

(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2011-515597

(P2011-515597A)

(43) 公表日 平成23年5月19日(2011.5.19)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**D 2 1 H 21/28 (2006.01)** D 2 1 H 21/28 Z 4 L 0 5 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-501169 (P2011-501169)  
 (86) (22) 出願日 平成21年3月12日 (2009. 3. 12)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年11月2日 (2010. 11. 2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/052921  
 (87) 国際公開番号 W02009/118248  
 (87) 国際公開日 平成21年10月1日 (2009. 10. 1)  
 (31) 優先権主張番号 08102906.8  
 (32) 優先日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)  
 (31) 優先権主張番号 08171223.4  
 (32) 優先日 平成20年12月10日 (2008. 12. 10)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)  
 (31) 優先権主張番号 08171480.0  
 (32) 優先日 平成20年12月12日 (2008. 12. 12)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 398056207  
 クラリアント・ファイナンス・(ビーブイ  
 アイ)・リミテッド  
 イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、  
 ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、  
 シトコ ビルディング (番地なし)  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛冶澤 實  
 (74) 代理人 100139527  
 弁理士 上西 克礼  
 (74) 代理人 100164781  
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された光学的増白組成物

(57) 【要約】

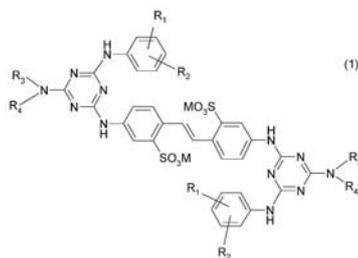
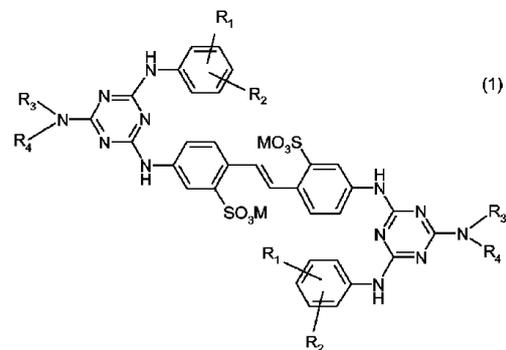
以下：

(a) 式(1)で表される少なくとも1種の光学的光沢剤；

(b) マグネシウム塩；および

(c) 天然デンプン、酵素的に加工されたデンプンまたは化学的に加工されたデンプンからなる群から選択される結合剤、

を含み、成分(a)1部あたり0.1~15部の成分(b)が存在することを特徴とする、紙用サイジング組成物。



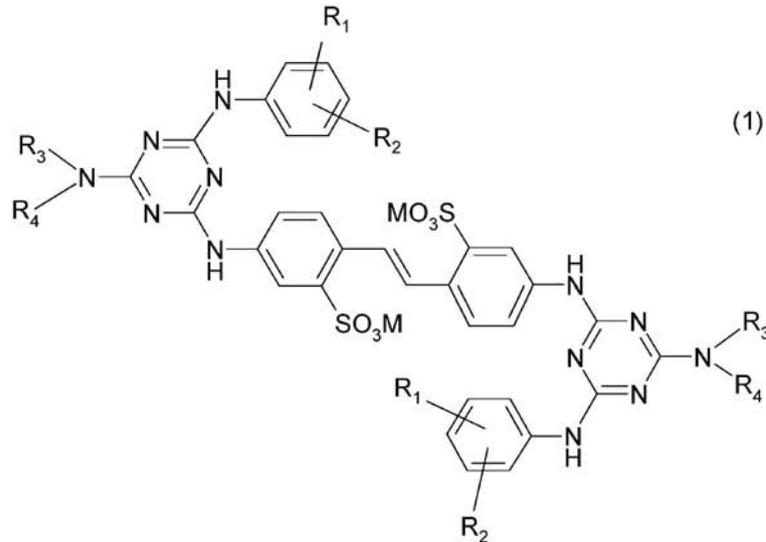
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下：

(a) 式(1)

