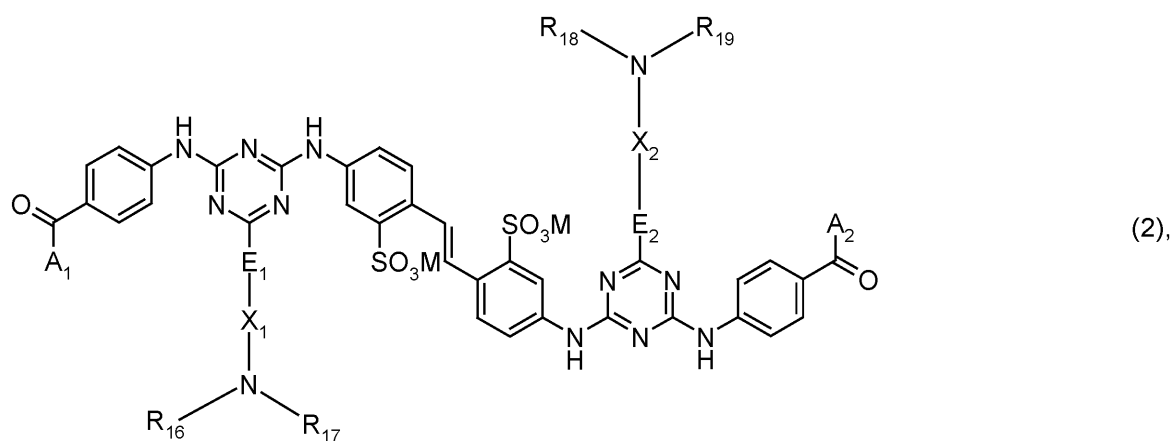
本発明は、式 (1)、(2) または (3) 30

【0006】

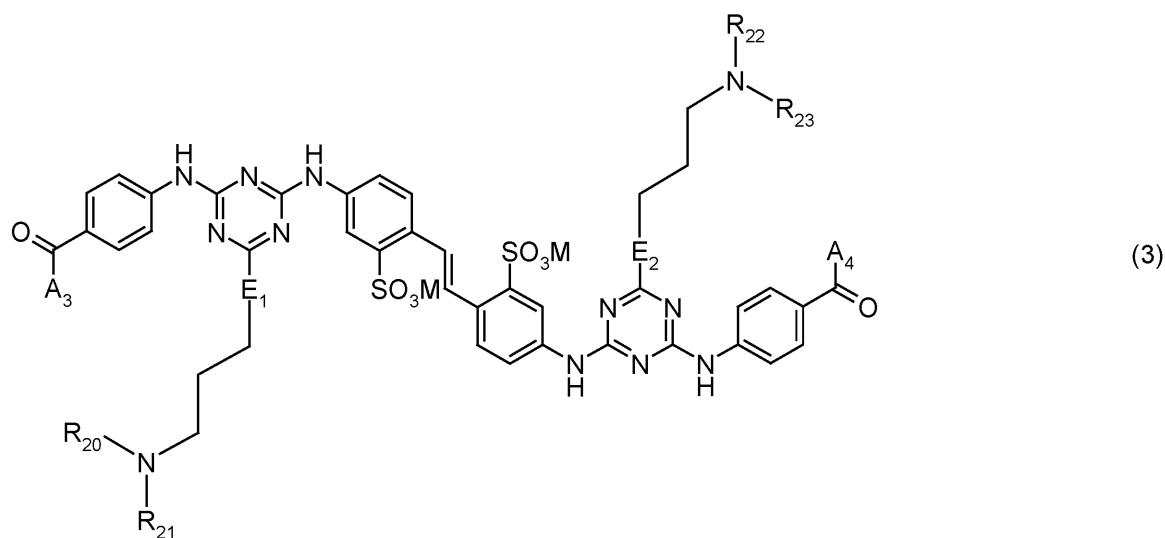
【化 8】



10



20



30

40

【0007】

(式中、

Mは、水素、アルカリ金属イオン、またはアンモニウムイオンであり、

A₁ は、-OR₁、-NHR₁、N-モルホリニル、または1-ピペリジルであり、A₂ は、-OR₂、-NHR₂、N-モルホリニル、または1-ピペリジルであり、

E₁、E₂、E₃ および E₄ は、それぞれ他から独立して、-O-、-NH-、または -NR₉-であり、ここで R₉ は R₄、R₆、R₂ または R₁₂ と一緒になって、エチレン基を形成し、

R₁ ~ R₆、R₁₁、および R₁₂ は、それぞれ他から独立して、水素、アルキル、アルコキシ、アリール、アラルキル、アルコシアルキル、ヒドロシアルキル、アミノア

50

ルキル、または式 $-(C_n H_{2n} Y)_m - R_7$ の基であり、ここで、Yは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR_8-$ 、 $-CONH-$ 、または $-CONR_8-$ であり、 R_7 は水素、アルキルまたはアリールであり、 R_8 は、アルキルまたはアリールであり、 n は 2～6 の数であり、そして m は 1～10 の数であり、または、2つの基 R_1 および R_2 、 R_3 および R_4 、 R_5 および R_6 、または R_{11} および R_{12} の対は一緒になって、式 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ の二価基を形成し、または、 E_1 、 E_2 、 E_3 または E_4 が $-NR_9-$ であるときには、 R_4 、 R_6 、 R_2 または R_{12} は R_9 と一緒になって、エチレン基を形成し、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{14} 、および R_{15} は、それぞれ他から独立して、アルキル、アルケニル、アリール、またはアラルキルであり、

X_1 、および X_2 は、それぞれ他から独立して、1, 2-シクロヘキサンジイル、式 $-(C_n H_{2n})_m -$ の基、または式 $-(C_n H_{2n} Y)_m -$ の基であり、ここで、Yは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR_8-$ 、 $-CONH-$ 、または $-CONR_8-$ であり、 R_8 はアルキルまたはアリールであり、 n は 2～6 の数であり、そして m は 1～10 の数であり、

Y_1 および Y_2 は、それぞれ他から独立して、1, 2-シクロヘキサンジイル、式 $-(C_n H_{2n})_m -$ の基、または式 $-(C_n H_{2n} Y)_m -$ の基であり、ここで、Yは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR_8-$ 、 $-CONH-$ 、または $-CONR_8-$ であり、 R_8 はアルキルまたはアリールであり、 n は 2～6 の数であり、そして m は 1～10 の数であり、

A^- は、単電荷の陰イオンであり、または2つの A^- は二電荷の陰イオンを形成し、

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、および R_{19} は、それぞれ他から独立して、水素、2-ヒドロキシエチル、2-アミノエチル、または3-アミノプロピルであり、

R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ他から独立して、アルキルであり、そして

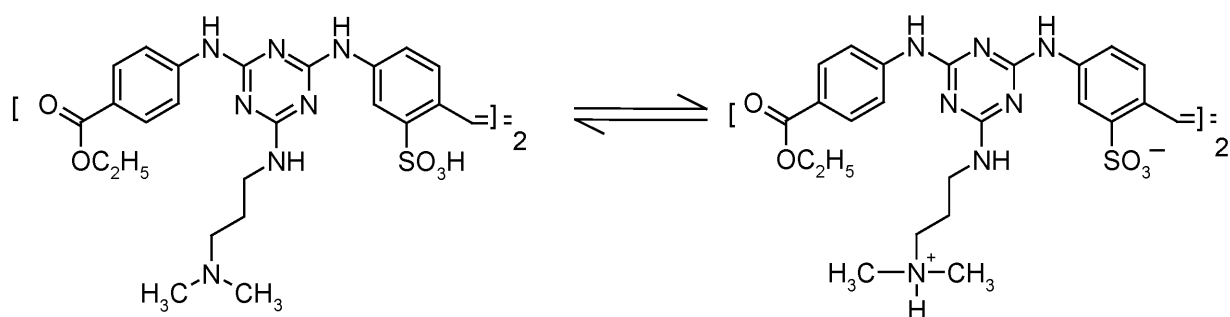
A_3 および A_4 は、2-ヒドロキシエチルアミノ、3-ジメチルアミノプロピルアミノ、または3-ジエチルアミノプロピルアミノである)の化合物に関する。

【0008】

式(2)および(3)の両性化合物は、内部または外部塩の形態になりうる。例えば、式(3)中のMが水素であるときには、式(3)の化合物は、平衡状態の中性化合物と両性イオンとの混合物の形態になりうる。

【0009】

【化9】



【0010】

また、式(2)および(3)中のMは、 Na^+ もしくは K^+ のようなアルカリ金属陽イオン、または NH_4^+ もしくは $N(CH_3)_4^+$ のような非置換もしくは置換アンモニウムイオンであってよい。

【0011】

式(1)、(2)または(3)中の任意の基がアルキルであるときには、かかる基は、直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキル基であるのが好ましい。その例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、アミル、t-アミル(1, 1-ジメチルプロピル)、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、

および、それらの各々の異性体である。

【0012】

アルコキシ基は、好ましくは $C_1 - C_6$ アルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、または t -ブトキシである。

【0013】

式(1)または(2)中のアリール基は、好ましくは、非置換またはアルキル置換 $C_6 - C_{24}$ アリール、例えば、フェニル、トリル、メシチルおよびイシチルである。

