

(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2016-522857

(P2016-522857A)

(43) 公表日 平成28年8月4日(2016.8.4)

(51) Int.Cl.

C 11 D 7/32 (2006.01)
C 11 D 7/34 (2006.01)
C 11 D 7/26 (2006.01)
C 11 D 7/22 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

F 1

C 11 D 7/32
C 11 D 7/34
C 11 D 7/26
C 11 D 7/22
C09K 3/00

テーマコード(参考)

4 HOO 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2016-515703 (P2016-515703)
(86) (22) 出願日 平成26年5月13日 (2014.5.13)
(85) 翻訳文提出日 平成28年1月22日 (2016.1.22)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2014/059727
(87) 國際公開番号 WO2014/191199
(87) 國際公開日 平成26年12月4日 (2014.12.4)
(31) 優先権主張番号 13169341.8
(32) 優先日 平成25年5月27日 (2013.5.27)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
n, G e r m a n y
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者 ビール, マルクス クリストイアン
ドイツ、68159 マンハイム、エー
7, 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高濃度で錯化剤を含有する水溶液

(57) 【要約】

(A) 30から60質量%の範囲内の、メチルグリシン二酢酸のアルカリ金属塩およびグルタミン酸二酢酸のアルカリ金属塩から選択される錯化剤と、

(B) 1から25質量%の範囲内の、スルホン酸または有機酸の少なくとも1種の塩とを含む水溶液であって、百分率がそれぞれの水溶液の総質量に対する、水溶液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 30から60質量%の範囲内の、メチルグリシン二酢酸のアルカリ金属塩およびグルタミン酸二酢酸のアルカリ金属塩から選択される錯化剤と、

(B) 1から25質量%の範囲内の、スルホン酸または有機酸の少なくとも1種の塩とを含む水溶液であって、百分率がそれぞれの水溶液の総質量に対し、前記水溶液が界面活性剤を含まない、水溶液。

【請求項 2】

9から13の範囲内のpH値を有する、請求項1に記載の水溶液。

【請求項 3】

(B) が、酢酸、酒石酸、乳酸、マレイン酸、フマル酸、およびリンゴ酸のアルカリ金属塩から選択される、請求項1または2に記載の水溶液。

【請求項 4】

塩(B)がメチルスルホン酸のアルカリ金属塩から選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の水溶液。

【請求項 5】

(C) 400から10,000g/molの範囲内の平均分子量M_nを有する少なくとも1種のポリエチレングリコール

をさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の水溶液。

【請求項 6】

請求項1から5のいずれか一項に記載の水溶液を製造するための方法であって、錯化剤(A)の水溶液と塩(B)とを合わせる工程を含む方法。

【請求項 7】

ランドリーケアまたは食器洗浄用配合物を製造するための、請求項1から5のいずれか一項に記載の水溶液を使用する方法。

【請求項 8】

管または容器中で輸送するための、請求項1から5のいずれか一項に記載の水溶液を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

(A) 30から60質量%の範囲内の、メチルグリシン二酢酸のアルカリ金属塩およびグルタミン酸二酢酸のアルカリ金属塩から選択される錯化剤と、

(B) 1から25質量%の範囲内の、スルホン酸または有機酸の少なくとも1種の塩とを含む水溶液であって、百分率がそれぞれの水溶液の総質量に対し、前記水溶液が界面活性剤を含まない、水溶液を対象とする。

【背景技術】

【0002】

メチルグリシン二酢酸(MGDA)およびグルタミン酸二酢酸(GLDA)ならびにこれらのそれぞれのアルカリ金属塩などの錯化剤は、Ca²⁺やMg²⁺などのアルカリ土類金属イオンのための有用な金属イオン封鎖剤である。そのため、これらの錯化剤は、衣料用洗剤などの多様な目的および自動食器洗い(ADW)製剤、特にいわゆるリン酸塩不含衣料用洗剤およびリン酸塩不含ADW製剤に推奨され、使用される。そのような錯化剤を輸送するには、大抵の場合、顆粒などの固体または水溶液が適用される。

【0003】

顆粒および粉末は、輸送される水の量を無視することができるので、有用であるが、ほとんどの混合および製剤化プロセスには、余分な溶解工程が要求される。

【0004】

多くの工業的使用者が、錯化剤を、可能な限り高度に濃縮された水溶液で得ることを望

10

20

30

40

50

む。所望の錯化剤の濃度が低いほど、輸送される水が多くなる。前記水は、輸送の費用を増大させ、また後程除去する必要がある。MGDAの約40質量%溶液、さらにGLDAの45質量%溶液を製造し、室温で貯蔵し得るが、局所的または一時的に溶液が冷えると、それぞれの錯化剤の沈殿、ならびに不純物による核生成につながり得る。前記沈殿は、管および容器中の堆積層、ならびに／または製剤中の不純物もしくは不均一性につながり得る。