## 【化 1】



10

20

[ 式中、

R<sub>1</sub> は水素または SO<sub>3</sub>M であり、R<sub>2</sub> は水素または SO<sub>3</sub>M であり、R<sub>3</sub> は水素、C<sub>1</sub>-4 アルキル、C<sub>2</sub>-3 ヒドロキシアルキル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> または CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN であり、R<sub>4</sub> は C<sub>1</sub>-4 アルキル、C<sub>2</sub>-3 ヒドロキシアルキル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M または CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、ベンジルであるか、またはR<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、隣接した窒素原子と一緒にモルホリン環を示し、そしてM は水素、アルカリ金属カチオン、アンモニウム、モノ-メチル-ジ-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-ヒドロキシアルキルアンモニウム、ジ-メチル-モノ-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-ヒドロキシアルキルアンモニウム、C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ヒドロキシアルキル基によってモノ-、ジ-もしくはトリ置換されたアンモニウム、または前記化合物の混合物である ]

30

で表される少なくとも 1 種の光学的光沢剤；

(b) マグネシウム塩；および

(c) 天然デンプン、酵素的に加工されたデンプンおよび化学的に加工されたデンプンからなる群から選択される結合剤、

を含み、成分(a) 1部あたり 0.1 ~ 15部の成分(b)が存在することを特徴とする、紙用サイジング組成物。

## 【請求項 2】

R<sub>3</sub> が水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、-ヒドロキシエチル、-ヒドロキシプロピル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> または CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN を表し、そして R<sub>4</sub> がメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-ブチル、-ヒドロキシエチル、-ヒドロキシプロピル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M またはベンジルを表す、請求項 1 記載のサイジング組成物。

40

## 【請求項 3】

成分(a) 1部あたり 0.15 ~ 10部の成分(b)が存在する、請求項 1 または 2 記載のサイジング組成物。

## 【請求項 4】

50

成分 ( a ) 1 部あたり 0 . 4 ~ 5 部の成分 ( b ) が存在する、請求項 1 または 2 記載のサイジング組成物。

【請求項 5】

成分 ( b ) が酢酸マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、ギ酸マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウムまたはチオ硫酸マグネシウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のサイジング組成物。

【請求項 6】

成分 ( b ) が塩化マグネシウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のサイジング組成物。

【請求項 7】

成分 ( b ) がチオ硫酸マグネシウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のサイジング組成物。

【請求項 8】

結合剤の量がサイジング組成物の全重量を基準として 2 ~ 15 重量% である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のサイジング組成物。

【請求項 9】

以下の段階：

- a ) 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載のサイジング組成物を紙に塗布すること、
  - b ) 処理した紙を乾燥すること、
- を含む、紙の光学的増白 ( o p t i c a l b r i g h t e n i n g ) のための方法。

【請求項 10】

以下の追加的段階：

消泡剤、ワックスエマルジョン、染料および / または顔料を前記サイジング組成物に添加すること、

を含む、請求項 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、サイズプレスにおいて紙の表面に適用された場合に優れた光学的増白効果を提供する組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

高レベルの白色度は、紙製品のエンドユーザーにとって重要なパラメーターである。製紙産業の最も重要な原材料はセルロース、パルプおよびリグニンであり、これは青色光を自然に吸収するため、黄色がかった色であって、紙にくすんだ外観を与えてしまう。350 ~ 360 nm の最大波長を有する UV 光を吸収し、それを 440 nm の最大波長を有する可視の青色光に変換することによって、青色光の吸収を埋め合わせるために、光学的光沢剤 ( o p t i c a l b r i g h t n e r s ) が製紙産業においては使用される。

【0003】

紙の製造において、光学的光沢剤は抄紙機のウェットエンドにおいて添加されるか、または紙の表面に添加されるか、または両方において添加されるかのいずれでもよい。概して、ウェットエンドのみでの添加によっては上質紙に要求される白色度レベルを達成することはできない。

【0004】

光学的光沢剤を紙の表面に添加する一般的な方法は、サイズプレスにおいて光学的光沢剤の水溶液をサイズ剤、典型的には天然デンプンまたは酵素的にもしくは化学的に加工されたデンプンと一緒に適用することによる。予め形成させた紙シートが 2 ロールニップを通過し、入口ニップはサイジング溶液で浸される。紙が該溶液の一部を吸収し、残りはニップにおいて除去される。

【0005】

10

20

30

40

50

デンプンおよび光学的光沢剤に加えて、サイジング溶液は特定の特性を付与するために設計された他の化学物質を含むこともできる。これらには、消泡剤、ワックスエマルジョン、染料、顔料および無機塩類が含まれる。