【0014】

好適なアラルキル基は、好ましくは、6～12個の炭素原子を含有する。その例は、ベンジルおよび2-フェニルエチルである。

10

【0015】

好適なアルコシアルキル基は、例えば、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、3-メトキシプロピル、および3-エトキシプロピルである。

【0016】

ヒドロシアルキルの例は、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、および2-ヒドロキシブチルである。

【0017】

アミノアルキルの例は、2-アミノエチル、3-アミノプロピル、2-アミノプロピル、4-アミノブチル、3-アミノブチル、および2-アミノブチルである。

20

【0018】

基 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{14} または R_{15} としてのアルケニル基は、好ましくは、3～6個の炭素原子を含有し、例えば、アリル、ブテン-2-イル、およびペンテン-2-イルである。

【0019】

式(1)中の A^- は、無機または有機酸の無色の陰イオンである。かかる陰イオンの例は、塩化物、臭化物またはヨウ化物のようなハロゲン化物、硫酸塩、メチル硫酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、アミノスルホン酸塩、過塩素酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、ベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、4-クロロベンゼンスルホン酸塩、シュウ酸塩、マレイン酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩、コハク酸塩、クロロ酢酸塩、酒石酸塩、メタンスルホン酸塩、および安息香酸塩である。

30

【0020】

好ましい陰イオンは、硫酸水素塩、硫酸塩、乳酸塩、酢酸塩、特に、塩化物およびメチル硫酸塩である。

【0021】

本発明の好ましい態様では、式(2)および(3)の化合物は対称である。すなわち、好ましいものは、式(2)において置換基 A_1 および A_2 、 E_1 および E_2 、 X_1 および X_2 、 R_{16} および R_{18} 、そして R_{17} および R_{19} が各々の場合に同一である化合物、ならびに、式(3)において置換基 A_3 および A_4 、 E_1 および E_2 、 R_{20} および R_{22} 、そして R_{21} および R_{23} が各々の場合に同一である化合物である。

40

【0022】

また、式(1)において置換基 E_1 および E_2 、 E_3 および E_4 、 X_1 および X_2 、 Y_1 および Y_2 、 R_3 および R_5 、 R_4 および R_6 、 R_{14} および R_{15} 、 R_1 および R_{11} 、 R_2 および R_{12} 、そして R_{10} および R_{13} が各々の場合に同一である化合物も好ましい。

【0023】

式(1)および(2)において、 X_1 および X_2 は好ましくはエチレンまたはトリメチレンである。

【0024】

式(3)において、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は好ましくはメチルまたは

50

エチルである。

【0025】

また、式(2)または(3)において A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 がアミノ、メチルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ、3-ジメチルアミノプロピルアミノまたはエトキシである化合物も好ましい。

【0026】

また、好ましいものは、式(1)において $R_1 \sim R_6$ 、および $R_{10} \sim R_{15}$ がメチルである化合物である。

【0027】

本発明の式(1)、(2)および(3)の化合物は、公知法によって、塩化シアヌル、および4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸から出発して合成することができる。

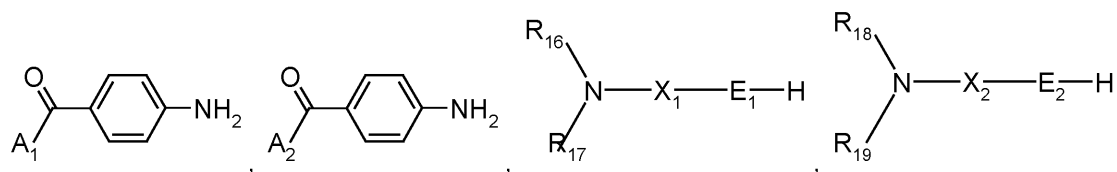
10

【0028】

式(2)の化合物は、例えば、塩化シアヌルを、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、および式

【0029】

【化10】



20

【0030】

(式中、 A_1 、 A_2 、 X_1 、 X_2 、 E_1 、 E_2 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、および R_{19} は上記と同義である)

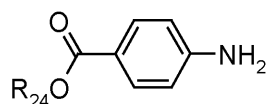
の化合物と任意の順序で反応させることによって合成することができる。

【0031】

式(1)の化合物は、同様にして、例えば、塩化シアヌルを、先ず4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、および式

【0032】

【化11】



30

【0033】

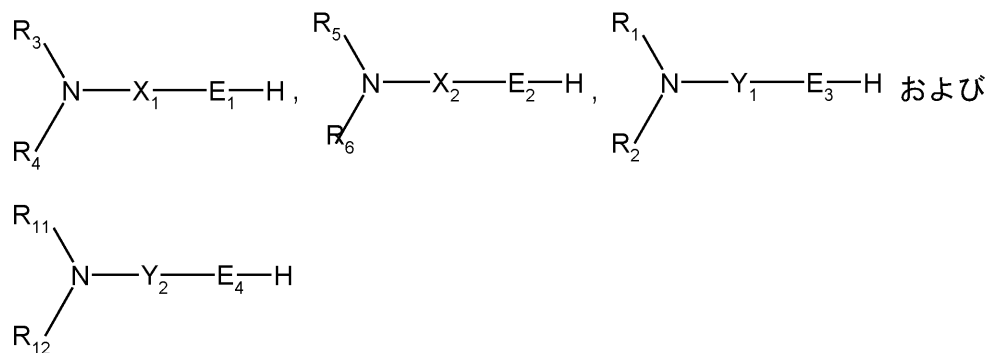
(式中、 R_{24} はアルキルである)

の化合物と反応させることによって製造することができる。そのようにして得られた中間体は、次いで、例えば、WO02/055509に記載されるように、式

【0034】

40

【化 1 2】



10

【0 0 3 5】

(式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{11} 、 R_{12} 、 $E_1 \sim E_4$ 、 X_1 、 X_2 、 Y_1 および Y_2 は上記と同義である)

の化合物と反応させることができ、次いで塩基性N原子は、公知の方法によって、式 $R_{10} - LG$ 、 $R_{13} - LG$ 、 $R_{14} - LG$ 、および $R_{15} - LG$ (ここで、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{14} 、および R_{15} は上記と同義であり、そして LG は脱離基である) の化合物との反応によって四級化される。

【0 0 3 6】

式 $R_{10} - LG$ 、 $R_{13} - LG$ 、 $R_{14} - LG$ 、および $R_{15} - LG$ の適切な化合物は、中でも、当業者に知られた慣用のアルキル化剤である。その例は、アルキルまたはアリルハロゲン化物、例えば、ヨウ化メチルまたは塩化アリル、ジアルキルサルフェート、例えば、硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチル、またはスルホン酸エステル、例えばメチルトシラートまたはメチルプロシラートである。

20

【0 0 3 7】

出発化合物、反応条件、および生成物を分離精製する方法は当業者には知られている。

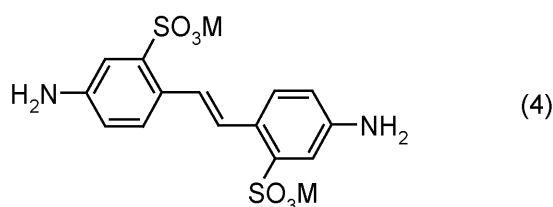
【0 0 3 8】

また、本発明は、式 (2) の対称化合物の製造法であって、公知の方法によって、塩化シアニルを、任意の順序で連続して、式 (4)

【0 0 3 9】

30

【化 1 3】



(4)

【0 0 4 0】

の化合物、

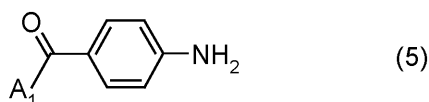
【0 0 4 1】

40

式 (5)

【0 0 4 2】

【化 1 4】



(5)

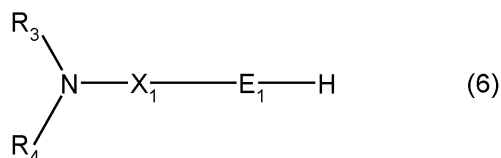
【0 0 4 3】

の化合物、および、式 (6)

【0 0 4 4】

50

【化 1 5】



【0 0 4 5】

(式中、M、A₁、E₁、X₁、R₃ および R₄ は、上記と同義である)
 の化合物と反応させることを含む製造法にも関する。

【0 0 4 6】

10

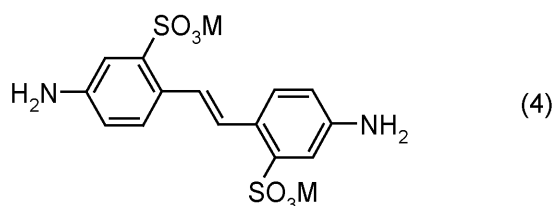
その方法によって得られる式 (2) の対称化合物は、対応するアミンとの反応、およびそれに続く四級化によって式 (1) の対称化合物に容易に転化することができる。

【0 0 4 7】

また、本発明は、式 (3) の対称化合物の製造法であって、公知の方法によって、塩化シアヌルを、任意の順序で連続して、式 (4)

