

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4205948号
(P4205948)

(45) 発行日 平成21年1月7日 (2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日 (2008.10.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 29/42	(2006.01)	C O 9 B 29/42	B
C O 7 D 213/85	(2006.01)	C O 7 D 213/85	
C O 8 K 5/23	(2006.01)	C O 8 K 5/23	
C O 8 L 101/00	(2006.01)	C O 8 L 101/00	
C O 9 B 1/32	(2006.01)	C O 9 B 1/32	

請求項の数 5 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-559505 (P2002-559505)
 (86) (22) 出願日 平成14年1月18日 (2002.1.18)
 (65) 公表番号 特表2004-529218 (P2004-529218A)
 (43) 公表日 平成16年9月24日 (2004.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/000510
 (87) 国際公開番号 W02002/059215
 (87) 国際公開日 平成14年8月1日 (2002.8.1)
 審査請求日 平成17年1月12日 (2005.1.12)
 (31) 優先権主張番号 01810081.8
 (32) 優先日 平成13年1月26日 (2001.1.26)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

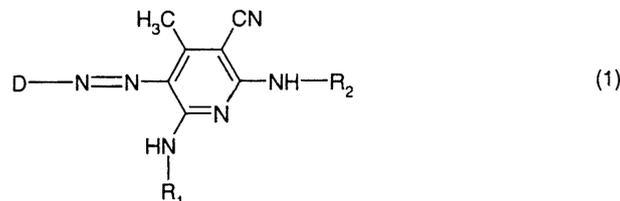
(54) 【発明の名称】 アゾ染料、それらの製造方法、ならびに着色プラスチックまたはカラーポリマー粒子の製造および疎水性繊維材料の浸染または捺染におけるそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)：

【化1】

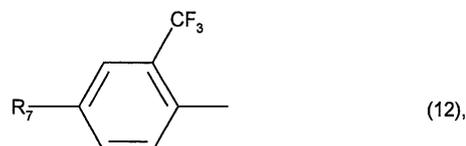


10

〔式中、

D は、式(12)：

【化2】



(式中、R₇ は、水素またはニトロである) であり、

20

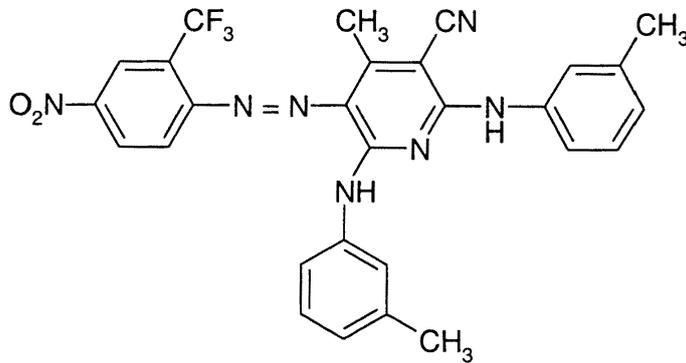
R₁ および R₂ は、同一であり、m - トリル、o - トリル、p - トリル、3, 4 - ジメチルフェニル、2, 5 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジメチルフェニル、メシチルおよび p - メトキシフェニルからなる群より選択されるアリール基である]

で示されるモノアゾ染料。

【請求項 2】

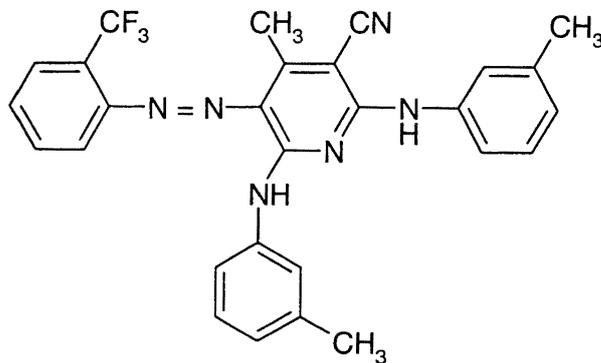
式 (2) または (3) :

【化 3】



(2)

10



(3)

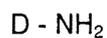
20

で示される、請求項 1 記載のモノアゾ染料。

【請求項 3】

式 (5 0) :

【化 4】

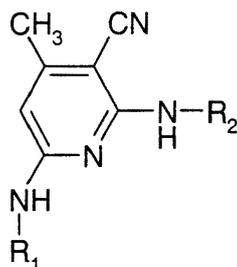


(50)

30

で示される化合物を慣用の手法によってジアゾ化し、次いで、式 (5 1) :

【化 5】



(51)

40

(D、R₁ および R₂ は請求項 1 で定義したのと同義である)

で示されるカップリング成分にカップリングする、請求項 1 記載の式 (1) のモノアゾ染料の製造方法。

【請求項 4】

高分子量有機材料と染色上有効な量の少なくとも 1 種の請求項 1 記載の式 (1) のモノ

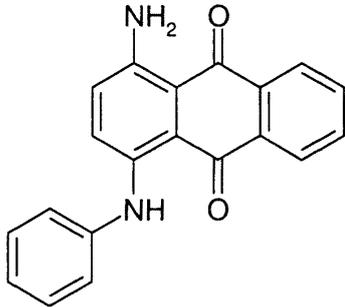
50

アゾ染料とを一緒に混合することを含む、着色プラスチックまたはカラーポリマー粒子の製造方法。

【請求項 5】

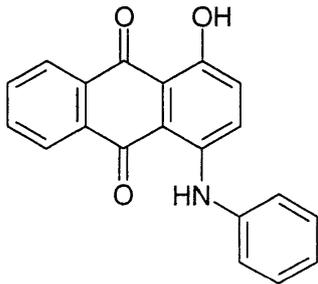
少なくとも 1 種の、請求項 1 記載の式 (1) の赤色染色染料、
少なくとも 1 種の式 (5)、(6) および (7) :

