

(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2009-542923

(P2009-542923A)

(43) 公表日 平成21年12月3日(2009.12.3)

(51) Int.Cl.
D06M 13/463 (2006.01)F I
D06M 13/463テーマコード (参考)
4 L O 3 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-517026 (P2009-517026)
 (86) (22) 出願日 平成19年7月3日 (2007.7.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年2月25日 (2009.2.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/005860
 (87) 国際公開番号 W02008/003453
 (87) 国際公開日 平成20年1月10日 (2008.1.10)
 (31) 優先権主張番号 06013998.7
 (32) 優先日 平成18年7月6日 (2006.7.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

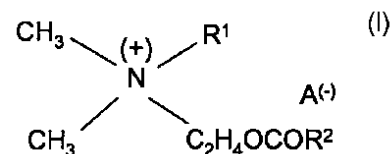
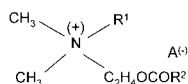
(71) 出願人 509003368
 クラリアント・(ブラジル)・ソシエタ
 ド・アノニマ
 ブラジル国、サンパウロ州、04795-
 900 サンパウロ、アヴェニダ・ダス・
 ナコエス・ウニダス、180001
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体柔軟剤組成物

(57) 【要約】

式、



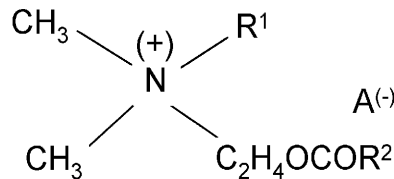
(式中、 R^1 は、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCO}$
 R^2 であり、 R^2 は $\text{C}_{11}-\text{C}_{21}$ - アルキル又はアル
 ケニルであり、 A は、硫酸メチル、臭化メチル、ヨウ化
 メチル、そして好ましくは塩化メチルのようなアニオン
 である) で表されるエステルクアット化合物を 50 重量
 %未満含有する、安定で均質の粘稠な柔軟剤調合物であ
 って、該エステルクアットは、メチルジエタノールアミ
 ンを脂肪酸でエステル化し、次いでこれを、好ましくは
 塩化メチルで四級化することによって調製され、ここで
 該脂肪酸は少なくとも 50 重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸を
 含み、少なくとも 50 モル%のジエステルクアットと少
 なくとも 10 モル%のモノエステルクアットを含有し、
 かつ、0.12 ミリ当量 / g 未満のエステルクアット活
 性材料の酸価を有する最終生成物を構成し、残余に水と
 有機溶媒とを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式、

【化 1】



(式中、 R^1 は、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOR}^2$ であり、 R^2 は $\text{C}_{11} - \text{C}_{21}$ - アルキル又はアルケニルであり、 A は、硫酸メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、そして好ましくは塩化メチルのようなアニオンである) で表されるエステルクアット化合物を 50 重量%未満含有する、安定で均質の粘稠な柔軟剤調合物であって、該エステルクアットは、メチルジエタノールアミンを脂肪酸でエステル化し、次いでこれを、好ましくは塩化メチルで四級化することによって調製され、ここで該脂肪酸は少なくとも 50 重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸を含み、少なくとも 50 モル%のジエステルクアット及び少なくとも 10 モル%のモノエステルクアットを含有し、かつ、0.12 ミリ当量/g 未満のエステルクアット活性材料の酸価を有する最終生成物を構成し、残余に水と有機溶剤とを含むことを特徴とする、調合物。

【請求項 2】

前記 $-\text{OCOR}^2$ 基が、52 乃至 90 重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸を含有する脂肪酸混合物から誘導されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記 $-\text{OCOR}^2$ 基が、55 乃至 85 重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸を含有する脂肪混合物から誘導されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記 $-\text{OCOR}^2$ 基が完全に水素添加された脂肪酸から好ましくは誘導され、ここで飽和 C_{18} 脂肪酸の量が請求項 2 乃至 3 で定義されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の液体繊維柔軟剤組成物の製造方法であって、製造温度を低下させ、かつ、安定で均質の粘稠な柔軟剤調合物を得るために、ジメチルジエタノールアミンエステルクアットの予混合物を調製するステップを含んでなることを特徴とする、製造方法。