【0 0 4 8】

【化 1 6】



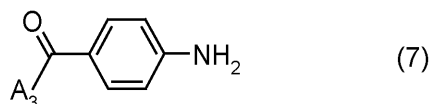
20

【0 0 4 9】

の化合物、式 (7)

【0 0 5 0】

【化 1 7】



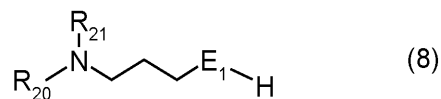
30

【0 0 5 1】

の化合物、および、式 (8)

【0 0 5 2】

【化 1 8】



【0 0 5 3】

(式中、M、A₃、E₁、R₂₀ および R₂₁ は、上記と同義である)
 の化合物と反応させることを含む製造法にも関する。

40

【0 0 5 4】

本発明の更なる態様は、水と、式 (1)、(2) または (3) の化合物と、場合によっては更なる補助剤とを含む合成または天然有機材料の光学的増白用組成物に関する。

【0 0 5 5】

このような光学的増白剤組成物は、好ましくは、水と、処方物の総重量を基にして、3～25重量%特に5～15重量%の式 (1) または (2) の光学的増白剤と、0～60重量%特に5～50重量%の補助剤とを含む。

【0 0 5 6】

適切な補助剤は、例えば、脂肪アルコールのエチレンオキシド付加物、高級脂肪酸、ア 50

ルキルフェノール、エチレンジアミン－エチレンオキシド／プロピレンオキシド付加物、N－ビニルピロリドン／3－ビニルプロピオン酸共重合体のような陰イオン性または非イオン性分散剤、エチレングリコール、グリセロールもしくはソルビトールのような保水剤、または殺生物剤である。

【0057】

本発明の式（１）、（２）および（３）の化合物は、天然、半合成もしくは合成紡織繊維、または紙の光学的増白に特に適している。

【0058】

新規なビス（トリアジニルアミノ）スチルベンは、紡織繊維材料の処理に使用されるのが好ましい。何故ならば、UV－AおよびUV－B範囲の両方におけるそれらの高い吸収能によって、優秀な光学的増白作用のみならず、紫外線防御指数（SPF）のかなりの向上も得られるからである。

10

【0059】

従って、本発明は、紡織繊維材料を、該紡織繊維材料の重量を基にして0.05～3.0重量％の式（１）、（２）または（３）の１種以上の化合物で処理することを含む、紡織繊維材料のSPFを向上させる方法にも関する。

【0060】

本発明の方法によって処理することができる紡織繊維は、天然または合成繊維、およびそれらの混合物であってよい。天然繊維の例は、木綿、ビスコース、フラックス、レーヨンまたはリネンのような植物繊維、およびウール、モヘア、カシミア、アンゴラおよびシルクのような動物繊維である。合成繊維は、例えば、ポリエステル、ポリアミドおよびポリアクリロニトリル繊維である。好ましい紡織繊維は木綿、ポリアミドおよびウール繊維である。

20

【0061】

処理しようとする紡織繊維は、好ましくは、200 g/cm²未満の密度を有し、そして以前に暗色に染色されていない。

【0062】

使用する式（１）（２）または（３）の化合物に依存して、処理は、中性、酸性またはアルカリ性浴で有益下を実施することができる。この方法は、通常、20℃～140℃の温度範囲で、例えば、水性浴の沸点でまたはその近くで、例えば約90℃で実施される。

30

【0063】

光学的増白剤の適用は、場合によっては染料の適用と組み合わせて、織物染色から知られた慣用の方法、例えば、吸尽法（exhaust process）またはパッド染色法によって実施することができる。

【0064】

本発明の方法を織物処理または織物仕上処理法と組み合わせるときには、このような結合処理は、所望のSPF向上が得られるような濃度で式（１）、（２）または（３）の化合物を含む適当な安定配合物を使用して有益下を実施することができる。

【0065】

ある場合には、式（１）、（２）または（３）の化合物は、後処理によって完全に活性にすることができる。このような後処理は、酸処理のような化学処理、熱処理、または化学的／熱的結合処理であってよい。

40

【0066】

式（１）、（２）または（３）の化合物は、エキステンダー、例えば、無水硫酸ナトリウム、Na₂SO₄・10H₂O、NaCl、Na₂CO₃、オルト燐酸ナトリウムもしくはカリウム、ピロ燐酸ナトリウムもしくはカリウム、またはトリポリ燐酸ナトリウムもしくはカリウムのようなアルカリ金属燐酸塩と混合して有益下に使用することができる。

【0067】

式（１）、（２）または（３）の化合物の他に、本発明の増白剤混合物は、慣用の添加剤を含むことができる。かかる添加剤の例は、乳化剤、香料、着色剤、不透明剤、更なる

50

光学的増白剤、殺菌剤、非イオン性界面活性剤、繊維ケア成分、特に繊維コンディショナー、汚れ剥離または汚れ忌避成分、防水剤、ゲル化防止剤、例えば、アルカリ金属の亜硝酸塩または硝酸塩、特に硝酸ナトリウム、腐蝕防止剤、例えば、ケイ酸ナトリウムである。

【0068】

これらの添加剤の各々の量は、処理しようとする繊維の重量を基にして好ましくは2%未満であり、そして特に0.01～1.0%の範囲にある。

【0069】

また、本発明の処理法は、紡織繊維材料を式(1)、(2)または(3)の少なくとも1種の化合物を含む洗剤で洗浄することによって実施することもできる。

【0070】

次の実施例は、本発明を例示するものである。

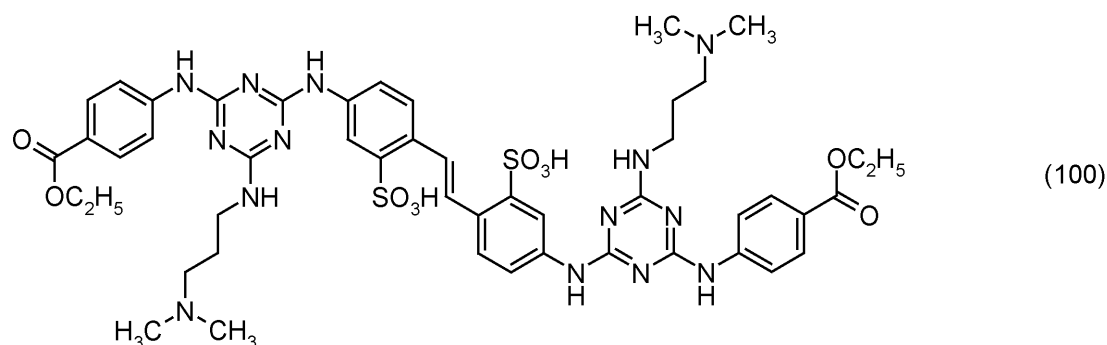
【0071】

I. 製造実施例

I. 1. 式(100)の化合物

【0072】

【化19】

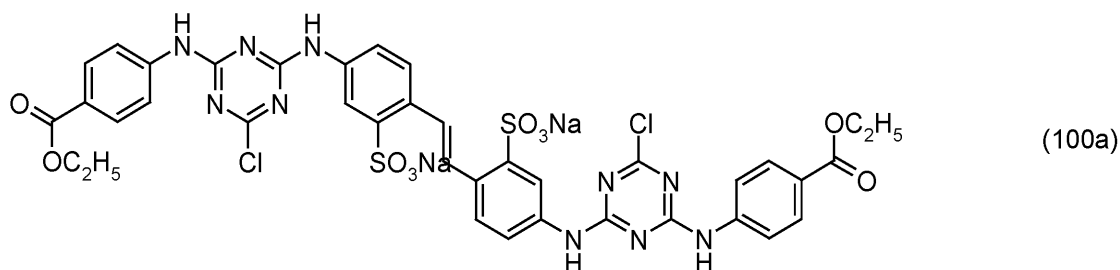


【0073】

(a) 式(100a)の中間体

【0074】

【化20】



【0075】

2. 5リットルのフラットフレンジフラスコに、400gの水、および753gのメチルエチルケトン中に溶解した120g(0.65mol)の塩化シアヌルを導入した。次いで、70分かけて、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸の12%ソーダ水溶液990mlを、過剰のジスルホン酸が形成されないようにpH4.5～5.0で徐々に滴下した。添加が完了した後、攪拌を5～10℃の内部温度で10分間実施した。次いで、得られた黄褐色の懸濁液に107.3g(0.65mol)の4-アミノ安息香酸エチルエステルを10分かけて5～20℃およびpH7.0～7.5で導入した。

【0076】

黄色の懸濁液を72℃に加熱した。半時間後、11molの50%NaOH、そして更に半時間後、47mlの50%NaOHを加えた。72℃で1.5時間の攪拌後、更に2.5g(0.015mol)の4-アミノ安息香酸エチルエステルを加えた。72℃で更に1時間の

10

20

30

40

50

攪拌後、混合物を放置して冷却した。一晩中放置した後、反応混合物を50℃に加熱し、そして吸引フィルターによってろ過した。ろ過ケーキを5%NaCl溶液で洗浄し、2リットルのエタノール中に取り入れ（take up）、そして2時間攪拌した。一晩中放置した後、沈殿物をろ別し、エタノールおよびアセトンで洗浄し、そして真空中において80℃で乾燥すると、305.4g（97.24%）の中間体（100a）の黄色結晶が得られ、これは空气中で変色した。