【化 6】



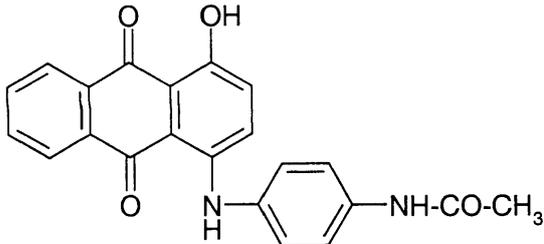
(5)

10



(6)

20

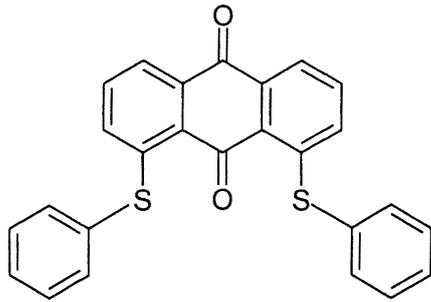


(7)

30

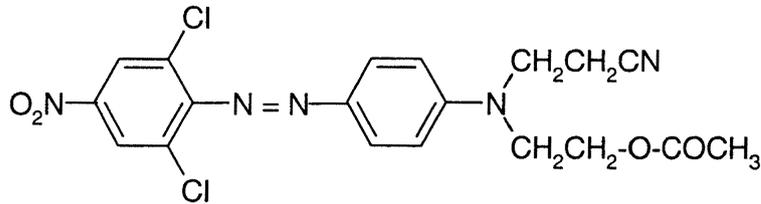
で示される青色染色染料、
ならびに少なくとも 1 種の式 (8)、(9) および (10) :

【化 7】

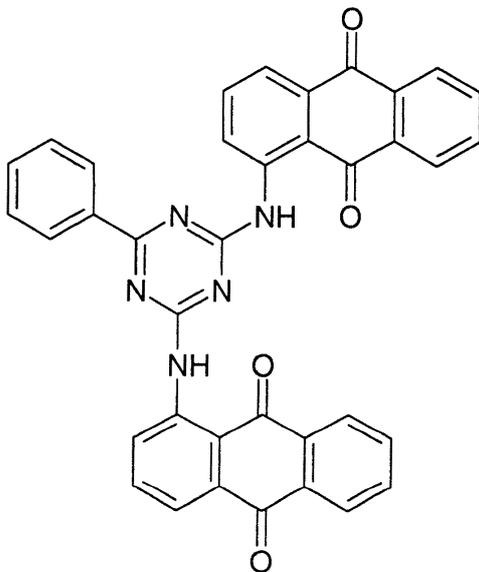


(8)

10



(9)



(10)

20

30

で示される黄色染色染料を、プラスチックまたはカラーポリマー粒子に混合する、プラスチックまたはカラーポリマー粒子の3色練込み着色方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアゾ染料、それらの製造方法、ならびに練込み着色プラスチックまたはカラーポリマー粒子の製造および半合成または合成疎水性繊維材料の浸染または捺染におけるそれらの使用に関する。

40

【0002】

染料、特にアントラキノン系列の染料は、プラスチックの練込み着色用に公知である。しかし、これまでに使用された染料は、高温での光堅牢性の点、または特に色強度の点で、最高の要求を必ずしも完全には満たしていないことが示されている。

したがって、高度の色強度を有する光堅牢性染色物、特に高温での光堅牢性染色物を与え、かつ良好な満遍ない特性を示す、新規な熱安定性染料が必要とされている。

【0003】

驚くべきことに、本発明のアゾ染料は、相当程度に上記に示された規準に合致することが今や見出された。

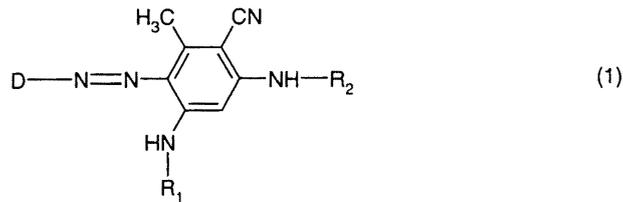
50

【 0 0 0 4 】

したがって、本発明は、式 (1) :

【 0 0 0 5 】

【 化 8 】



10

【 0 0 0 6 】

(式中、

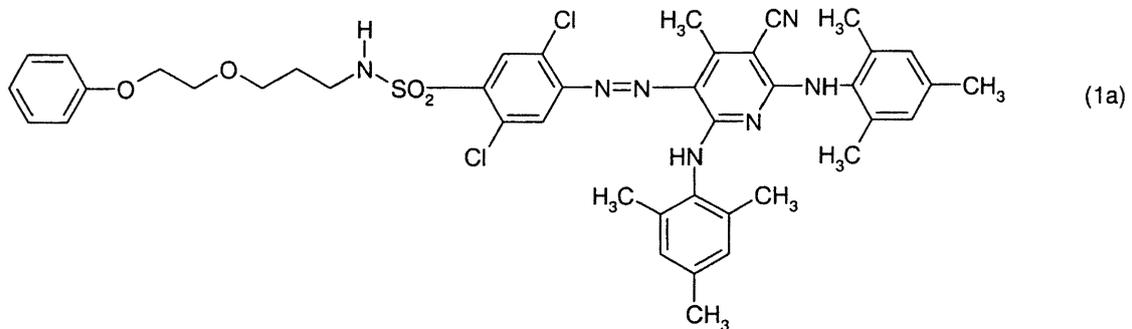
Dは、ベンゼン、ナフタレン、ジフェニル、チオフェン、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、ピラゾール、アントラキノン、ナフタル酸イミド、クロモン、フタルイミド、またはジフェニレンオキシド系列のジアゾ成分の基であり、