【0006】

より高い白色度レベルに到達するために、新規の光学的光沢剤の開発へ相当な努力が向けられてきた。例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4を参照されたい。

【0007】

特許文献5にはトリアジニルアミノスチルベン類から誘導されたヘキサスルホン化光学的光沢剤が開示されている。実施例1～6には、それらのナトリウム塩が開示されている。マグネシウムは、ヘキサスルホン化された光学的光沢剤のための可能な対イオンのリストにおいてのみ言及されており、表面サイジング組成物中の成分としてのデンプンもまた、可能な結合剤のリストにおいてのみ言及されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭62-106965号公報

【特許文献2】国際公開第98/42685号

【特許文献3】米国特許第5,873,913号

【特許文献4】欧州特許第1,763,519号

20

【特許文献5】英国特許第1,239,818号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

紙における高度な白色度レベルを達成する、より有効な手段に対する要求が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

驚くべきことに、我々は、式(1)の光学的光沢剤を、デンプンサイジング組成物においてマグネシウム塩類と組み合わせて紙の表面に適用した場合に、増強された白色化効果が付与されることを見出した。以下において、特に特定しない限り、部は重量部を意味する。

30

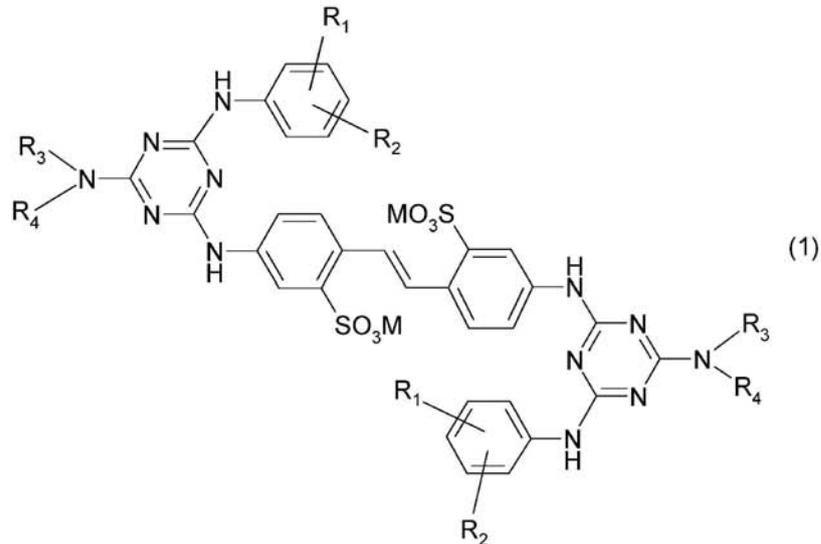
【0011】

従って、本発明は、サイジング組成物が以下：

(a) 式(1)

【0012】

## 【化 1】



10

## 【 0 0 1 3 】

[ 式中、

R<sub>1</sub> は水素または SO<sub>3</sub>M であり、R<sub>2</sub> は水素または SO<sub>3</sub>M であり、R<sub>3</sub> は水素、C<sub>1-4</sub> アルキル、C<sub>2-3</sub> ヒドロキシアルキル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> または CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN であり、R<sub>4</sub> は C<sub>1-4</sub> アルキル、C<sub>2-3</sub> ヒドロキシアルキル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M または CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、ベンジルであるが、またはR<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、隣接した窒素原子と一緒にモルホリン環を示し、そしてM は水素、アルカリ金属カチオン、アンモニウム、モノ-メチル-ジ-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-ヒドロキシアルキルアンモニウム、ジ-メチル-モノ-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-ヒドロキシアルキルアンモニウム、C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ヒドロキシアルキル基によってモノ-、ジ-もしくはトリ置換されたアンモニウム、または前記化合物の混合物である]

30

で表される少なくとも 1 種の光学的光沢剤；

(b) マグネシウム塩；および

(c) 天然デンプン、酵素的に加工されたデンプンおよび化学的に加工されたデンプンからなる群から選択される結合剤、

を含み、成分 (a) 1 部あたり 0.1 ~ 15 部の成分 (b) が存在することを特徴とする、サイズプレスにおいて紙を増白 (brightening) する方法を提供する。