【0077】

（b）式（100）の化合物

凝縮器およびpHメーターを備えた350mlのスルホン化フラスコに、32.0g（0.31mol）の3-ジメチルアミノ-1-プロピルアミンを導入した。50℃において、19.34g（0.02mol）の式（100a）の中間体を導入した。次いで、その混合物を50～55℃で3時間攪拌すると、その間に黄色の懸濁液は溶液になった。次いで、混合物を60℃で3時間加熱した。次いで、混合物を70℃に加熱し、そして1.5時間攪拌した。RT（室温）に冷却した後、混合物を25mlの水で希釈し、そしてその透明な溶液を一晩中放置した。次いで、溶液を水で希釈し、そして濃塩酸でpH1に調節した。沈殿物を吸引でろ別し、5%NaCl溶液中に取り入れ、pH4で再びろ過し、5%NaCl溶液で洗浄し、次いで真空中において70℃で乾燥した。収量：21.6g。

10

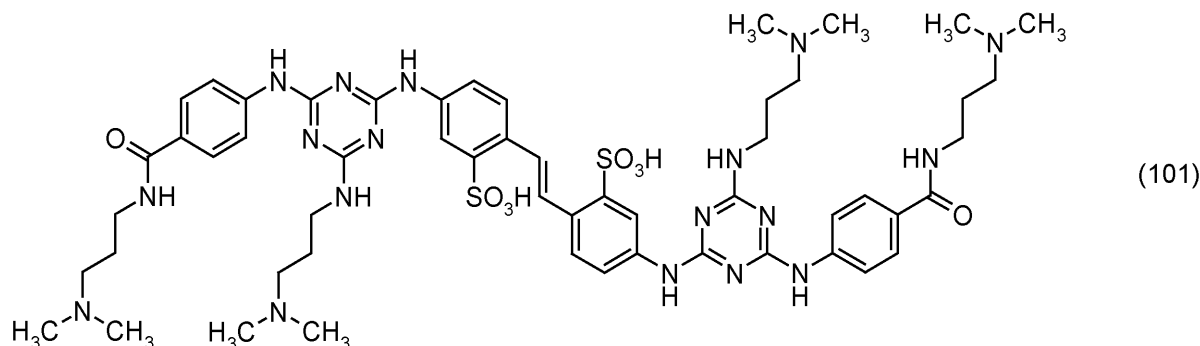
【0078】

I. 2. 式（101）の化合物

【0079】

20

【化21】



30

【0080】

凝縮器を備えた100mlのスルホン化フラスコに、32.0g（0.31mol）の3-ジメチルアミノ-1-プロピルアミンを導入した。60℃において、19.34g（0.02mol）の式（100a）の中間体を導入した。その混合物を還流（122～125℃）下に24時間沸騰させた。RTに冷却後、粗生成物を水で希釈し、そして回転式蒸発器を使用して濃縮した。このプロセスを二度反復した。次いで、pHを8.0に調節し、そして上澄み液を注ぎ出した。残留物を5%NaCl溶液およびアセトン中に懸濁させ、そして1時間攪拌した。沈殿物を吸引でろ別し、アセトン中に再び取り入れ、ろ過し、そしてアセトンで洗浄した。そのようにして得た結晶を真空中において70℃で乾燥させた。収量：20.2g（87%）。

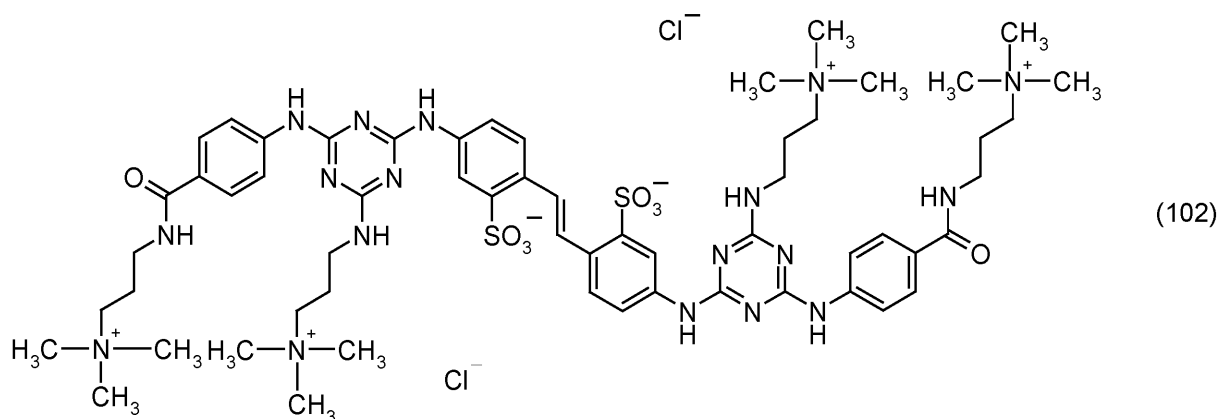
40

【0081】

I. 3. 式（102）の化合物

【0082】

【化 2 2】



10

【0083】

350 mlのスルホン化フラスコにおいて、50 mlの水および40 mlの2N NaOHを70℃で加熱した。実施例I. 2に従って調製した式(101)の化合物10.0 g (8 mmol)を加えると、初期において黄色の溶液、次いで二相混合物が形成された。40℃に冷却後、8.0 g (0.064 mol)の硫酸ジメチルを滴下した。その混合物を50℃で2時間攪拌した。次いで、10 mlの2N NaOHおよび2.0 g (0.016 mmol)の硫酸ジメチルを加えた。50℃で更に2.5時間攪拌した後、過剰の硫酸ジメチルを分解する

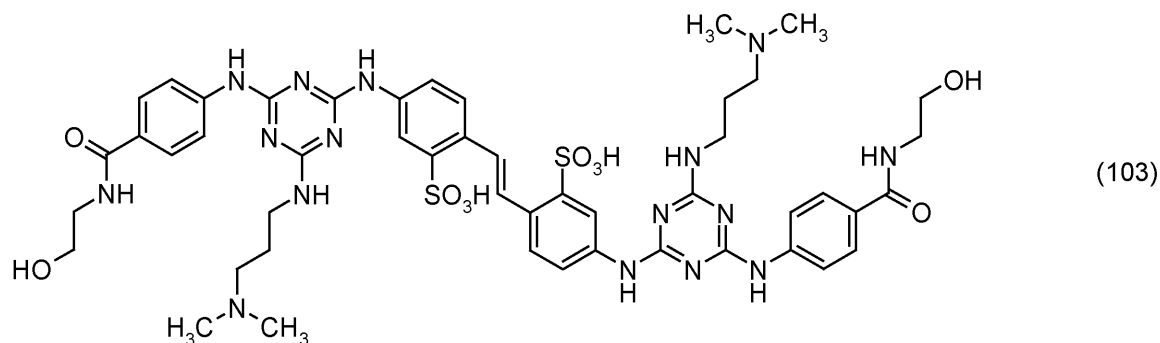
20

【0084】

I. 4. 式(103)の化合物

【0085】

【化 2 3】



30

【0086】

凝縮器およびpHメーターを備えた100 mlのスルホン化フラスコにおいて、20 g (0.327 mol)のエタノールアミンを50℃で加熱した。実施例I. 1に従って調製した式(100)の化合物10.5 g (0.01 mol)を極めて少ない部分ずつで導入した。その混合物を120℃で5時間攪拌し、そして一晩中放置した。50 mlの水の添加後、最初に黄色の溶液そして数分後に、二相混合物が得られた。水を注ぎ出し、そして残留物を再び水中にpH 6で懸濁させた。黄色の沈殿物をろ別し、そして5% NaCl溶液で洗浄した。残留物を5% NaCl溶液の中に取り入れ、そしてpH 6.0~6.5で攪拌した。黄色の結晶をろ別し、再び5% NaCl溶液で洗浄し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：7.7 g (71%)。

40

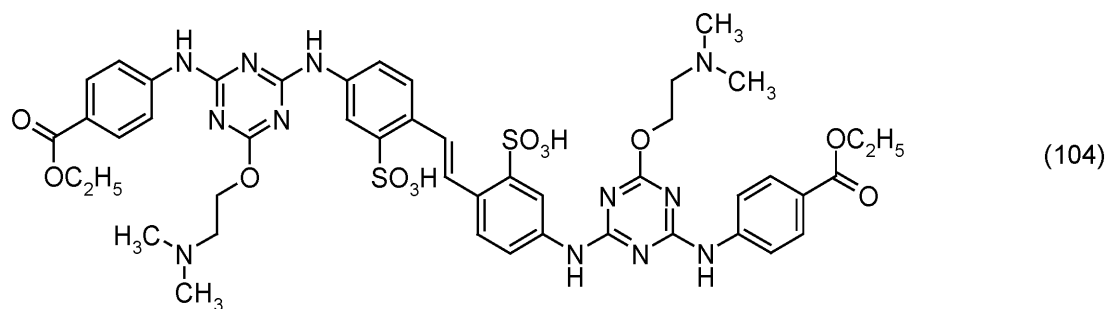
【0087】

I. 5. 式(104)の化合物

50

【0088】

【化24】



10

【0089】

凝縮器およびpHメーターを備えた350mlのスルホン化フラスコにおいて、75g (0.84mol) の2-ジメチルアミノエタノールを45℃で加熱した。実施例I. 1に従って製造した式(100a)の中間体21.7g (0.022mol)を導入し、そしてその混合物を70℃で1時間撹拌した。RTに冷却後、反応混合物を300mlのアセトン中に注いだ。淡黄色の上澄み液を注ぎ出し、そして残留物を再び300mlのアセトン中に取り入れた。無色の上澄み液をデカンテーションし、そして残留物をろ過し、アセトンで洗浄し、そして250mlの水中に懸濁させた。pH5.5で30分の撹拌後、淡黄色の結晶をろ別し、水洗し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：19.0g (84%)