R₁は、非置換または置換アリール基であり、そしてR₂は、非置換または置換アリール基であり、

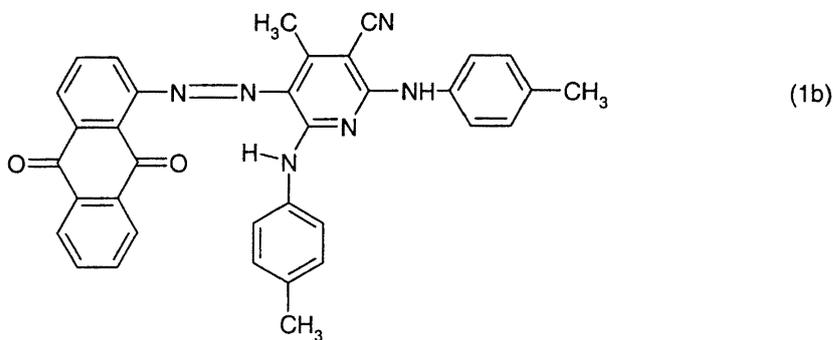
ただし式 (1 a) および (1 b) :

【 0 0 0 7 】

【 化 9 】



30



40

【 0 0 0 8 】

の化合物を除く)

で示されるアゾ染料に関する。

【 0 0 0 9 】

置換基 R₁ および R₂ は、互いに異なっていてもよいが、好ましくは同じ意味を有する。

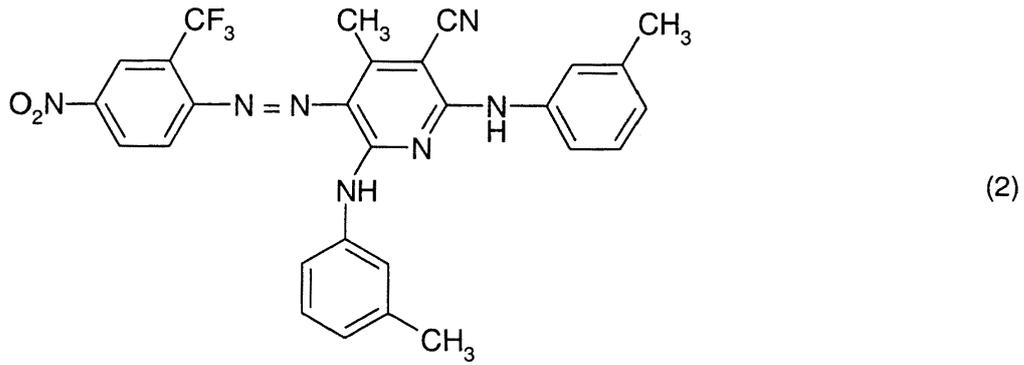
【 0 0 1 0 】

基Dのうち、ベンゼン、ナフタレンおよびチオフェン系列のジアゾ成分の基が好ましい。Dとして特に好ましいものは、ベンゼン系列のジアゾ成分の基である。

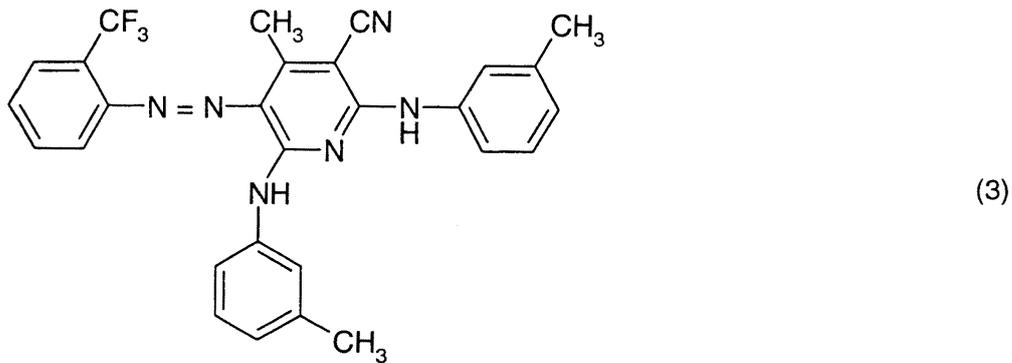
【 0 0 1 1 】

50

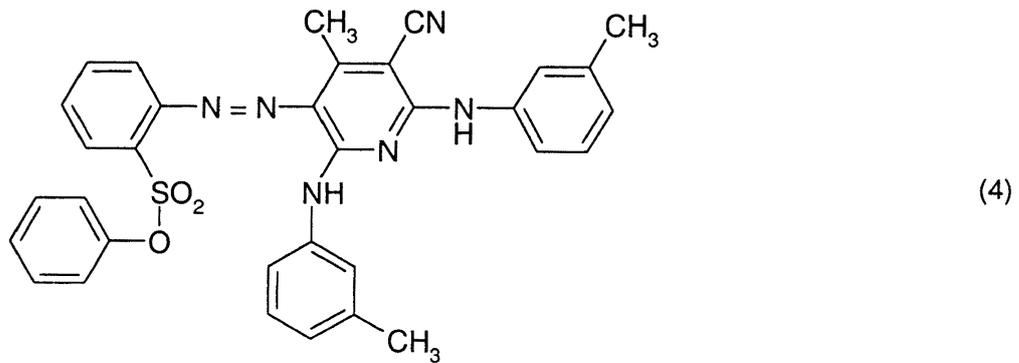
【化10】



10



20



30

【0021】

本発明はまた、本発明に係る式(1)のアゾ染料の製造方法に関する。

【0022】

染料は、例えば、以下のようにして製造される。式(50)：



の化合物を慣用の手法によってジアゾ化し、次いで、式(51)：

【0023】

40

【化11】



【0024】

50

(D、 R_1 および R_2 は上記の式(1)に対して定義したのと同義である)で示されるカップリング成分にカップリングする。

【0025】

式(50)の化合物のジアゾ化は、それ自体公知の方法、例えば、酸性の、例えば塩酸含有または硫酸含有の水性媒体中の亜硝酸ナトリウムで行われる。しかし、ジアゾ化はまた、他のジアゾ化剤、例えばニトロシル硫酸を用いて行なうことができる。ジアゾ化において、更なる酸、例えばリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸もしくは塩酸、またはそのような酸の混合物、例えばプロピオン酸と酢酸の混合物、が反応媒体中に存在していてもよい。ジアゾ化は、有利には、 $-10 \sim 30$ の温度、例えば $-10 \sim$ 室温で行われる。

【0026】

ジアゾ化した式(50)の化合物を式(51)のカップリング成分にカップリングするには、同様に公知の方法で、例えば酸性媒体、水性媒体または水性有機媒体中で、有利には $-10 \sim 30$ の温度、特に 10 より低い温度で達成される。使用される酸の例は、塩酸、酢酸、プロピオン酸、硫酸およびリン酸である。

【0027】

式(50)の化合物は公知であるか、あるいはそれ自体公知の方法で製造できる。

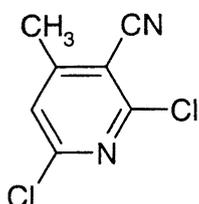
【0028】

式(51)の化合物は公知であるか、あるいはそれ自体公知の方法、例えば式(52)

:

【0029】

【化12】



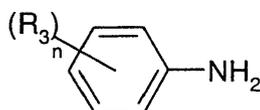
(52)

【0030】

で示される化合物と、式(53) :

【0031】

【化13】



(53)

【0032】

(式中、 R_3 は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロゲンであり、 n は、0、1、2または3の数であり、 $(R_3)_n$ は、 n 個の同一または異なる置換基 R_3 を示す)