【請求項 6】

前記予混合物の融解温度が約 25 乃至 65、最も好ましくは約 30 乃至 60 であることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記融解予混合物と、好ましくは水である液体担体との間の温度差が、15 まで、より好ましくは 12 まで、さらに好ましくは 10 までであることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の前記柔軟剤、ジメチルジエタノールアミンエステルクアット、好ましくは約 1 乃至 20% の活性材料を含有し、そして任意に安定剤、電解質、増粘剤、分散剤及び pH 調整剤のような、安定性、粘性、及び分散性を増強するための追加の添加成分を含有する、請求項 1 に記載の安定で粘稠な液体柔軟剤調合物。

【請求項 9】

前記安定剤が、可溶性の遷移金属塩と短鎖アミン誘導体のような無機化合物及び/又は有機化合物の群から選択可能であり、好ましくは、該金属塩が、 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 ZnSO_4 又は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ のような亜鉛塩及びアルミニウム塩であり、好ましくは、該短鎖アミン誘導体が少なくとも 1 つのヒドロキシエチル基を含有するアミン類の

10

20

30

40

50

群であることを特徴とする、請求項 8 に記載の安定で粘稠な液体柔軟剤調合組成物。

【請求項 10】

前記増粘剤が、改質ポリグルコピラノース類及び／又は改質セルロース類のような合成及び／又は天然の有機ポリマーの群から選択されることを特徴とする、請求項 8 に記載の安定で粘稠な液体柔軟剤調合組成物。

【請求項 11】

前記 pH 調整剤が有機酸又は無機酸であることを特徴とする、請求項 8 に記載の安定で粘稠な液体柔軟剤調合組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ジメチルジエタノールアミンエステルクアットを含有する液体柔軟剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エステルクアットは、最終製品において高い粘度を得るのに増粘剤の使用を余儀なくさせるという、粘稠な柔軟剤の製造に関する問題を引き起こすことで市場において一般に知られている。高い粘度はいくつかの国において特に重要であり、消費者が未だに製品の品質をその粘度に関連させているラテンアメリカ並びにアジアではより頻繁である。

【0003】

20

本発明において、製造法の温度を低下させることによって、エステルクアットをベースとする繊維柔軟剤の粘度を著しく増大させることが可能となり、それにより、最終調合物から増粘剤を著しく減少させるかあるいは完全に排除することさえ可能となる。基本的に、繊維柔軟剤の製造におけるエステルクアットを用いた作業の新たな選択肢が開示され、該柔軟剤は 60 を下回る温度で水に分散可能な高度に濃縮されたエステルクアット組成物からなる。

【0004】

多くの特許が繊維柔軟剤調合物のためにジメチルジエタノールアミンエステルクアットを使用することを特許請求の範囲に記載している。特許の国際公開第 01 / 42412 号明細書には、良好な着心地を提供する 30 未満の遷移温度を有する柔軟化合物の使用が請求されている。不飽和ジメチルジエタノールアミンエステルクアットは 30 未満の遷移温度を示すが、飽和されると本発明の好ましい組成物となり、これは該遷移温度よりも高い遷移温度を示す。特許の国際公開第 01 / 34743 号明細書においては、好ましい第四級アンモニウム化合物の内、ジメチルジエタノールアミンエステルクアットが例として挙げられている。しかしながら、該明細書でも金属キレート剤の必須の使用を請求している。特許の国際公開第 99 / 27046 号明細書は、半透明又は透明な液体組成物を包含するリンス添加繊維柔軟組成物用に使用可能なカチオン性化合物としてジメチルジエタノールアミンエステルクアットを例として挙げているが、ポリオキシアルキレンアルキルアミド界面活性剤を伴うことを必須としている。水と溶媒とを含む濃厚なエステルクアット組成物が、特開平 10 - 251972 号明細書に開示されている。しかしながら、この特許においてもまた、本発明では任意の成分として含まれるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の使用が必須であるとされている。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 国際公開第 01 / 42412 号明細書