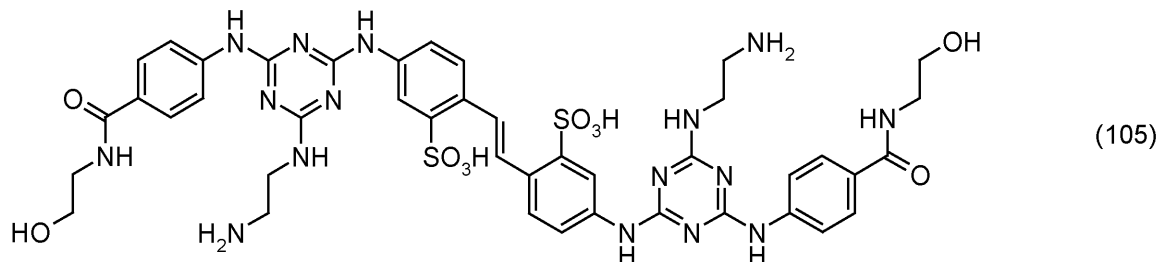
20

【0090】

I. 6. 式(105)の化合物

【0091】

【化25】



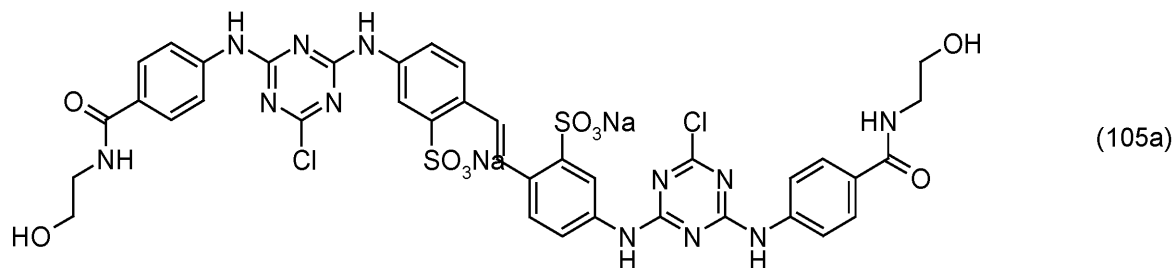
30

【0092】

(a) 式(105a)の中間体

【0093】

【化26】



40

【0094】

2.5リットルのフラットフランジフラスコに、200gの氷水、および465mlのメチルエチルケトン中に溶解した60g (0.325mol) の塩化シアヌルを導入した。次いで、40分かけて、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸の12%ソーダ水溶液493mlを、過剰のジスルホン酸が形成されないようにpH4.5~5.0で

50

徐々に滴下した。添加が完了した後、攪拌を5～10℃の内部温度で10分間実施した。計量ポンプを使用して、そのようにして得られた懸濁液を、61.5g(0.341mol)の4-アミノ-N-(2-ヒドロキシエチル)ベンズアミドを450mlの水中に溶解した溶液に、55～60℃およびpH7.0～7.5で35分かけて滴下した。次いで、その混合物を60℃で1時間攪拌し、そしてメチルエチルケトンで90℃で留去した。70℃に冷却後、黄色の結晶を吸引フィルターによってろ過し、2.5%NaCl溶液で洗浄し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：144.6g。

【0095】

(b) 式(105)の化合物

凝縮器およびpHメーターを備えた750mlのスルホン化フラスコに、150mlの水の中に入れた25.3g(0.42mol)のエチレンジアミン、および150mlのジオキサンを導入した。70～75℃において、35.0g(0.035mol)の式(105a)の中間体を導入した。黄色の溶液を86～88℃で1時間攪拌した。70℃に冷却後、次いで溶液を100mlの水で希釈し、そして75mlの濃塩酸でpH4.0に調節した。攪拌を70℃で更に1時間続けた。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、そして少量の水で洗浄した。ろ過ケーキを再び500mlの水中に懸濁させ、そして70℃およびpH10.9で溶解させた。次いで、pHを濃塩酸でpH3.5に調節した。黄色の結晶を吸引フィルターによってろ過し、5%NaCl溶液で3回洗浄し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：36.7g。

10

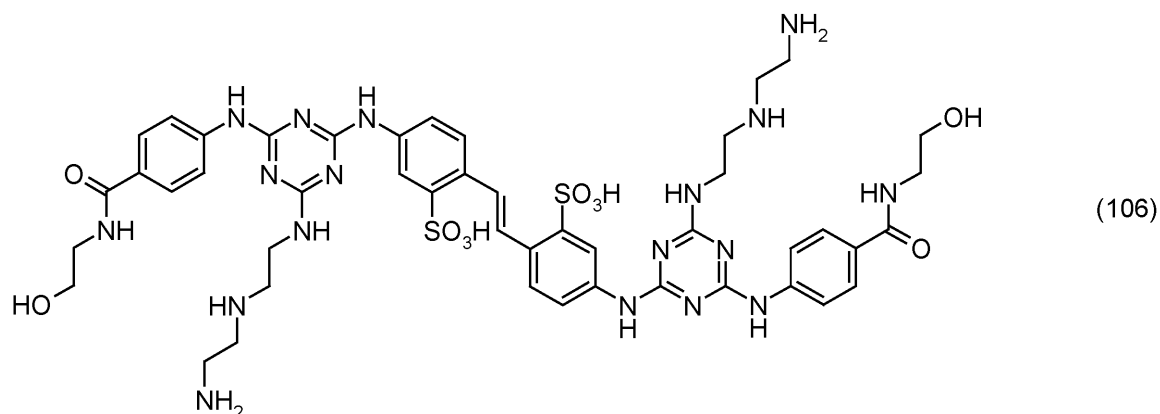
【0096】

20

I. 7. 式(106)の化合物

【0097】

【化27】



30

【0098】

凝縮器およびpHメーターを備えた750mlのスルホン化フラスコに、150mlの水の中に入れた36.2g(0.35mol)のジエチレントリアミン、および150mlのジオキサンを導入した。70～75℃において、実施例I.6に従って製造した式(105a)の中間体35.0g(0.035mol)を導入した。黄色の溶液を86～88℃で3.5時間攪拌した。70℃に冷却後、次いで溶液を100mlの水で希釈し、そして115mlの濃塩酸でpH4.5に調節した。RTに冷却後、混合物を更に1時間攪拌した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、そして2.5%NaCl溶液で3回洗浄した。ろ過ケーキを再び500mlの水中に懸濁させた。pH5.3への調節後、黄色の結晶を吸引フィルターによってろ過し、2.5%NaCl溶液で洗浄し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：32.8g(81%)。

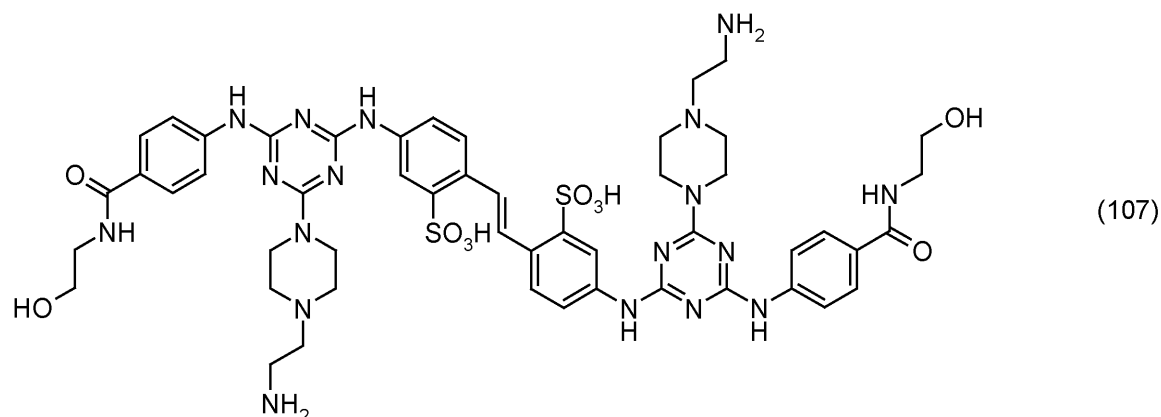
40

【0099】

I. 8. 式(107)の化合物

【0100】

【化 2 8】



10

【0101】

凝縮器およびpHメーターを備えた750mlのスルホン化フラスコに、150mlの水の中に入れた43.0g(0.33mol)の1-(2-アミノエチル)ーピペラジン、および150mlのジオキサンを導入した。70～75℃において、実施例I.6に従って製造した式(105a)の中間体35.0g(0.035mol)を導入した。黄色の溶液を86～88℃で2時間攪拌した。70℃に冷却後、次いで溶液を100mlの水で希釈し、そして65mlの濃塩酸でpH4.0に調節した。RTに冷却後、混合物を更に1時間攪拌した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、そして水洗した。ろ過ケーキを再び120mlの水および50mlの5%NaCl溶液中に懸濁させた。pH5.0～5.5への調節後、混合物を更に4時間攪拌した。次いで、黄色の結晶を吸引フィルターによってろ過し、5%NaCl溶液で洗浄し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：42.9g。