## 【 0 0 1 4 】

式 (1) の好ましい化合物は、R<sub>3</sub> が水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、-ヒドロキシエチル、-ヒドロキシプロピル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> または CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN を表し、そして R<sub>4</sub> がメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-ブチル、-ヒドロキシエチル、-ヒドロキシプロピル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH(CO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M またはベンジルを表す化合物である。

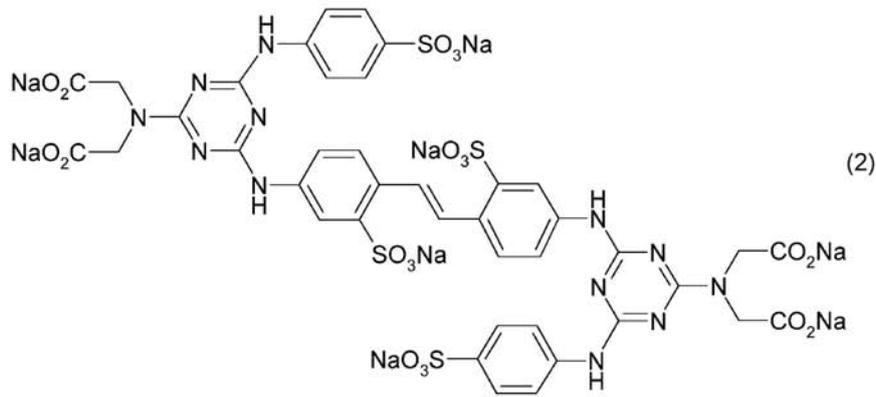
40

## 【 0 0 1 5 】

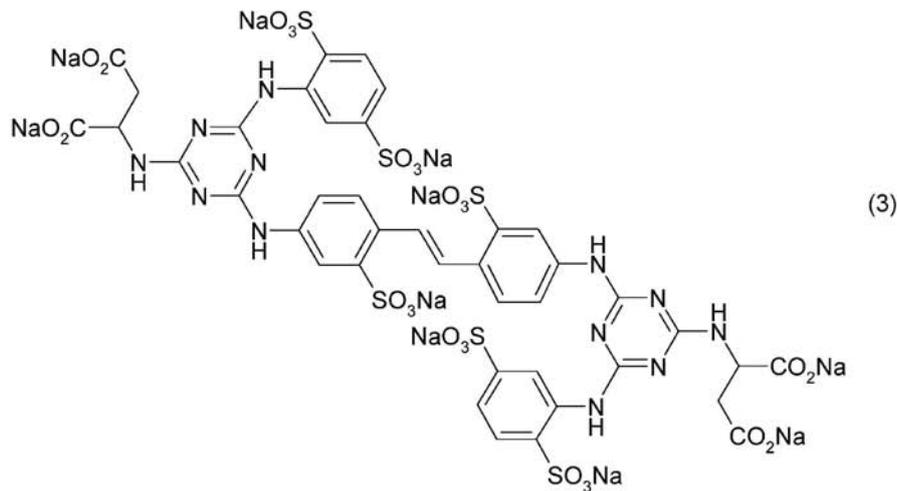
式 (2) および (3) の光学的光沢剤は、式 (1) の光学的光沢剤の具体的な例であるが、本発明はこれらの 2 つの具体例に限定されるものではない。

## 【 0 0 1 6 】

## 【化 2】



10



20

## 【 0 0 1 7 】

マグネシウム塩は、例えば、酢酸マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、ギ酸マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウムまたはチオ硫酸マグネシウムであることができる。好ましくは、マグネシウム塩は塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムまたはチオ硫酸マグネシウムである。最も好ましくはマグネシウム塩は塩化マグネシウムである。

30

## 【 0 0 1 8 】

好ましくは、成分 (a) 1 部あたり、0.15 ~ 1.0 部の成分 (b) が存在する。最も好ましくは、成分 (a) 1 部あたり、0.4 ~ 5 部の成分 (b) が存在する。

## 【 0 0 1 9 】

サイズプレスにおける紙の処理のために、1リットルあたり0.2 ~ 3.0、好ましくは1 ~ 1.5グラムの光学的光沢剤を含有するサイジング組成物を使用することができる。前記サイジング組成物はまた、サイジング組成物の全重量を基準として、好ましくは2 ~ 15重量%の濃度にある結合剤を含む。pHは通常、5 ~ 9、好ましくは6 ~ 8の範囲である。