【特許文献 2】 国際公開第 01 / 34743 号明細書

【特許文献 3】 国際公開第 99 / 27046 号明細書

【特許文献 4】 特開平 10 - 251972 号明細書

【特許文献 5】 欧州特許第 1584674 号明細書

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

最終的な柔軟剤調合物の粘度を最適にするのに重要ないくつかのパラメータが発見された。実施例から明らかなように、原材料の酸価は、0.12ミリ当量(meq)/g未満のエステルクアット活性材料でなくてはならず、そうでなければ、最終的な柔軟剤調合物の粘度は著しく低下することになる。

【課題を解決するための手段】

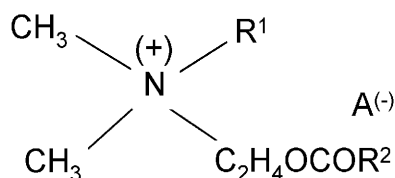
【0007】

本発明は、式、

10

【0008】

【化1】



【0009】

(式中、 R^1 は、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOR}^2$ であり、 R^2 は $\text{C}_{11}-\text{C}_{21}$ -アルキル又はアルケニルであり、 A は、硫酸メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、そして好ましくは塩化メチルのようなアニオンである)で表されるエステルクアット化合物を50重量%未満含有する、液体のエステルクアット組成物であって、ここで、該エステルクアットは、メチルジエタノールアミンを脂肪酸でエステル化し、次いでこれを、好ましくは塩化メチルで四級化することによって調製され、該脂肪酸は少なくとも50重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸を含み、そしてこのエステルクアットは少なくとも50モル%のジエステルクアット及び少なくとも10モル%のモノエステルクアットを含有し、かつ、0.12ミリ当量/g未満のエステルクアット活性材料の酸価を有し、残余に水と有機溶媒とを含む。

20

【0010】

$-\text{COR}^2$ 基は、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミスチル酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、エイコサン酸、ベヘン酸及びエルカ酸などの天然に見出される脂肪酸から誘導されるのが好ましい。 $-\text{COR}^2$ 基を含む好ましい酸には、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{18}$ ココ脂肪酸、獣脂脂肪酸、完全にあるいは部分的に硬化された(水素添加された)獣脂脂肪酸、パーム脂肪酸、部分的に又は完全に水素添加されたパーム脂肪酸又はステアリン酸が包含される。

30

【0011】

これらのエステルクアットは、例えばメチルジエタノールアミンを、式 R^2COOH で表される脂肪酸でエステル化し、続いて好ましくは塩化メチル又は硫酸ジメチル、あるいはメチル基を導入するその他の四級化剤で四級化することによるそれ自体既知の方法で製造される。使用する脂肪酸は、少なくとも50重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸を含むような部類のものでなくてはならない。好ましくは、脂肪酸は植物及び/又は動物の脂肪酸から誘導され、かつ、少なくとも50重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸、より好ましくは、52~90重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸、さらに好ましくは、55~85重量%の飽和 C_{18} 脂肪酸を含む。メチルジエタノールアミンと脂肪酸との間のエステル化におけるモル関係は、該関係が、少なくとも50モル%のジエステルクアットと、少なくとも10モル%のモノエステルクアットが維持されるようなものでなくてはならない。

40

【0012】

作業温度を低下させ、その結果、最終的な柔軟剤調合物の粘度を増大するために、水及び溶媒と共にジメチルジエタノールアミンエステルクアットの濃厚な予混合物を製造することができる。ジメチルジエタノールアミンエステルクアットの予混合物の融解温度は、

50

約 25 乃至 65 、より好ましくは 30 乃至 60 でなければならない。また、融解したエステルクアット予混合物と、好ましくは水である液体担体との間の温度差は、15 以下、より好ましくは 12 以下、さらに好ましくは 10 以下でなくてはならない。

【0013】

エステル化工程において、さらにはジメチルジエタノールアミンエステルクアット予混合物中にも有機溶媒が存在することにより、本発明の液体柔軟剤組成物は、そのような有機溶媒を少量含有する。