で示される化合物を反応させることにより製造できる。

【0033】

式(52)および(53)の化合物は公知であり、そしてそれ自体公知の方法で製造できる。

【0034】

本発明はまた、高分子量有機材料と染色上有効な量の少なくとも1種の式(1)のアゾ染料とを一緒に混合することを含む、練込み着色プラスチックまたはカラーポリマー粒子の製造方法に関する。

【0035】

式(1)のアゾ染料を用いる高分子量有機物質の着色は、例えば、ロールミル、混合装

10

20

30

40

50

置または粉碎装置を用いてそのような染料をそれらの物質に混合することにより行われ、結果として、染料は高分子量材料中に溶解するかまたは細かく分散させられる。混合された染料を有する高分子量有機材料は次いでそれ自体公知のプロセス、例えばカレンダー加工、圧縮成形、押し出し、コーティング、紡糸、キャストイングまたは射出成形を用いて加工され、これにより着色材料は最終形態をとることになる。染料の混合は、実際の加工工程の直前に、固形染料（例えば粉末形態）と同時に粒状または粉末状の高分子量有機材料を、そして場合により更なる成分、例えば添加剤を、加工の直前に混合が行われる押出成形機の取り入れゾーンに直接、連続的に供給することにより行うことも可能である。しかし、一般的には、基材のより均一な着色が得られるので、染料を予め高分子量材料と混合することが好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

軟質成形品を製造するためまたはそれらのもろさを減少させるために、成形する前に高分子量化合物にいわゆる可塑剤を添加することがしばしば望ましい。例えば、リン酸、フタル酸またはセバシン酸のエステルを可塑剤として使用することができる。本発明の方法において、着色剤の添加の前または後に、可塑剤をポリマーに添加することができる。異なる色調を達成するために、式（ 1 ）のアゾ染料に加えて、更なる顔料または他の着色剤を所望のいずれの量でも、場合により更なる添加剤、例えば充填剤または乾燥剤と共に、高分子量有機材料に加えることも可能である。

【 0 0 3 7 】

特に繊維の形態での熱可塑性プラスチックの着色が好ましい。本発明によって着色される好ましい高分子量有機材料は、誘電定数 2 . 5 以上を有する極く一般的なポリマー、特にポリエステル、ポリカーボネート（ P C ）、ポリスチレン（ P S ）、ポリメチルメタクリレート（ P M M A ）、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン / アクリロニトリル（ S A N ）およびアクリロニトリル / ブタジエン / スチレン（ A B S ）である。ポリエステルとポリアミドが特に好ましい。極めて特別に好ましいものは、テレフタル酸とグリコール、特にエチレングリコールとの重縮合により得られる直鎖芳香族ポリエステル、またはテレフタル酸と 1 , 4 - ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンとの縮合物、例えばポリエチレンテレフタレート（ P E T ）もしくはポリブチレンテレフタレート（ P B T P ）；同じくポリカーボネート、例えば , - ジメチル - 4 , 4 - ジヒドロキシ - ジフェニル - メタンとホスゲンからのもの、またはポリ塩化ビニルベースのポリマーおよびポリアミドベースのポリマー、例えばポリアミド - 6 またはポリアミド - 6 , 6 である。