40

## 【 0 0 2 0 】

結合剤またはサイズは、天然デンプン、酵素的に加工されたデンプンおよび化学的に加工されたデンプンからなる群から選択される。加工デンプンは好ましくは酸化デンプン、ヒドロキシエチルデンプンまたはアセチル化デンプンである。

## 【 0 0 2 1 】

天然デンプンは好ましくはアニオン性デンプン、カチオン性デンプンまたは両性デンプンである。デンプンの起源は任意であるが、好ましくはデンプンの起源はトウモロコシ、コムギ、ジャガイモ、米、タピオカまたはサゴである。1種または2種以上の二次バインダー、好ましくはポリビニルアルコールまたはカルボキシメチルセルロースが存在するこ

50

とができる。

【0022】

本発明の更なる対象は、以下の段階：

- a) 前記サイジング組成物を紙に塗布すること、
- b) 処理した紙を乾燥すること、

を含む、紙の光学的増白 (optical brightening) のための方法である。

好ましくは、消泡剤、ワックスエマルジョン、染料および/または顔料が前記サイジング組成物に添加される。

【0023】

以下の実施例により本発明をより詳細に説明する。特に言及しない限り、「%」および「部」は重量%および重量部を意味する。

【実施例】

【0024】

< 実施例 1 >

式(2)の光学的光沢剤を、2.5 ~ 12.5 g/lの光学的光沢剤の最終濃度範囲が達成されるような量で、攪拌されている塩化マグネシウム(最終濃度は8 g/l)およびアニオン性酸化ジャガイモデンプン(AVEBE B.A.から市販されているPerfectamyl A4692)(最終濃度は50 g/l)の水溶液に60 で添加することにより、サイジング組成物を調製する。

【0025】

該サイジング溶液を冷却し、その後、実験室のサイズプレスの動いているローラーの間に注ぎ、市販の75 g/m<sup>2</sup>のAKD(アルキルケテンダイマー)でサイズされ、漂白されている紙基材のシートに塗布する。処理された紙を平床式乾燥機において70 で5分間乾燥する。乾燥した紙を適当な状態にし、校正したElrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。

【0026】

実施例を、塩化マグネシウム非存在下、すなわち、光学的光沢剤のナトリウム塩のみが存在する場合と、塩化マグネシウムが当量の塩化カルシウムで置き換えられた場合の両方の場合において繰り返す。

【0027】

結果は表1にまとめられ、これは塩化マグネシウムの使用が、塩化カルシウムの使用および光学的光沢剤のナトリウム塩のみの使用よりも、より高い白色度レベルを達成するために有利であることを明確に実証している。本発明の驚くべき性質はさらに、他の二価の第II族金属イオンの塩化物塩、例えば塩化カルシウムでさえも、光学的光沢剤の白色化効果に負の影響を有するという観察によって示される。

【0028】

10

20

30

【表 1】

表 1

光学的光沢剤 (2) (活性物質 (actives) の g/l)	塩化マグネ シ ウ ム (g/l)	塩化カルシ ウム (g/l)	CIE 白色度
0	0	0	104.6
0	8	0	104.7
0	0	8	104.8
2.5	0	0	122.3
2.5	8	0	126.7
2.5	0	8	123.4
5.0	0	0	128.3
5.0	8	0	133.1
5.0	0	8	128.0
7.5	0	0	129.8
7.5	8	0	133.7
7.5	0	8	128.6
10.0	0	0	131.1
10.0	8	0	134.5
10.0	0	8	128.2
12.5	0	0	130.6
12.5	8	0	134.2
12.5	0	8	127.3

10

20

30

## 【 0 0 2 9 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

式 ( 3 ) の光学的光沢剤を、 $2.0 \sim 10.0 \text{ g/l}$  の光学的光沢剤の最終濃度範囲が達成されるような量で、攪拌されている塩化マグネシウム (最終濃度は  $8 \text{ g/l}$  である) およびアニオン性酸化ジャガイモデンプン ( A V E B E B . A . から市販されている P e r f e c t a m y l A 4 6 9 2 ) (最終濃度  $50 \text{ g/l}$  ) の水溶液に  $60$  で添加することにより、サイジング溶液を調製する。