【0014】

一般に、最終的なエステルクアット中の適当な有機溶媒は、一価又は多価のアルコールである。メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、直鎖状及び分岐状のブタノール、グリセリン及びこれらのアルコールの混合物のような、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコールを用いるのが好ましい。その他の好ましい溶媒は、2000 未満の相対分子量を有するポリエチレングリコールである。特許請求の範囲に記載の組成物はこれら有機溶媒を組成物全体の 0.13 ~ 18 重量%の量で含んでよい。意図する用途により、本発明による組成物は、前述の化合物に加えて、例えば、安定剤、香料、着色料、ヒドロトープ、消泡剤、重合化剤又はその他の増粘剤、乳白剤、保存剤、防腐剤、pH 調整剤のような、それぞれの場合に習慣的で特定の添加剤及び助剤を含んでいる。

10

【0015】

本発明の製造方法をより簡単にするべく、45 倍にまで希釈することができるよう、エステルクアットと添加剤とをそれぞれ同じモル比及び / 又は質量比で含む濃縮な予混合物 (pre-mixture) を調製することができる。溶媒、水又は最終調合物の一部となり得るいずれかの成分などのその他の成分を添加することができる。

20

【0016】

安定剤及び / 又はその他の添加剤は、特定の有機化合物及び / 又は無機化合物、好ましくは電解質及び / 又は短鎖アミン誘導体の群から選択することができる。これらエステルクアットを含有する水性組成物の問題とは、該組成物が加水分解を受けるため、長時間の保管にわたって安定ではないことである。アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の他に、その他の金属塩もまたエステルクアットの加水分解を防ぐことができることが発見された。

30

【0017】

水性エステルクアット組成物の安定性を増強するために、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩などの塩を添加することができる。しかしながら、好ましい塩は遷移金属塩であり、より好ましくは $ZnSO_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 又は $Al_2(SO_4)_3$ のような亜鉛の塩又はアルミニウムの塩である。これらの塩は、好ましくは 0.002 ~ 10.0 重量%、より好ましくは 0.03 ~ 5.0 重量%、さらに好ましくは 0.04 ~ 3.0 重量%の量で存在させてよい。

【0018】

本発明による組成物は、最終的な柔軟剤調合において、上記塩を本明細書に開示のジメチルジエタノールアミンエステルクアットに混合することによって製造することができる。該塩は、柔軟剤の製造工程の間であればいつでも、固体形態又は水溶液形態のいずれかの形態で添加することができる。特許請求の範囲に記載の組成物を製造するためには加熱し、かつ攪拌することが推奨される。

40

【0019】

本発明の組成物は、希土類金属塩、脂肪酸の金属塩、フタロシアニン金属錯体、フタロシアニン金属塩又はキレート剤の存在があってもよい。

【0020】

安定剤に関するその他の選択肢としては、少なくとも 1 つのヒドロキシエチル基を有するアミン類の群から選択することが可能な短鎖アミン類である。

【0021】

必要に応じて添加して良い好ましい増粘剤は、脂肪アルコール、硬化ヒマシ油、長鎖脂

50

肪酸の塩であり、これらは0乃至15重量%、特に0.2乃至14重量%の量で用いることが好ましく、特に、キサンタンガム、グアーガム(guar guar)、寒天、アルギナート類及びチロース類、カルボキシメチルセルロースとヒドロキシエチルセルロース、脂肪酸の比較的高分子量のポリエチレングリコールモノ-及びジ-エステル類、並びにポリアクリレート類、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、及び電解質であってよい。これらは、改質ポリグルコピラノース類及び/又は改質セルロース類などの合成及び/又は天然の有機ポリマーの群から選択することもできる。