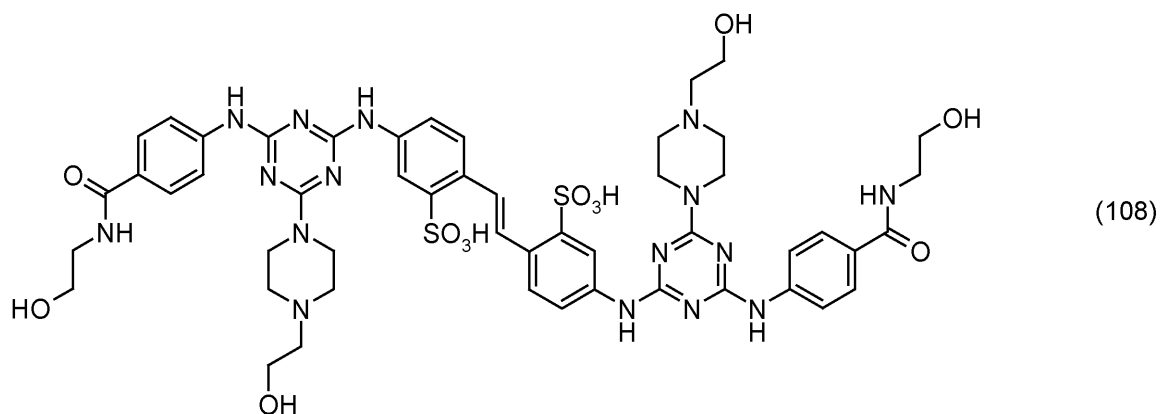
20

【0102】

I.9. 式(108)の化合物

【0103】

【化 2 9】



30

40

【0104】

凝縮器およびpHメーターを備えた350mlのスルホン化フラスコに、100mlの水の中に入れた19.1g(0.15mol)の1-(2-ヒドロキシエチル)ーピペラジン、および100mlのジオキサンを導入した。70～75℃において、実施例I.6に従って製造した式(105a)の中間体35.0g(0.025mol)を導入した。黄色の溶液を86～88℃で3時間攪拌した。70℃に冷却後、次いで溶液を50mlの水で希釈し、そして15mlの濃塩酸でpH5.0に調節した。RTに冷却後、沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、そして水洗した。ろ過ケーキを再び250mlの水中に懸濁させた。pH5への調節後、混合物を70℃で更に1時間攪拌した。次いで、黄色の結晶を吸引フィルターによってろ過し、水洗し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：25.8g(

50

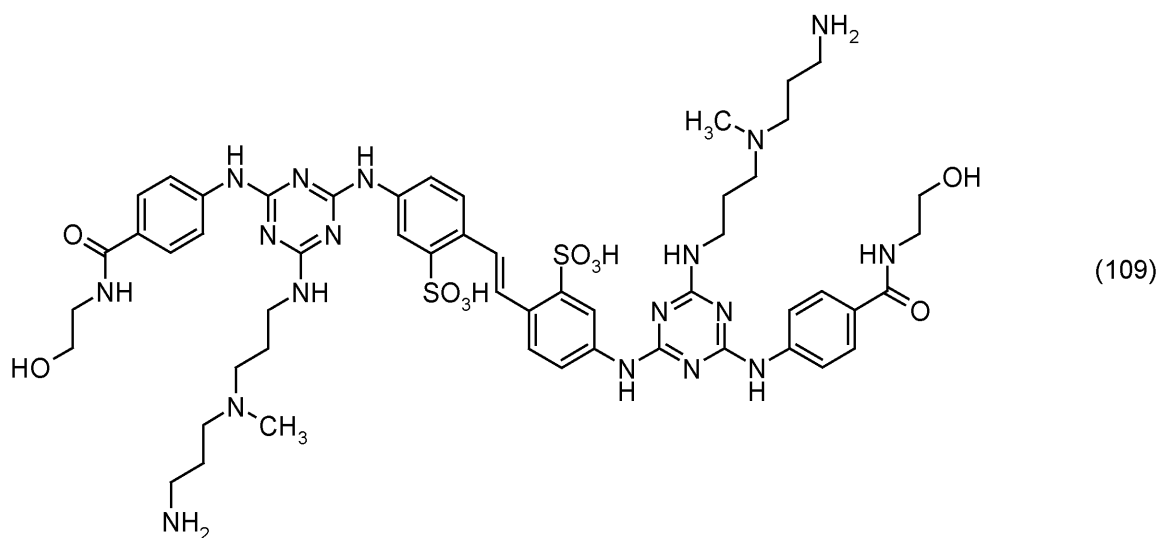
90%)。

【0105】

I. 10. 式(109)の化合物

【0106】

【化30】



10

20

【0107】

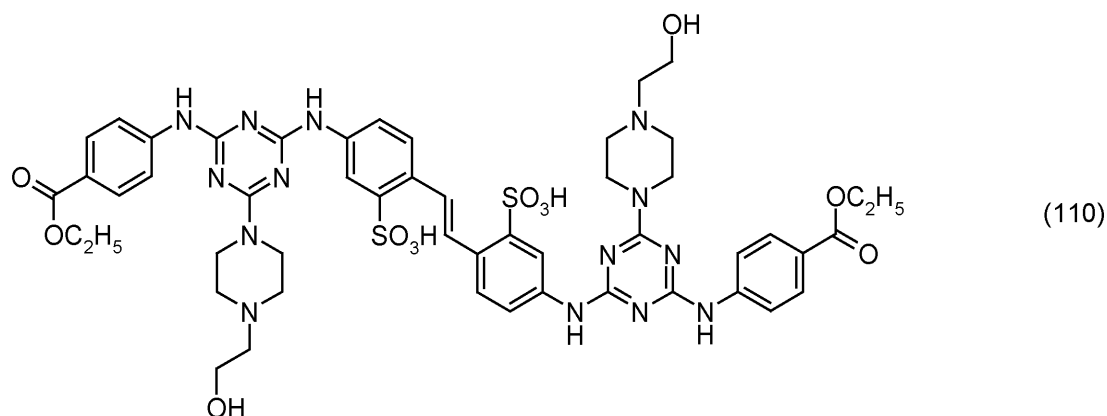
凝縮器およびpHメーターを備えた350mlのスルホン化フラスコに、100mlの水の中に入れた18.8g(0.13mol)のN,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、および100mlのジオキサンを導入した。70~75℃において、実施例I.6に従って製造した式(105a)の中間体22.7g(0.021mol)を導入した。黄色の溶液を86~88℃で3時間攪拌した。70℃に冷却後、次いで溶液を120mlの水で希釈し、そして35mlの濃塩酸でpH4.5に調節した。100mlのアセトンの添加後、沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、水洗し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：28.7g。

【0108】

I. 11. 式(110)の化合物

【0109】

【化31】



40

【0110】

凝縮器およびpHメーターを備えた750mlのスルホン化フラスコに、120mlの水の中に入れた7.9g(0.059mol)の1-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン、および120mlのジオキサンを導入した。70~75℃において、実施例I.1に従って製造した式(100a)の中間体25.0g(0.025mol)を導入した。黄色の溶液を86

50

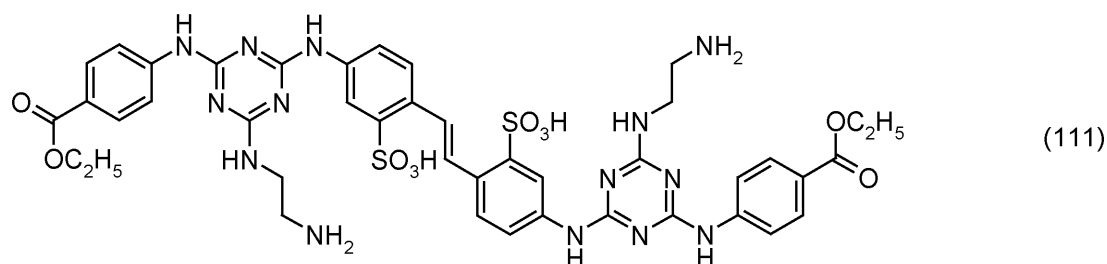
～88℃で3時間攪拌した。70℃に冷却後、溶液を10mlの濃塩酸でpH4.5に調節した。RTに冷却後、混合物を更に1時間攪拌した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、そして3回水洗した。ろ過ケーキを再び300mlの水中に懸濁させ、そして混合物をpH5で更に1時間攪拌した。次いで、黄色の結晶を吸引フィルターによってろ過し、水洗し、そして真空中において70℃で乾燥させた。収量：25.2g(90%)。