## 【 0 0 3 0 】

該サイジング溶液を冷却し、その後、実験室のサイズプレスの動いているローラーの間に注ぎ、市販の  $75 \text{ g/m}^2$  の A K D (アルキルケテンダイマー) でサイズされ、漂白されている紙基材のシートに塗布する。処理された紙を平床式乾燥機において  $70$  で 5 分間乾燥する。乾燥した紙を適当な状態にし、次いで、校正した E l r e p h o 分光光度計で C I E 白色度を測定する。

40

## 【 0 0 3 1 】

実施例を、塩化マグネシウム非存在下と、塩化マグネシウムが当量の塩化カルシウムで置き換えられた場合の両方の場合において繰り返す。

結果は表 2 にまとめられ、これは塩化マグネシウムの使用が、光学的光沢剤がナトリウム塩としてのみ存在する場合と比較して、より高い白色度レベルを獲得するために有利であることを明確に実証している。

50

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

表 2

光学的光沢剤(3) (活性物質の g/l)	塩化マグネ シ ウ ム (g/l)	塩化カルシ ウム (g/l)	CIE 白色度
0	0	0	104.6
0	8	0	104.7
0	0	8	104.8
2.0	0	0	119.2
2.0	8	0	122.5
2.0	0	8	121.5
4.0	0	0	127.2
4.0	8	0	131.1
4.0	0	8	127.9
6.0	0	0	131.1
6.0	8	0	135.4
6.0	0	8	131.6
8.0	0	0	133.7
8.0	8	0	138.1
8.0	0	8	133.5
10.0	0	0	136.0
10.0	8	0	139.7
10.0	0	8	134.7

10

20

30

【 0 0 3 3 】

&lt; 実施例 3 &gt;

式(3)の光学的光沢剤を、0～12.5 g/lの光学的光沢剤の最終濃度範囲が達成されるような量で、攪拌されている塩化マグネシウム(最終濃度は6.25および12.5 g/lである)およびアニオン性酸化トウモロコシデンブ(最終濃度50 g/l)(Penford Starch 260)の水溶液に60 で添加することにより、サイジング組成物を調製する。各サイジング溶液を冷却し、その後、実験室のサイズプレスの動いているローラーの間に注ぎ、市販の75 g/m<sup>2</sup>のAKD(アルキルケテンダイマー)でサイズされ、漂白されている紙基材のシートに塗布する。処理された紙を平床式乾燥機において70 で5分間乾燥する。

40

【 0 0 3 4 】

乾燥した紙を適当な状態にし、次いで、校正したAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表3に示す。

【 0 0 3 5 】

&lt; 実施例 4 &gt;

式(3)の光学的光沢剤を、0～12.5 g/lの光学的光沢剤の最終濃度範囲が達成されるような量で、攪拌されているチオ硫酸マグネシウム六水和物(最終濃度は10および20 g/lである)およびアニオン性酸化トウモロコシデンブ(最終濃度50 g/l

50

) (Penford Starch 260) の水溶液に60 で添加することにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、その後、実験室のサイズプレスの動いているローラーの間に注ぎ、市販の75 g/m<sup>2</sup> のAKD (アルキルケテンダイマー) でサイズされ、漂白されている紙基材のシートに塗布する。処理された紙を平床式乾燥機において70 で5分間乾燥する。

【0036】

乾燥した紙を適当な状態にし、次いで、校正したAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

表3

光学的光沢 剤(3) (活性物質 のg/l)	Mg塩な し、すなわ ち、Na塩 のみ	CIE 白色度			
		添加したマグネシウム塩			
		塩化マグネシウム(g/l) (実施例3)		チオ硫酸マグネシウム六 水和物(g/l) (実施例4)	
		6.25	12.5	10.0	20.0
0	102.8	102.9	103.5	102.2	102.7
2.5	119.6	122.4	125.5	125.1	123.6
5.0	128.9	131.1	132.5	132.9	132.7
7.5	135.1	136.3	137.9	137.7	137.9
10.0	139.2	140.9	141.4	141.1	141.0
12.5	141.1	142.3	142.8	142.4	142.4