【0022】

本発明の組成物は、水を必要温度まで加熱し、次いで融解エステルクアット予混合物を添加し、均質の繊維柔軟剤が得られるまで攪拌することによって製造することができる。

10

【0023】

本発明の請求項1に記載のジメチルジエタノールアミンエステルクアットをベースとする、安定で、均質で、かつ粘稠な繊維柔軟剤調合物を得る手順の例は以下の通りである。

- I. 水を45℃まで加熱すること、
- II. ジメチルジエタノールアミンエステルクアット予分散物を50℃で添加すること、
- III. おおよそ150rpmで30分間攪拌しながら冷却すること、
- IV. 15分間攪拌しながら急速に冷却すること。

【0024】

本発明で開示される方法及びジメチルジエタノールアミンエステルクアットによって調製された繊維柔軟剤調合物は、特に表I及び表IIに示されるように、低活性材料レベルに対して良好な粘性結果を示す。さらに、表Iは、繊維柔軟剤調合物の粘性に対して酸価が重要な効果を有することを証明している。該酸価は、飽和C18の含有量とエステル分布とに加えて本発明で開示される重要なパラメータである。表IIに、DSDMAC及びトリエタノールアミンエステルクアットなどのその他周知の柔軟活性剤との比較を示す。後者については、特許の欧州特許第1584674号明細書に開示されているようにトリエタノールアミンエステルクアットのブレ分散物が用いられた。このブレ分散物は、該発明に開示の塩化ジメチルジエタノールアンモニウムエステルクアットのために調製されたものであり、結果として得られる粘度を増大させるために製造温度を低下させるのに用いられる。

20

【0025】

これらの結果は、本発明において開示のジメチルジエタノールアミンエステルクアットにより、2%の活性材料(am)を含有する繊維柔軟剤に対してでさえ粘稠な柔軟剤調合物が得られ、かつ、繊維柔軟剤の粘度の結果は、他の2つの引用柔軟活性剤によって調製した繊維柔軟剤よりも明らかに優れている。本発明において開示のジメチルジエタノールアミンエステルクアットをベースとする繊維柔軟剤調合物と同じ粘度レベルを達成した市販のトリエタノールアミンエステルクアットをベースとする柔軟剤調合物について、多量の増粘剤が必要であろうことに注目することが重要である。これは、実際に、そのブレ分散物を用いる場合でさえ、低活性材料含有量で作業するときの低い繊維柔軟剤の粘度値という市販のトリエタノールアミンエステルクアットの特徴である。

30

【0026】

40

【表 1】

表 I

	ジメチルジエタノールアミン エステルクアット 1	ジメチルジエタノールアミン エステルクアット 2	ジメチルジエタノールアミン エステルクアット 3
飽和 C18 含有量 (%)	> 50%	> 50%	> 50%
酸価 (最終生成物のミリ当量/g)	0.132	0.031	0.031
ジエステル含有量 (モル%)	> 50%	> 50%	> 50%
モノエステル含有量 (モル%)	> 10%	> 10%	> 10%
2%am を有する 繊維柔軟剤の粘度 (mPas)	20	1275	1730
4%am を有する 繊維柔軟剤の粘度 (mPas)	550	2790	2735

10

【 0 0 2 7 】

【表 2】

表 II

	ジメチルジエタノールアミン エステルクアット 2	塩化ジステアリルジメチルアンモニウム DSDMAC	トリエタノールアミン エステルクアット
2%am を有する 繊維柔軟剤の粘度 (mPas)	1275	35	20
4%am を有する 繊維柔軟剤の粘度 (mPas)	2790	2165	210

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/005860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D1/62

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)
C11D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 42 038 C1 (HENKEL KGAA [DE]) 11 December 1997 (1997-12-11) page 2, lines 21-29; examples V1-V4	1-11
A	US 5 523 433 A (TONEY CHRISTOPHER J [US] ET AL) 4 June 1996 (1996-06-04) column 1, lines 23-42; claims 1-14; example 1	1-11
A	WO 2006/041954 A (PROCTER & GAMBLE [US]; BRUSH LISA GRACE [US]; WAHL ERROL HOFFMAN [US];) 20 April 2006 (2006-04-20) examples XXIX-XXXIV	1-11
A	WO 94/20597 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 15 September 1994 (1994-09-15) page 1, lines 23-31; examples I, IA, X -/-	1-11