【0005】

可溶化剤、例えば溶解度向上ポリマーまたは界面活性剤を加えることによって、錯化剤の溶解度を高めることを試みることができる。しかし、多くの使用者は、自身の洗剤配合に柔軟性があることを望み、錯化剤中のポリマー性または界面活性添加剤を避けることを望む。

10

【0006】

それぞれの錯化剤の溶解度を高め得る添加剤が考えられ得るが、そのような添加剤は、それぞれの錯化剤の特性に悪影響を与えるべきではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明の目的は、界面活性剤またはポリマーを添加せずに、ゼロから50の範囲内の温度で安定である、MGDAやGLDAなどの錯化剤の高度に濃縮された水溶液を提供することであった。さらに、本発明の目的は、ゼロから50の範囲内の温度で安定である、MGDAやGLDAなどの錯化剤の高度に濃縮された水溶液を製造するための方法を提供することであった。そのような方法も、そのような水溶液も、それぞれの錯化剤の特性に悪影響を与える添加剤の使用を必要とするべきではない。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

よって、冒頭で定義した水溶液が見出されており、以後、本発明による水溶液とも称する。

【0009】

本発明による水溶液は、

(A) 30から60質量%の範囲内の錯化剤であって、以後、「錯化剤(A)」とも称される、メチルグリシン二酢酸のアルカリ金属塩およびグルタミン酸二酢酸のアルカリ金属塩から選択される錯化剤と、

30

(B) 以後「塩(B)」とも称される、1から25質量%の範囲内の、スルホン酸または有機酸の少なくとも1種の塩とを含有し、前記水溶液が界面活性剤を含まず、百分率は本発明による水溶液の総質量に対する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

錯化剤(A)は、メチルグリシン二酢酸のアルカリ金属塩およびグルタミン酸二酢酸のアルカリ金属塩から選択される。

【0011】

本発明の文脈では、メチルグリシン二酢酸のアルカリ金属塩は、メチルグリシン二酢酸のリチウム塩、カリウム塩および好ましくはナトリウム塩から選択される。メチルグリシン二酢酸は、それぞれのアルカリで部分中和または好ましくは全中和されていてもよい。好ましい一実施形態では、平均でMGDAの2.7から3個のCOOH基が、アルカリ金属で、好ましくはナトリウムで中和されている。特に好ましい一実施形態では、錯化剤(A)は、MGDAの三ナトリウム塩である。

40

【0012】

同様に、グルタミン酸二酢酸のアルカリ金属塩は、グルタミン酸二酢酸のリチウム塩、カリウム塩および好ましくはナトリウム塩から選択される。グルタミン酸二酢酸は、それぞれのアルカリで部分中和または好ましくは全中和されていてもよい。好ましい一実施形

50

態では、平均で G L D A の 3 . 5 から 4 個の C O O H 基が、アルカリ金属で、好ましくはナトリウムで中和されている。特に好ましい一実施形態では、錯化剤 (A) は、G L D A の四ナトリウム塩である。

【 0 0 1 3 】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、錯化剤 (A) として、30から60質量%の範囲内の、好ましくは35から50質量%、さらにより好ましくは37から45質量%のM G D A のアルカリ金属塩を含有する。

【 0 0 1 4 】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、30から60質量%の範囲内の、好ましくは45から58質量%、さらにより好ましくは46から53質量%のG D A のアルカリ金属塩を錯化剤 (A) として含有する。

10

【 0 0 1 5 】

錯化剤 (A) は、M G D A またはG L D A のアルカリ金属塩のラセミ混合物、およびL - M G D A のアルカリ金属塩、L - G L D A のアルカリ金属塩、D - M G D A のアルカリ金属塩、D - G L D A のアルカリ金属塩などの純粋なエナンチオマー、およびエナンチオマー富化された異性体の混合物から選択することができる。

20

【 0 0 1 6 】

いずれにしても、錯化剤 (A) の少量が、アルカリ金属以外のカチオンを有していてもよい。したがって、合計の錯化剤 (A) の少量、例えば0 . 0 1 から 5 m o l % が、M g²⁺ やC a²⁺ などのアルカリ土類金属カチオン、またはF e⁺² もしくはF e³⁺ カチオンを有することが可能である。