【0038】

この結果は、塩化マグネシウムまたはチオ硫酸マグネシウムの使用が、光学的光沢剤がナトリウム塩としてのみ存在する場合と比較して、より高い白色度レベルを獲得するために有利であることを明確に実証している。

10

20

30

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/052921

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. D21H17/66      D21H21/16      D21H21/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D21H		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 239 818 A (GEIGY AG J R [CH]) 21 July 1971 (1971-07-21) page 2, line 5 - line 10 example 1 example 7 claim 1	1-10
Y	GB 1 140 415 A (KURASHIKI RAYON KK) 22 January 1969 (1969-01-22) page 1, line 50 - line 66 example 1 example 2 example 3 example 5 claims 1,3	1-10
	----- -/-	
<input checked="" 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 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. '&' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  26 August 2009		Date of mailing of the international search report  17/09/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer  Naeslund, Per

1

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/052921

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 526 004 A (CIBA GEIGY AG) 27 September 1978 (1978-09-27) page 2, line 56 - page 3, line 15 claim 1	1,9
A	WO 96/00221 A (SANDOZ LTD [CH]; SANDOZ AG [DE]; SANDOZ AG [AT]; COWMAN JOHN STUART [G]) 4 January 1996 (1996-01-04) claim 1	1,9
A	WO 03/044275 A (CLARIANT INT LTD [CH]; JACKSON ANDREW CLIVE [GB]) 30 May 2003 (2003-05-30) the whole document	1-10
A	CA 2 553 556 A1 (CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 6 October 2005 (2005-10-06) abstract claim 1	1-10
A	JP 62 106965 A (SHIN NISSO KAKO CO LTD) 18 May 1987 (1987-05-18) cited in the application abstract	1-10
A	US 5 873 913 A (COWMAN JOHN STUART [GB] ET AL) 23 February 1999 (1999-02-23) cited in the application	1-10
A	WO 98/42685 A (CIBA GEIGY AG [CH]; ROHRINGER PETER [CH]; METZGER GEORGES [FR]; REINEH) 1 October 1998 (1998-10-01) cited in the application the whole document	1-10
A	WO 2006/000573 A (CLARIANT INT LTD [CH]; JACKSON ANDREW CLIVE [GB]; LOCK NICHOLAS PHILIP) 5 January 2006 (2006-01-05) cited in the application the whole document	1-10

1

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/052921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
GB 1239818	A	21-07-1971	AT 286225 B	25-11-1970
			AU 426935 B2	08-08-1972
			AU 2227770 A	07-01-1971
			BE 719065 A	05-02-1969
			CH 547891 A	11-04-1974
			CH 1021768 D	31-08-1973
			DE 1794330 A1	16-03-1972
			DE 1795047 A1	10-05-1972
			DE 1796306 B1	29-06-1972
			ES 356804 A1	16-02-1970
			FR 1576100 A	25-07-1969
			GB 1241400 A	04-08-1971
			GB 1243479 A	18-08-1971
			JP 52041366 B	18-10-1977
			JP 51013797 B	04-05-1976
			NL 6811041 A	05-02-1969
			NL 7809830 A	28-02-1979
			NL 7809831 A	28-02-1979
			SE 345272 B	23-05-1972
			SE 363633 B	28-01-1974
			SE 363634 B	28-01-1974
			SU 520057 A3	30-06-1976
			US 3479349 A	18-11-1969
GB 1140415	A	22-01-1969	DE 1621697 A1	03-06-1971
			FR 1514621 A	23-02-1968
			US 3442848 A	06-05-1969
GB 1526004	A	27-09-1978	AR 208025 A1	22-11-1976
			BE 839001 A1	27-08-1976
			BR 7601177 A	14-09-1976
			CA 1073313 A1	11-03-1980
			CH 603879 B5	31-08-1978
			CH 256475 D	31-08-1977
			DE 2607428 A1	09-09-1976
			FR 2302371 A1	24-09-1976
			JP 1327586 C	30-07-1986
			JP 51111238 A	01-10-1976
			JP 60049664 B	02-11-1985
			NL 7602062 A	31-08-1976
			US 4036778 A	19-07-1977
			WO 9600221	A
AU 697354 B2	01-10-1998			
AU 2923795 A	19-01-1996			
BR 9508097 A	12-08-1997			
CA 2192788 A1	04-01-1996			
CN 1155283 A	23-07-1997			
CO 4410391 A1	09-01-1997			
DE 69525051 D1	21-02-2002			
DE 69525051 T2	18-07-2002			
EP 0766678 A1	09-04-1997			
ES 2170155 T3	01-08-2002			
FI 965082 A	17-12-1996			
JP 4060352 B2	12-03-2008			
JP 10503756 T	07-04-1998			
NO 965487 A	19-12-1996			
PT 766678 E	28-06-2002			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2008)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/052921