☒ 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 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

21 September 2007

Date of mailing of the international search report

01/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klier, Erich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/005860

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 096 055 A1 (KAO CORP [JP]) 2 May 2001 (2001-05-02) paragraph [0005]; examples 2,3,8,comp.examp,2; tables 1,2 -----	1-11
A	US 2006/089293 A1 (FRANKENBACH GAYLE M [US]) 27 Apr11 2006 (2006-04-27) paragraphs [0002], [0165]; claim 1; examples 1,2 -----	1-11
A	EP 1 103 650 A1 (KAO CORP [JP]) 30 May 2001 (2001-05-30) paragraph [0003]; examples 10,12,comp.,examp.3,comp.,examp.7 -----	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/005860

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19642038	C1	11-12-1997	EP 0835863 A1 ES 2188842 T3	15-04-1998 01-07-2003
US 5523433	A	04-06-1996	EP 0710513 A1	08-05-1996
WO 2006041954	A	20-04-2006	CA 2583452 A1 EP 1807496 A1	20-04-2006 18-07-2007
WO 9420597	A	15-09-1994	AT 191743 T AU 6271294 A BR 9405945 A CA 2157178 A1 CN 1288985 A CN 1288986 A CN 1121352 A DE 69423963 D1 DE 69423963 T2 DK 687291 T3 EP 0687291 A1 ES 2144515 T3 FI 954084 A GR 3033212 T3 JP 8507766 T JP 3902783 B2 JP 2006138063 A NO 953415 A PT 687291 T US 5562849 A US 5574179 A US 5545340 A	15-04-2000 26-09-1994 30-01-1996 15-09-1994 28-03-2001 28-03-2001 24-04-1996 18-05-2000 16-11-2000 03-07-2000 20-12-1995 16-06-2000 31-08-1995 31-08-2000 20-08-1996 11-04-2007 01-06-2006 01-11-1995 29-09-2000 08-10-1996 12-11-1996 13-08-1996
EP 1096055	A1	02-05-2001	DE 69927034 D1 DE 69927034 T2 ES 2249006 T3 WO 9964661 A1 US 6521588 B1	06-10-2005 13-07-2006 16-03-2006 16-12-1999 18-02-2003
US 2006089293	A1	27-04-2006	NONE	
EP 1103650	A1	30-05-2001	WO 9964660 A1 US 6410502 B1	16-12-1999 25-06-2002

フロントページの続き

(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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジャロッティ・マンリオ

ブラジル連邦共和国、サンパウロ州、01421-001 サンパウロ、セルケイラ・セザル、アラメダ・イトゥ、1.420、アプトゥ・101

(72)発明者 ヌネス・ジェオルジェ・イタロ・ピトンベイル

ブラジル連邦共和国、サンパウロ州、04304-011 サンパウロ、アヴェニダ・ファグンデス・フィロ、789-アプトゥ・55

(72)発明者 ディ・モハエス・パトリシア・ハモス・ペ

ブラジル連邦共和国、サンパウロ州、0877-001 モギ・ダス・クルゼス、ロテ・11、クワドラ・66、エストラダ・ドゥ・イタペティ、100

(72)発明者 ディ・アルメイダ・ナタナエル

ブラジル連邦共和国、サンパウロ州、08790-360 モギ・ダス・クルゼス、ファ・ヨシオ・ホンダ、13

(72)発明者 バルジェ・クラウディア

ブラジル連邦共和国、サンパウロ州、04022-002 サンパウロ、ファ・エスタド・ディ・イスハエル、899

(72)発明者 クメ・グスタヴォ

ブラジル連邦共和国、サンパウロ州、05586-000 サンパウロ、ファ・イキリリム、125、アプトゥ・04-ベ

(72)発明者 アカシオ・デニセ・アカヘシダ

ブラジル連邦共和国、サンパウロ州、09450-000 リオ・グランデ・ダ・セハ、ファ・ジュキティバ、74

Fターム(参考) 4L033 AB01 AC02 BA86