20

【 0 0 1 7 】

本発明による水溶液は、

(B) 1 から 2 5 質量% の範囲内の、好ましくは3から15質量%の塩 (B) をさらに含む。

【 0 0 1 8 】

本発明の文脈では、塩 (B) は、モノ - およびジカルボン酸の塩から選択される。さらに、塩 (B) は、このように、錯化剤 (A) とは異なる。

30

【 0 0 1 9 】

本発明の好ましい一実施形態では、塩 (B) は、酢酸、酒石酸、乳酸、マレイン酸、フマル酸、およびリンゴ酸のアルカリ金属塩から選択される。

30

【 0 0 2 0 】

塩 (B) の好ましい例は、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウムである。

【 0 0 2 1 】

本発明の一実施形態では、塩 (B) は、メチルスルホン酸のカリウム塩であり、好ましくはメチルスルホン酸のナトリウム塩である。

40

【 0 0 2 2 】

本発明による水溶液は、水をさらに含有する。本発明の一実施形態では、本発明による水溶液において、錯化剤 (A) および塩 (B) 、および任意選択で無機塩基の残部は、水である。他の実施形態では、本発明による水溶液は、錯化剤 (A) および塩 (B) および水以外の、1種または複数の液体または固体を含有し得る。

40

【 0 0 2 3 】

本発明による水溶液は、界面活性剤を含まない。界面活性剤を含まないとは、本発明の文脈では、錯化剤 (A) の量に対して、界面活性剤の総含有量が0 . 1 質量% 以下であることを意味するものとする。好ましい一実施形態では、「界面活性剤を含まない」という用語は、5 0 p p m から 0 . 0 5 % の範囲内の濃度を包含するものとし、p p m と % の両方が、それぞれ質量 p p m または質量 % を指し、水溶液の総質量に対する。

【 0 0 2 4 】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、9から14、好ましくは10 . 5 から13の範囲内のp H 値を有する。p H 値は周囲温度で決定される。

50

【0025】

本発明による水溶液は、好ましくはポリマーを含まない。ポリマーを含まないとは、本発明の文脈では、錯化剤(A)の量に対して、界面活性剤の総含有量が0.1質量%以下であることを意味するものとする。しかしながら、本発明の文脈では、ポリエチレングリコール(C)はポリマーとは考えられない。

【0026】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、少なくとも1種の無機塩基、例えば水酸化カリウムまたは好ましくは水酸化ナトリウムを含有し得る。錯化剤中のCOOH基の合計に対して、0.1から20mol%の量の無機塩基が好ましい。

【0027】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、

(C)400から10,000g/molの範囲内の、好ましくは600から6,000g/molの平均分子量M_nを有する少なくとも1種のポリエチレングリコールであって、以後「ポリエチレングリコール(C)」とも称される、ポリエチレングリコールをさらに含む。

【0028】

本発明の一実施形態では、ポリエチレングリコール(C)は、例えば1分子あたり1個のメチル基で、キャッピングされていてもよく、すなわちポリエーテルに変換されていてもよい。別の実施形態では、ポリエチレングリコール(C)は、1分子あたり2個のヒドロキシル基を有する。

10

【0029】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、1から20質量%の範囲内の、好ましくは5から15質量%のポリエチレングリコール(C)を含有し得る。

【0030】

ポリエチレングリコール(C)の平均分子量M_nは、例えば、好ましくはDIN 53240-1:2012-07によって、ヒドロキシル価を決定することによって決定することができる。

20

【0031】

本発明の他の実施形態では、本発明による水溶液は、ポリエチレングリコール(C)を含有しない。

30

【0032】

本発明の一実施形態では、錯化剤(A)は、その合成に由来する少量の不純物、例えば乳酸、アラニン、プロピオン酸などを含有し得る。この文脈における「少量」とは、錯化剤(A)に対して、合計で0.1から1質量%を指す。

【0033】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、DIN 53018-1:2008-09によって25で決定して、80から500mPa·sの範囲内の、好ましくは100mPa·sまでの動的粘度を有し得る。

【0034】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、DIN EN 1557:1997-03によって25で決定して、15から400の範囲内の、好ましくは360までのハーゼンによる色数を有し得る。