【0111】

I. 12. 式(111)の化合物

【0112】

【化32】



10

【0113】

凝縮器およびpHメーターを備えた750mlのスルホン化フラスコに、120mlの水に入れた9.1g(0.15mol)のエチレンジアミン、および120mlのジオキサンを導入した。70～75℃において、実施例I.1に従って製造した式(100a)の中間体25.4g(0.025mol)を導入した。黄色の溶液を86～88℃で4時間攪拌した。70℃に冷却後、溶液を18mlの濃塩酸でpH4.5に調節し、そして一晩中放置した。上澄み液を注ぎ出した後、残留物を乳鉢ですり碎き、吸引フィルターによってろ過し、水洗しそして真空中において70℃で乾燥した。収量：22.6g(93%)。

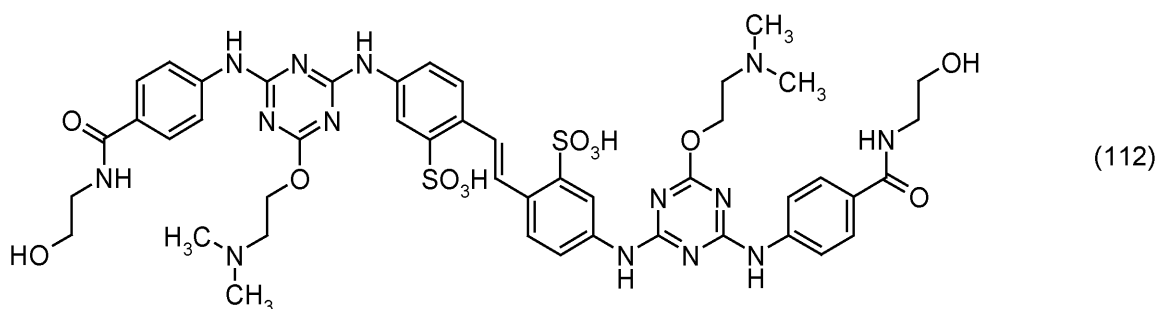
20

【0114】

I. 13. 式(112)の化合物

【0115】

【化33】



30

【0116】

凝縮器およびpHメーターを備えた350mlのスルホン化フラスコに、100ml(1mol)の2-ジメチルアミノエタノールを導入した。70～75℃において、式(105a)の中間体30.0g(0.03mol)を導入した。黄色の懸濁液を110～115℃で1時間攪拌した。90℃に冷却後、次いで混合物を100mlの水で希釈した。回転蒸発器を使用して溶液を濃縮し、そして残留物を150mlの水中に溶解した。20mlの濃塩酸の添加によってpHを4.5に調節した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、水洗しそして真空中において80℃で乾燥した。収量：21.8g(68%)。

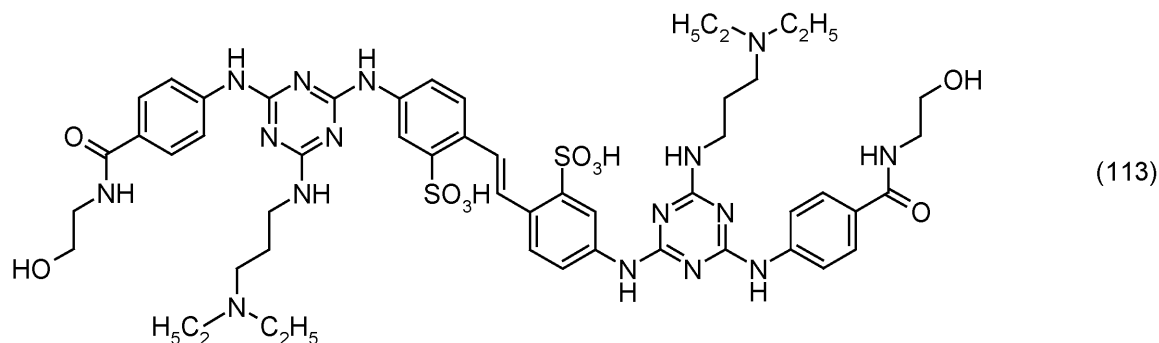
40

【0117】

I. 14. 式(113)の化合物

【0118】

【化 3 4】



10

【0 1 1 9】

凝縮器および pH メーターを備えた 350 ml のスルホン化フラスコに、70 ml の水中に入れた 5.9 g (0.045 mol) の 3-ジエチルアミノプロピルアミンを導入した。70 ~ 75 °C において、式 (105a) の中間体 15.7 g (0.015 mol) を導入した。その混合物を 96 ~ 98 °C で 4 時間攪拌し、そして 70 °C に冷却後、100 ml の水で希釈した。7 ml の濃塩酸の添加によって pH を 2.0 に調節した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、そして少量の水で洗浄した。次いで、ろ過ケーキを 450 ml の水中に懸濁し、そして RT で 2 時間攪拌した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、2.5 % NaCl 溶液で洗浄し、そして真空中において 70 °C で乾燥した。収量：16.8 g (98 %)。

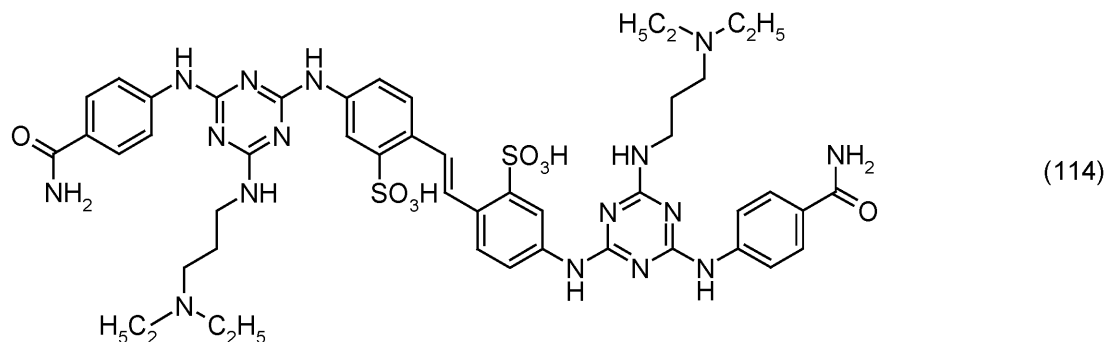
20

【0 1 2 0】

I. 15. 式 (114) の化合物

【0 1 2 1】

【化 3 5】



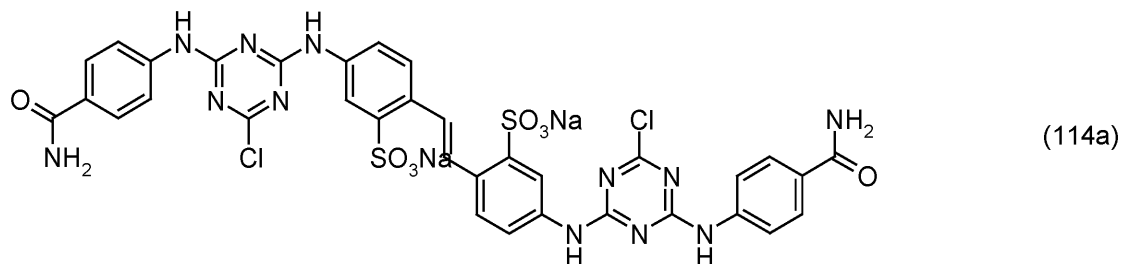
30

【0 1 2 2】

(a) 式 (114a) の中間体

【0 1 2 3】

【化 3 6】



40

【0 1 2 4】

凝縮器、攪拌機および pH メータを備えた 2.5 リットルのフラットフランジフラスコに、400 g の氷水、および 753 g のメチルエチルケトン中に溶解した 120 g (0.6

50

5 mol) の塩化シアヌルを導入した。次いで、65分かけて、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸の12%ソーダ水溶液990mlを、過剰のジスルホン酸が形成されないようにpH4.5~5.0で徐々に滴下した。添加が完了した後、攪拌を5~10℃の内部温度で更に10分間実施した。次いで、15分かけて、得られた黄色の懸濁液に90.3g(0.65mol)の4-アミノベンズアミドを10~20℃およびpH7.0~7.5で導入した。次いで、黄色の懸濁液を1時間にわたって72℃に加熱し、そしてその温度で更に2時間攪拌した。溶媒を留去後、混合物を85℃で4時間攪拌し、次いでRTで一晩中放置した。粗生成物を吸引フィルターによってろ過し、水洗し、そして真空中において80℃で乾燥した。収量：327g、外観：黄色結晶。