20

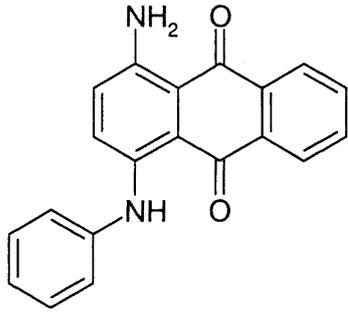
30

【 0 0 3 8 】

本発明はまた、
少なくとも 1 種の式（ 1 ）の赤色染色染料、
少なくとも 1 種の式（ 5 ）、（ 6 ）および（ 7 ）：

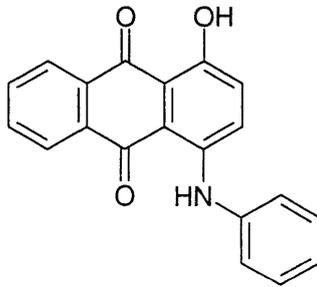
【 0 0 3 9 】

【化 1 4】



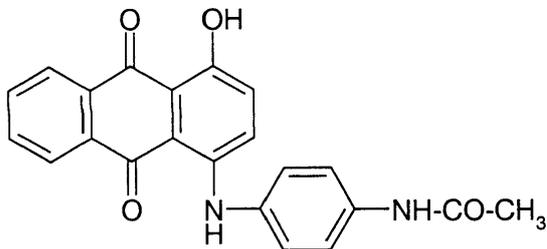
(5)

10



(6)

20



(7)

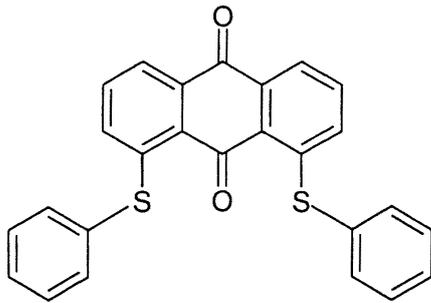
【 0 0 4 0 】

で示される青色染色染料、および少なくとも1種の式(8)、(9)および(10)：

【 0 0 4 1 】

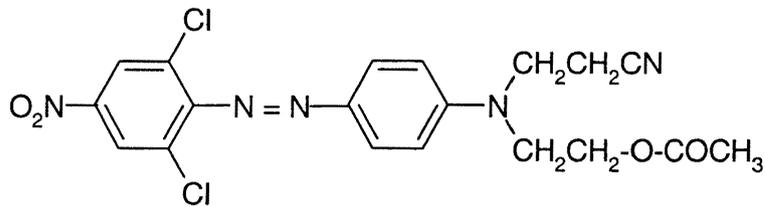
30

【化 1 5】

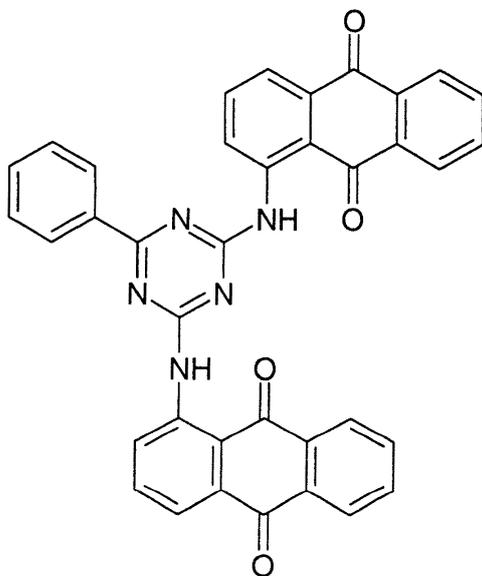


(8)

10



(9)



(10)

20

30

【 0 0 4 2】

で示される黄色染色染料をプラスチックまたはカラーポリマー粒子に混合する、プラスチックまたはカラーポリマー粒子の3色着色方法に関する。

【 0 0 4 3】

式(5)~式(10)の染料は、公知であるか、あるいはそれ自体公知の手法によって公知の化合物と同様にして製造される。

【 0 0 4 4】

上記の定義と好ましい選択は、式(1)の赤色染色アゾ染料に適用される。

40

【 0 0 4 5】

3色染色は、適切に選択された黄色またはオレンジ染色染料、赤色染色染料および青色染色染料の加法混色であり、それによって所望の可視スペクトルのいかなる色調をも、染料成分の相対比を適切に選択することによって達成することができる。

本発明に係る3色プロセスの好ましい実施態様において、式(1)の赤色染色アゾ染料は、式(5)の青色染色染料または式(7)の青色染色染料、および式(8)の黄色染色染料と一緒に使用される。

【 0 0 4 6】

本発明のアゾ染料は、上記の材料、特にポリエステル材料に、良好な使用上の堅牢性、

50

特に非常に良好な高温光堅牢性を有する、染色上強く均質な色調を付与する。

【0047】

本発明のアゾ染料はまた、半合成疎水性繊維材料および特に合成疎水性繊維材料、より特別には布地材料の浸染および捺染において使用することができる。そのような半合成および/または合成の疎水性布地材料を含む混紡よりなる布地材料は、同様に、本発明のアゾ染料を用いて浸染または捺染することができる。

【0048】

考慮される半合成布地材料は特に、第二酢酸セルロースおよび三酢酸セルロースである。

合成疎水性布地材料は、特に、直鎖芳香族ポリエステル、例えばテレフタル酸とグリコール、特にエチレングリコールとのポリエステル、またはテレフタル酸と1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンとの縮合生成物、ポリカーボネート、例えば、ジメチル-4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルメタンとホスゲンからのもの、ならびにポリ塩化ビニルベースの繊維およびポリアミドベースの繊維からなる。

【0049】

本発明のアゾ染料の布地材料への適用は、公知の浸染手法によって達成される。例えば、ポリエステル繊維材料は、慣用のアニオン性またはノニオン性の分散剤、および場合により慣用の膨潤剤(キャリア)の存在下に、80~140の温度で水性分散液からのエグゾースト(exhaust)プロセスにおいて浸染される。第二酢酸セルロースは好ましくは約65~85で浸染され、三酢酸セルロースは115までの温度で浸染される。