40

【0035】

本発明の一実施形態では、本発明による水溶液は、31から65質量%の範囲内の、好ましくは少なくとも38質量%の総固形分を有する。

【0036】

本発明による水溶液は、錯化剤(A)の固体沈殿物または他の固体を有する極端に低い傾向を示す。したがって、これらの水溶液は、それぞれの本発明による水溶液の凝固点に近い温度でも、管および/または容器中で残留物なしに貯蔵および輸送することができる。

50

【0037】

したがって、本発明の別の態様は、管または容器中で輸送するための、本発明による水溶液を使用する方法である。管または容器中の輸送は、本発明の文脈では、好ましくは錯化剤(A)が製造されるプラントの部分を指さず、錯化剤(A)が製造されたそれぞれの製造プラントの一部を形成する貯蔵庫も指さない。容器は、例えば、タンク、瓶、カート、ロードコンテナ(road container)、およびタンク車から選択することができる。管は任意の、例えば5cmから1mの範囲内の直径を有することができ、管は錯化剤(A)のアルカリ性溶液に対して安定である任意の材料で作製することができる。管における輸送は、輸送システム全体の一部を形成するポンプも含むことができる。

【0038】

本発明の別の態様は、本発明による水溶液を製造するための方法であって、本発明の方法とも称される方法である。本発明の方法は、錯化剤(A)の水溶液と塩(B)とを合わせる工程であって、前記塩(B)は固体としてまたは水溶液中に適用される、工程を含む。

【0039】

一実施形態では、前記合わせる工程の後に、過剰な水を除去してもよい。本発明の方法において、目安として、特に錯化剤(A)の水溶液が40質量%未満、特に35質量%未満の濃度を有するような実施形態では、水が除去され得る。

【0040】

本発明の一実施形態では、錯化剤(A)の水溶液と塩(B)とを合わせることは、30から75の範囲内の温度、好ましくは25から50で行ってもよい。本発明の別の実施形態では、錯化剤(A)の水溶液は、周囲温度またはわずかに高温、例えば21から29の範囲内で、塩(B)と合わせることができる。

【0041】

本発明の方法は、任意の圧力で、例えば500mbarから25barの範囲内の圧力で行うことができる。常圧が好ましい。

【0042】

本発明の方法は、任意の種類の容器中で、例えば攪拌槽型反応器中で、または塩(B)を投入するための手段を有する管中で、またはビーカー、フラスコもしくは瓶中で行うことができる。

【0043】

水の除去は、例えば、膜を使用してまたは蒸発によって達成することができる。水の蒸発は、20から65の範囲内の温度で、攪拌しながらまたは攪拌せずに、水を留去することによって、行うことができる。

【0044】

本発明の別の態様は、ランドリーケア(laundry care)または食器洗浄用配合物を製造するための、本発明による水溶液を使用する方法であり、前記態様は本発明の使用または本発明の適用とも称される。本発明の別の態様は、少なくとも1種の本発明による水溶液を使用することによって、ランドリーケアまたは食器洗浄用配合物を製造するための方法である。本発明の使用およびその方法は、少なくとも1種の本発明による水溶液と、ランドリーケアまたは食器洗浄用配合物用の少なくとも1種の成分、例えば少なくとも1種の界面活性剤とを混合する工程を含み、任意選択でその後に水が少なくとも部分的に除去される。

【0045】

本発明を以下の実施例によってさらに説明する。

【実施例】

【0046】

百分率は、別段の明記がない限り、質量%を指す。

【0047】

以下の物質を使用した：

10

20

30

40

50

錯化剤（A.1）：M G D A の三ナトリウム塩、40質量%水溶液、pH値：13として提供

塩（B.1）：酢酸ナトリウム、固体

塩（B.2）：酢酸カリウム、固体

【0048】

I. 本発明による濃縮された水溶液の製造

【0049】

I. 1 (A.1) および (B.1) を含有する水溶液の製造

プラスチック栓付きの25mlガラス瓶に、22.5gの上記(A.1)の40質量%水溶液を入れた。これを75に加温した。前記溶液に、繰り返し振とうしながら、2.5gの(B.1)を加えた。生じた水溶液の総固形分は、46質量%であった。これは澄明な溶液であり、23で30日後でも、M G D A の結晶化または沈殿の兆候を示さなかった。

10

【0050】

I. 2 (A.1) および (B.1) を含有する水溶液の製造

プラスチック栓付きの25mlガラス瓶に、20gの上記(A.1)の40質量%水溶液を入れた。これを75に加温した。前記溶液に、繰り返し振とうしながら、5gの(B.1)を加えた。生じた水溶液の総固形分は、52質量%であった。これは澄明な溶液であり、23で30日後でも、M G D A の結晶化または沈殿の兆候を示さなかった。