【0125】

10

(b) 式(114)の化合物

凝縮器およびpHメーターを備えた350mlのスルホン化フラスコに、130mlの水を導入し、そして70~75℃で、式(114a)の中間体30.0g(0.033mol)を導入した。次いで、13.0g(0.098mol)の1-アミノ-3-ジエチルアミノプロパンを滴下した。そのようにして得た黄色の懸濁液を96~97℃で8時間攪拌し、次いでRTで一晩中放置した。12mlの濃塩酸の添加によってpHを4.5に調節した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、200mlの水で洗浄し、次いで真空中において80℃で乾燥した。収量：30.0g(86%)、外観：ベージュ色の結晶。

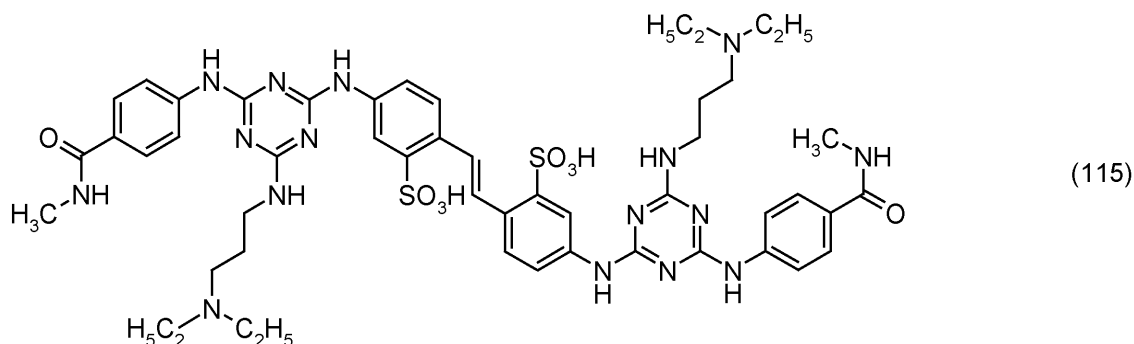
【0126】

20

I. 16. 式(115)の化合物

【0127】

【化37】



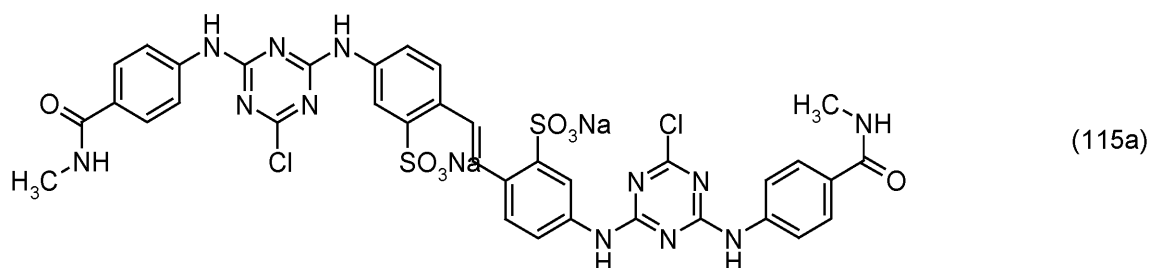
30

【0128】

(a) 式(115a)の中間体

【0129】

【化38】



40

【0130】

凝縮器、攪拌機およびpHメータを備えた2.5リットルのフラットフランジフラスコに、400gの水、および753gのメチルエチルケトン中に溶解した120g(0.65mol)の塩化シアヌルを導入した。次いで、65分かけて、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸の12%ソーダ水溶液977mlを、過剰のジスルホン酸が形成されないようにpH4.5~5.0で徐々に滴下した。添加が完了した後、攪拌を5

50

～10℃の内部温度で更に10分間実施した。次いで、15分かけて、得られた黄色の懸濁液に97.6g(0.65mol)の4-アミノ-N-メチルベンズアミドを10～20℃およびpH7.0～7.5で導入した。次いで、黄色の懸濁液を1時間にわたって72℃に加熱し、そしてその温度で更に2時間攪拌した。溶媒を留去後、更に200mlの水を加え、そして混合物を85℃で更に1.5時間攪拌した。75℃に冷却後、粗生成物を吸引フィルターによってろ過し、2.5%NaCl溶液で洗浄し、そして真空中において80℃で乾燥した。収量：306.1g、外観：黄色結晶。

【0131】

(b) 式(115)の化合物

凝縮器およびpHメーターを備えた350mlのスルホン化フラスコに、130mlの水を導入し、そして70℃で、式(115a)の中間体30.0g(0.030mol)を導入した。次いで、12.1g(0.091mol)の1-アミノ-3-ジエチルアミノプロパンを滴下した。そのようにして得た黄色の懸濁液を96～97℃で4時間攪拌した。70℃に冷却後、8mlの濃塩酸の添加によってpHを4.5に調節した。沈殿物を吸引フィルターによってろ過し、200mlの水で洗浄し、次いで真空中において80℃で乾燥した。収量：32.5g(100%)、外観：黄色の結晶。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/051767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D251/70 C08K5/3492		
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) IPC 7 C07D C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 922 699 A (CIBA GEIGY AG) 16 June 1999 (1999-06-16) the whole document example 5; table 1	1-12
X	EP 0 850 934 A (CIBA GEIGY AG) 1 July 1998 (1998-07-01) the whole document	1-12
X	US 3 663 538 A (SCHINZEL ERICH ET AL) 16 May 1972 (1972-05-16) the whole document	1-12
A	WO 02/055509 A (DBALY HELENA ; CIBA SC HOLDING AG (CH); REINEHR DIETER (DE); SAUTER HA) 18 July 2002 (2002-07-18) cited in the application the whole document	1-12
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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. 'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 December 2004		Date of mailing of the international search report 21/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Droghetti, A

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051767

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/19804 A (BULLIARD CHRISTOPHE ; ROHRINGER PETER (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH); C) 22 March 2001 (2001-03-22) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern I Application No
 PCT/JP2004/051767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0922699 A	16-06-1999	AU 748572 B2	06-06-2002
		AU 9706198 A	01-07-1999
		BR 9805342 A	01-02-2000
		CN 1224006 A ,B	28-07-1999
		EP 0922699 A1	16-06-1999
		JP 11246534 A	14-09-1999
		NZ 333281 A	27-03-2000
		TW 567185 B	21-12-2003
		US 6143889 A	07-11-2000
		US 6482241 B1	19-11-2002
		ZA 9811317 A	14-06-1999
EP 0850934 A	01-07-1998	AU 739556 B2	18-10-2001
		AU 4925697 A	25-06-1998
		BR 9705635 A	18-05-1999
		CN 1191861 A ,B	02-09-1998
		DE 69728026 D1	15-04-2004
		DE 69728026 T2	11-11-2004
		EP 0850934 A1	01-07-1998
		ES 2214601 T3	16-09-2004
		GB 2320714 A	01-07-1998
		ID 19234 A	28-06-1998
		JP 10182622 A	07-07-1998
		NZ 329433 A	29-04-1999
		US 5945396 A	31-08-1999
		ZA 9711567 A	24-06-1998
US 3663538 A	16-05-1972	CH 525991 B	30-03-1972
		AT 294751 B	10-12-1971
		BE 736364 A	22-01-1970
		CH 534170 B	28-02-1973
		CH 1095368 A	30-03-1972
		DE 1930307 A1	12-02-1970
		DK 137755 B	01-05-1978
		FR 2013466 A5	03-04-1970
		GB 1274545 A	17-05-1972
		NL 6911208 A	26-01-1970
		NO 125051 B	10-07-1972
		SE 346539 B	10-07-1972
WO 02055509 A	18-07-2002	BR 0206398 A	10-02-2004
		CN 1486303 T	31-03-2004
		WO 02055509 A1	18-07-2002
		EP 1358166 A1	05-11-2003
		JP 2004517139 T	10-06-2004
		US 2004063706 A1	01-04-2004
WO 0119804 A	22-03-2001	AU 6842600 A	17-04-2001
		BR 0013876 A	07-05-2002
		CA 2382002 A1	22-03-2001
		CN 1373758 T	09-10-2002
		WO 0119804 A1	22-03-2001
		EP 1212308 A1	12-06-2002
		JP 2003509416 T	11-03-2003
		MX PA02001876 A	20-08-2002
		PL 353873 A1	01-12-2003
		US 6723846 B1	20-04-2004
		ZA 200201896 A	25-10-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
D 2 1 H 21/30 (2006.01) D 2 1 H 21/30

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シェフラー, ゲーツ
 ドイツ国、7 9 6 3 9 グレンツァハーヴィーレン、シュロスヴェーク 7 ベー

(72)発明者 ローワー, ハウケ
 ドイツ国、7 9 5 4 0 レールラッハ、タールヴェーク 4 4

(72)発明者 シュラッター, ルネ
 スイス国、ツェーハー 4 0 5 8 バーゼル、ランダウアーホーフヴェーク 1 9

(72)発明者 ホッホベルク, ロベルト
 ドイツ国、7 9 2 4 9 メルツハウゼン、イム・グロースアッカー 3 6

F ターム(参考) 4H056 DA02 DB10 DC02 DD10 DE11 DE26 DE28 DE38 FA02
 4H057 AA04 BA01 BA22
 4L033 AA01 AA04 AB01 AB05 AC15 BA58 BA90
 4L055 AG39 AG99 AH07 FA12