【0050】

本発明のアゾ染料は、浸染浴中に同時に存在するウールや綿を染色しないか、またはそのような材料をほんのわずかしに染色しない(非常に良好な留保)ので、それらはまた、ポリエステル/ウールおよびポリエステル/セルロース繊維混紡布地の浸染において、十分に使用することができる。

【0051】

本発明のアゾ染料は、エグゾーストプロセスおよび連続プロセスにおいて、サーモゾルプロセスによる浸染および捺染プロセスに好適である。エグゾーストプロセスが好ましい。液比は、装置の性質、基材およびメイクアップ(make-up)の形態に依存する。しかしながら、広い範囲内、例えば1:4~1:100で選択することができるが、好ましくは1:6~1:25である。

【0052】

この布地材料は、種々の加工形態、例えば繊維、糸または不織布の形態、織布または編布の形態であることができる。

【0053】

使用前に、本発明のアゾ染料を染料調合物に変換することが有利である。この目的で、アゾ染料はその粒子サイズが平均して0.1~10ミクロンとなるように粉碎される。粉碎は分散剤の存在下に行なうことができる。例えば、乾燥アゾ染料を分散剤と共に粉碎するか、または分散剤と共にペースト状に混練し、次いで減圧下にまたは霧化により乾燥する。得られた調合物は、水を加えた後、捺染ペーストおよび浸染浴の調製のために使用することができる。

【0054】

捺染用には、慣用の増粘剤、例えば変性もしくは未変性の天然品、例えばアルギン酸塩、プリティッシュガム、アラビアガム、クリスタルガム、イナゴマメ粉、トラガカント、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン、または合成品、例えばポリアクリルアミド、ポリアクリル酸もしくはその共重合体、またはポリビニルアルコールが使用される。本発明のアゾ染料は、上記の材料、特にポリエステル材料に、良好な使用上の堅牢性、例えば特に良好な光堅牢性、より特別には非常に良好な高温光堅牢性、熱定着、プリーツ加工、塩素および湿気(例えば、水、汗および洗濯)に対する堅牢性を有する均質な色調を付与し、最終染色物はまた、良好なラビング堅牢性の特徴がある

10

20

30

40

50

【0055】

本発明のアゾ染料はまた、他の染料と共に、混合色調の調製に、十分に使用することができる。

【0056】

本発明はまた、上記の、半合成または合成疎水性繊維材料の浸染または捺染方法に関する。

【0057】

以下の実施例は本発明を説明するものである。実施例において、他に表示しない限り、部は重量部であり、パーセントは重量パーセントである。温度は °C で示す。重量部と容量部との関係は、グラムと立方センチメートルとの間の関係と同じである。

【0058】

実施例 1

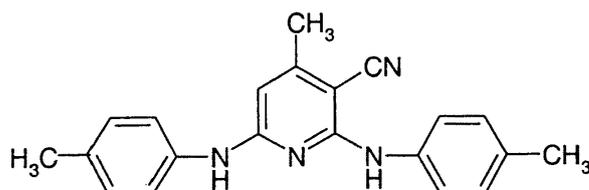
A. 50 °C で溶融した p - トルイジン 136.70 g、炭酸ナトリウム 55.70 g および 2,6 - ジクロロ - 3 - シアノ - メチルピリジン 47.70 g を実験用反応装置に入れ、50 ~ 55 °C で 2 時間攪拌し、次いで 150 °C に加熱し、その温度で 40 時間維持した。次いで、反応素材を 170 °C に加熱し、その温度で約 8 時間攪拌し、その後 80 °C に冷却した。

反応素材の反応が終了したとき、エタノール 250.00 ml および水 250.00 ml を加え、混合物を 5 分間攪拌したのち、放置した。二層が形成され、上部の水 / p - トルイジン / エタノール相を分離して棄てた。1 N の HCl 500 ml を下相に加え、混合物を 2 時間攪拌した。得られた結晶性反応生成物をろ取し、中性になるまで 1 N の HCl 500.00 ml と脱イオン水 1000.00 ml で洗浄し、60 °C で 48 時間真空乾燥させた。

式 (100) :

【0059】

【化 16】



(100)

【0060】

で示される中間体 74.00 g が得られた。

【0061】

B. 氷酢酸 10.00 ml を実験用反応装置に入れ、攪拌しながら、2 - アミノ - 5 - ニトロ - ベンゾトリフルオリド 2.10 g を加え、混合物を 5 分間攪拌した。96% 硫酸 0.60 ml を 30 °C の温度で、得られた溶液に滴下した。混合物を 10 分間攪拌し、次いで 6 分間かけて、40% ニトロシル硫酸 1.85 ml を滴下した。その後、溶液を 20 ~ 23 °C で 1 時間攪拌した。

【0062】

C. 氷酢酸 120.00 ml を実験用反応装置に入れ、攪拌しながら、A で調製された式 (100) の中間体 3.60 g を入れた。得られた懸濁液を 35 ~ 40 °C の温度に加熱し、次いで、32% 塩酸 2.00 ml および水 20.00 ml を加え、溶液を 5 °C に冷却した。

【0063】

その後、B で調製されたジアゾ溶液を、得られた溶液に 20 分かけて 0 ~ 5 °C の温度で滴下し、攪拌を 0 ~ 5 °C で 1 時間行った。次いで、溶液を室温まで加熱し、1 時間攪拌した。その後、得られた懸濁液を吸引ろ過し、pH が 5 を超えるまで水で洗浄し、次いでエタノールとアセトンで洗浄し、乾燥させた。