20

【0051】

I. 3 (A.1) および (B.2) を含有する水溶液の製造

プラスチック栓付きの25mlガラス瓶に、22.5gの上記(A.1)の40質量%水溶液を入れた。これを75に加温した。前記溶液に、繰り返し振とうしながら、2.5gの(B.2)を加えた。生じた水溶液の総固形分は、46質量%であった。これは澄明な溶液であり、23で30日後でも、M G D A の結晶化または沈殿の兆候を示さなかった。

【0052】

I. 4 (A.1) および (B.2) を含有する水溶液の製造

プラスチック栓付きの25mlガラス瓶に、20gの上記(A.1)の40質量%水溶液を入れた。これを75に加温した。前記溶液に、繰り返し振とうしながら、5gの(B.2)を加えた。生じた水溶液の総固形分は、52質量%であった。これは澄明な溶液であり、23で30日後でも、M G D A の結晶化または沈殿の兆候を示さなかった。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/059727															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D7/26 C11D7/32 C11D7/34 ADD.																	
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2012/028203 A1 (ECOLAB INC [US]) 8 March 2012 (2012-03-08) page 21, lines 9-24 page 30, lines 1-9 claims; examples</td> <td style="padding: 2px;">1-3,5-7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- page 1, lines 9-24 page 30, lines 1-9 claims; examples</td> <td style="padding: 2px;">4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- WO 2012/025160 A1 (ECOLAB INC [US]) 1 March 2012 (2012-03-01) page 1, paragraph 1; claims; examples</td> <td style="padding: 2px;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- WO 2012/142396 A1 (BASF SE [DE]) 18 October 2012 (2012-10-18) paragraphs [0017] - [0029], [0039], [0040]; claims; examples</td> <td style="padding: 2px;">1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2012/028203 A1 (ECOLAB INC [US]) 8 March 2012 (2012-03-08) page 21, lines 9-24 page 30, lines 1-9 claims; examples	1-3,5-7	A	----- page 1, lines 9-24 page 30, lines 1-9 claims; examples	4	A	----- WO 2012/025160 A1 (ECOLAB INC [US]) 1 March 2012 (2012-03-01) page 1, paragraph 1; claims; examples	1-7	A	----- WO 2012/142396 A1 (BASF SE [DE]) 18 October 2012 (2012-10-18) paragraphs [0017] - [0029], [0039], [0040]; claims; examples	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	WO 2012/028203 A1 (ECOLAB INC [US]) 8 March 2012 (2012-03-08) page 21, lines 9-24 page 30, lines 1-9 claims; examples	1-3,5-7															
A	----- page 1, lines 9-24 page 30, lines 1-9 claims; examples	4															
A	----- WO 2012/025160 A1 (ECOLAB INC [US]) 1 March 2012 (2012-03-01) page 1, paragraph 1; claims; examples	1-7															
A	----- WO 2012/142396 A1 (BASF SE [DE]) 18 October 2012 (2012-10-18) paragraphs [0017] - [0029], [0039], [0040]; claims; examples	1-7															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.															
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																	
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report																
13 June 2014	26/06/2014																
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Péntek, Eric																

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/059727

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2012028203	A1	08-03-2012	EP WO	2611896 A1 2012028203 A1	10-07-2013 08-03-2012	
WO 2012025160	A1	01-03-2012	EP WO	2609185 A1 2012025160 A1	03-07-2013 01-03-2012	
WO 2012142396	A1	18-10-2012	AU CA CN EP KR TW US WO	2012242671 A1 2833150 A1 103562144 A 2697171 A1 20140022068 A 201323604 A 2012260938 A1 2012142396 A1	14-11-2013 18-10-2012 05-02-2014 19-02-2014 21-02-2014 16-06-2013 18-10-2012 18-10-2012	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 グライントル,トマス
ドイツ、67133 マクスドルフ、リーツブルクシュトラーセ 23

(72)発明者 ハルトマン,マルクス
ドイツ、67434 ノイシュタット、カスタニエンヴェーク 24

(72)発明者 スタッフェル,ウォルフガング
ドイツ、67166 オッターシュタット、ネメターシュトラーセ 53

(72)発明者 レイノーゾ ガルシア,マルタ
ドイツ、69221 ドッセンハイム、アム レーブガルテン 29

Fターム(参考) 4H003 DA01 DA17 DA19 EB07 EB08 EB13 EB22 EB36 FA07 FA28