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9600221	A		US 5873913 A ZA 9505237 A	23-02-1999 23-12-1996
WO 03044275	A	30-05-2003	AU 2002347452 A1 BR 0214268 A CA 2456908 A1 CN 1589352 A EP 1448853 A1 JP 2005509735 T KR 20050044562 A US 2005022320 A1 ZA 200401324 A	10-06-2003 21-09-2004 30-05-2003 02-03-2005 25-08-2004 14-04-2005 12-05-2005 03-02-2005 10-03-2005
CA 2553556	A1	06-10-2005	AU 2005225623 A1 BR PI0508459 A CN 1926120 A EP 1571149 A1 WO 2005092868 A1 JP 2007526383 T KR 20070008584 A US 2007186358 A1 ZA 200606681 A	06-10-2005 31-07-2007 07-03-2007 07-09-2005 06-10-2005 13-09-2007 17-01-2007 16-08-2007 27-02-2008
JP 62106965	A	18-05-1987	JP 62106965 T1	18-05-1987
US 5873913	A	23-02-1999	AT 212016 T AU 697354 B2 AU 2923795 A BR 9508097 A CA 2192788 A1 CN 1155283 A CO 4410391 A1 DE 69525051 D1 DE 69525051 T2 WO 9600221 A1 EP 0766678 A1 ES 2170155 T3 FI 965082 A JP 4060352 B2 JP 10503756 T NO 965487 A PT 766678 E ZA 9505237 A	15-02-2002 01-10-1998 19-01-1996 12-08-1997 04-01-1996 23-07-1997 09-01-1997 21-02-2002 18-07-2002 04-01-1996 09-04-1997 01-08-2002 17-12-1996 12-03-2008 07-04-1998 19-12-1996 28-06-2002 23-12-1996
WO 9842685	A	01-10-1998	AT 244227 T AT 273290 T AU 6831498 A BR 9808058 A CA 2284723 A1 CN 1251581 A DE 69816135 D1 DE 69816135 T2 DE 69825574 D1 DE 69825574 T2 EP 0971905 A1 ES 2226117 T3 ID 22819 A	15-07-2003 15-08-2004 20-10-1998 08-03-2000 01-10-1998 26-04-2000 07-08-2003 22-04-2004 16-09-2004 04-08-2005 19-01-2000 16-03-2005 09-12-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/052921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2001518919 T	16-10-2001
WO 9842685	A	NO 994662 A	15-11-1999
		RU 2198168 C2	10-02-2003
		US 6210449 B1	03-04-2001
WO 2006000573	A	05-01-2006	
		AT 383346 T	15-01-2008
		AU 2005256643 A1	05-01-2006
		BR PI0510140 A	02-10-2007
		CA 2562777 A1	05-01-2006
		CN 101094842 A	26-12-2007
		DE 602005004290 T2	08-01-2009
		EP 1612209 A1	04-01-2006
		ES 2296200 T3	16-04-2008
		JP 2008505856 T	28-02-2008
		PT 1763519 E	08-04-2008
		US 2007245503 A1	25-10-2007
		ZA 200609273 A	25-06-2008

## 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジャクソン・アンドリュー・クライブ  
スイス国、4 1 4 2 ミュンヒェンシュタイン・ペー・エル、ランゲ・リュッティ、6

(72)発明者 ブッディファット・デイビッド  
スイス国、4 2 0 3 グレリンゲン、ウンテレル・モースヴェーク、2 4

(72)発明者 クライン・セドリック  
フランス国、6 7 1 7 0 ブリュマト、リュ・ドゥ・ホーホフェルデン、3 セ

Fターム(参考) 4L055 AG16 AG34 AG35 AG36 AG40 AG47 AG48 AG51 AG97 AH02  
AH03 AH12 AH13 AH35 AH37 EA32 FA12