式 (101) :

10

20

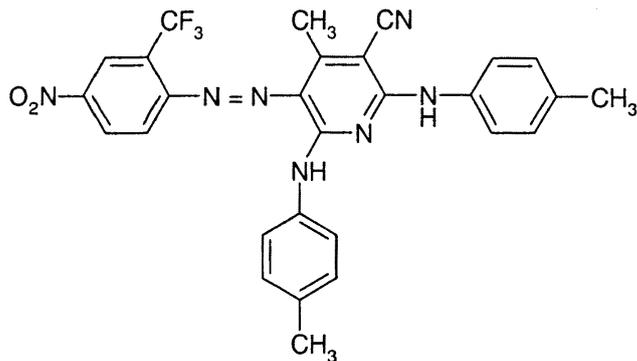
30

40

50

【 0 0 6 4 】

【 化 1 7 】



(101)

10

【 0 0 6 5 】

で示されるアゾ染料 4.70 g が得られ、これはポリエステルを赤色の色調に染めた。

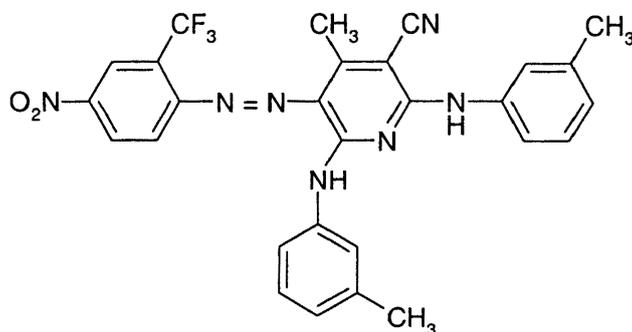
【 0 0 6 6 】

実施例 2

ポリエステル粒 (PET Arnite D04-300, DSM) 1200.00 g を 130 で 4 時間予備乾燥させ、次いで式 (2) :

【 0 0 6 7 】

【 化 1 8 】



(2)

20

30

【 0 0 6 8 】

で示される赤色アゾ染料 0.24 g を、「ローラーラック (roller rack)」混合装置中で 15 分間、毎分 60 回転で均一に混合した。均一な混合物を、6 つの加熱ゾーンを有する押し機 (Collin社の 25mm二軸スクリュー、D-85560 Ebersberg) で最高温度 275 で押し出し、水で冷却し、造粒機 (StuttgartのScheer社のSGS 50 ET) で造粒し、その後、130 で 4 時間乾燥させた。

得られた中性の赤色のポリエステル粒は良好な満遍ない特性、特に、非常に良好な光堅牢性および高温光堅牢性を有していた。

【 0 0 6 9 】

実施例 3

ポリエステル粒 (PET Arnite D04-300, DSM) 1200.00 g を 75 で 4 時間予備乾燥させ、次いで式 (2) のアゾ染料 30 重量%と式 (5) の染料 70 重量%を含有する染料混合物 0.036 g を、「ローラーラック」混合装置中で 15 分間、毎分 60 回転で均一に混合した。均一な混合物を、6 つの加熱ゾーンを有する押し機 (Collin社の 25mm二軸スクリュー、D-85560 Ebersberg) で最高温度 220 で押し出し、水で冷却し、造粒機 (StuttgartのScheer社のSGS 50 ET) で造粒し、その後、75 で 4 時間乾燥させた。

得られた紫色のポリエステル粒は良好な満遍ない特性、特に、非常に良好な光堅牢性および高温光堅牢性を有していた。

【 0 0 7 0 】

40

50

実施例 4

ポリエステル粒 (PET Arnite D04-300、DSM) 1200.00g を 75 で 4 時間予備乾燥させ、次いで式 (2) のアゾ染料 0.006g、式 (7) の染料 0.012g および式 (8) の染料 0.012g を、「ローララック」混合装置中で 15 分間、毎分 60 回転で均一に混合した。均一な混合物を、6 つの加熱ゾーンを有する押出し機 (Collin 社の 25mm 二軸スクリー、D-8560 Ebersberg) で最高温度 220 で押し出し、水で冷却し、造粒機 (Stuttgart の Scheer 社の SGS 50 ET) で造粒し、その後、75 で 4 時間乾燥させた。

得られた灰色を帯びたポリエステル粒は良好な満遍ない特性、特に、非常に良好な光堅牢性および高温光堅牢性を有していた。

【0071】

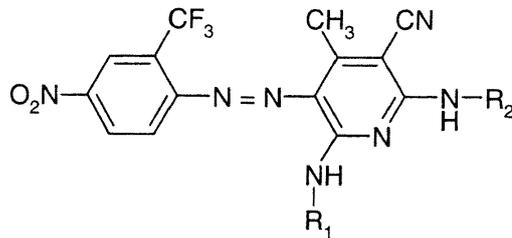
実施例 5

実施例 1 と同様にして、表 1 ~ 10 に列挙するアゾ染料を調製することができ、これらは同様に、ポリエステルを赤い色調に染めた。

【0072】

【表 1】

表 1 :



R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

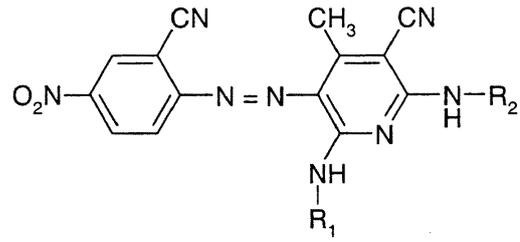
10

20

30

40

表 2 :

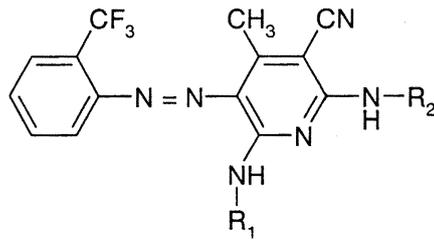


R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

10

20

表 3 :

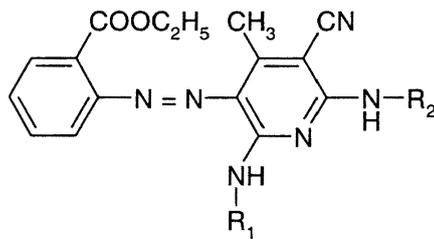


R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2

10

20

表 4 :

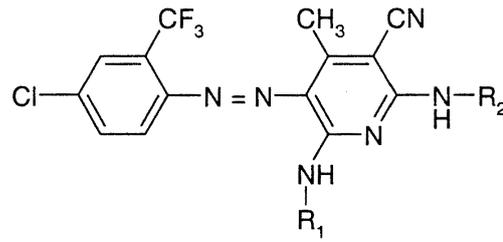


R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2

30

40

表 5 :

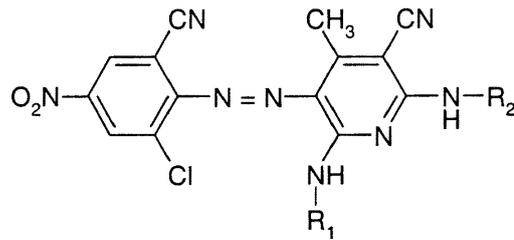


R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

10

20

表 6 :



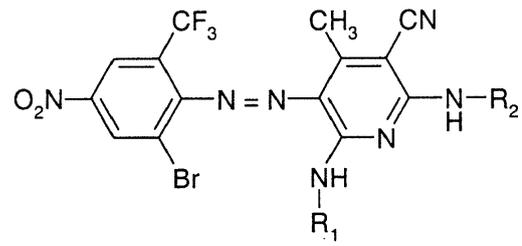
R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

30

40

50

表7：

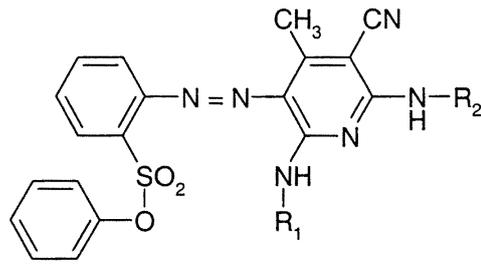


R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

10

20

表 8 :

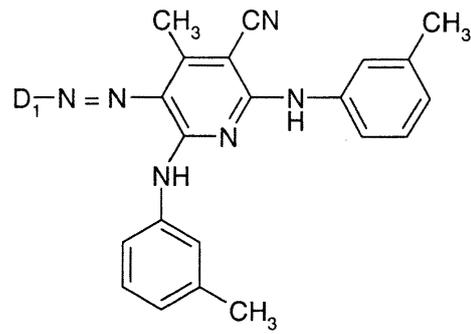


R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂

10

20

表 9 :



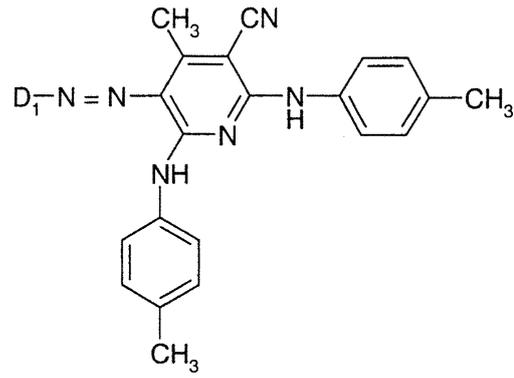
10

D ₁	D ₁

20

30

表 10 :



10

D ₁	D ₁

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 B	1/467 (2006.01)	C 0 9 B	1/467
C 0 9 B	1/514 (2006.01)	C 0 9 B	1/514
C 0 9 B	1/58 (2006.01)	C 0 9 B	1/58
C 0 9 B	29/08 (2006.01)	C 0 9 B	29/08 E
C 0 9 B	67/22 (2006.01)	C 0 9 B	67/22 A
D 0 6 P	1/18 (2006.01)	C 0 9 B	67/22 D
D 0 6 P	1/20 (2006.01)	D 0 6 P	1/18
D 0 6 P	3/54 (2006.01)	D 0 6 P	1/20
		D 0 6 P	3/54 Z

- (72)発明者 クレマン, アントワース
 スイス国、ツェーハー - 4 0 5 8 バーゼル、ローフェンブルガーシュトラッセ 2 / 5
- (72)発明者 アンドレオリ, アントン
 スイス国、ツェーハー - 4 4 5 2 イティンゲン、ローゼンヴェーク 3
- (72)発明者 ラウク, ウルス
 スイス国、ツェーハー - 8 0 4 7 チューリッヒ、アルフレート - シュトレーベルヴェーク 1 5
- (72)発明者 ツィカス, アタナシオス
 スイス国、ツェーハー - 4 1 3 3 プラッテルン、ウンタラー・リュッチェテンヴェーク 3 6

審査官 櫛引 智子

- (56)参考文献 米国特許第 0 4 5 1 5 7 1 6 (U S , A)
 特開昭 4 9 - 1 1 2 9 3 0 (J P , A)
 特開昭 4 9 - 0 0 9 5 3 1 (J P , A)
 特開昭 4 9 - 0 4 4 0 3 0 (J P , A)
 特開昭 5 3 - 1 3 4 8 2 8 (J P , A)
 特開昭 5 2 - 0 5 9 7 8 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C09B 29/42
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)