

(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2011-530646  
(P2011-530646A)

(43) 公表日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl.

C08G 18/48  
C08J 9/14(2006.01)  
(2006.01)

F 1

C08G 18/48  
C08J 9/14F  
CFF

テーマコード(参考)

4 F 074  
4 J 034

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-523045 (P2011-523045)  
 (86) (22) 出願日 平成21年8月6日 (2009.8.6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成23年2月9日 (2011.2.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/052913  
 (87) 国際公開番号 WO2010/019428  
 (87) 国際公開日 平成22年2月18日 (2010.2.18)  
 (31) 優先権主張番号 61/088,419  
 (32) 優先日 平成20年8月13日 (2008.8.13)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 110001243  
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
 (72) 発明者 ゲイリー ロウ  
 アメリカ合衆国 19702 デラウェア  
 州 ニューアーク ロバート レット ウ  
 エイ 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンと炭化水素との混合物を含有する発泡体形成用組成物およびポリイソシアネートベースの発泡体の製造におけるその使用

## (57) 【要約】

2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンと炭化水素との混合物を含有する発泡体形成用組成物が開示される。有効量の発泡体形成組成物と好適なポリイソシアネートとの反応から製造される独立気泡のポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマー発泡体もまた開示される。有効量の発泡体形成組成物を好適なポリイソシアネートと反応させることによる独立気泡のポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマー発泡体の製造方法もまた開示される。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) 2 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパンおよび炭化水素の混合物；並びに

(b) 2 個以上の活性水素を有する活性水素含有化合物を含む発泡体形成用組成物。

**【請求項 2】**

前記炭化水素がシクロヘキサンである、請求項 1 に記載の発泡体形成用組成物。

**【請求項 3】**

前記活性水素含有化合物がポリエーテルポリオールである請求項 1 に記載の発泡体形成用組成物。

10

**【請求項 4】**

有効量の請求項 1 に記載の発泡体形成用組成物と好適なポリイソシアネートとの反応から製造される独立気泡ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマーフォーム。

**【請求項 5】**

有効量の請求項 1 に記載の発泡体形成用組成物を好適なポリイソシアネートと反応させる工程を含む、独立気泡ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマーフォームの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

20

**【0001】**

本明細書の開示は、2 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパンと炭化水素との混合物および活性水素含有化合物を含む発泡体形成用組成物、ならびにポリウレタンおよびポリイソシアヌレートフォームの製造のためのかかる組成物の使用に関する。

**【背景技術】****【0002】**

独立気泡ポリイソシアネートベースの発泡体は、断熱目的のために、例えば、ビルディング建築およびエネルギー効率的な電化製品の製造に広く使用されている。建設業界では、ポリウレタン / ポリイソシアヌレート・ボードストックは、その断熱および荷重負荷容量のために屋根材料および羽目板に使用されている。現場打ちおよび溶射ポリウレタンフォームは、断熱屋根、貯蔵タンクなどの断熱性の大構造物、冷蔵庫および冷凍庫などの断熱電化製品、断熱性の冷蔵トラックおよび列車などをはじめとする様々な用途向けに広く使用されている。

30

**【0003】**

これらの様々なタイプのポリウレタン / ポリイソシアヌレート発泡体の全てが、それらの製造のために発泡剤を必要とする。断熱性発泡体は、ポリマーを発泡させるためにのみならず、主としてそれらの低い蒸気熱伝導性、断熱値について非常に重要な特性に関してもハロカーボン発泡剤の使用に依存する。歴史的に、ポリウレタンフォームは、主発泡剤として CFC (クロロフルオロカーボン、例えば CFC - 11 、トリクロロフルオロメタン) および HCFC (ハイドロクロロフルオロカーボン、例えば HCFC - 141b 、 1 , 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン) を使用した。しかしながら、成層圏オゾンの破壊における CFC および HCFC などの塩素含有分子のかかわり合いが原因で、CFC および HCFC の生産および使用は、モントリオール議定書 (Montreal Protocol) によって制限されてきた。最近、成層圏オゾンの破壊の一因とならない、ハイドロフルオロカーボン (HFC) がポリウレタンフォーム用の発泡剤として用いられてきている。この用途に用いられる HFC の例は、HFC - 245fa (1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン) である。HFC は、成層圏オゾンの破壊の一因とならないが、「温室効果」へのそれらの関与、すなわち、それらが地球温暖化の一因となるために関心事である。地球温暖化へのそれらの関与の結果として、HFC は監視下に置かれ、それらの広範囲に及ぶ使用もまた将来には制限されるかもしれない。

40

50

## 【0004】

炭化水素もまた発泡剤として提案されてきた。しかしながら、これらの化合物は可燃性であり、多くは光化学的に反応性であり、その結果として地表面オゾン（すなわち、スマッグ）の生成の一因となる。かかる化合物は典型的には、揮発性有機化合物（VOC）と言われ、環境規制の対象である。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本開示は、(a) 2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンおよび炭化水素の混合物；並びに(b) 2個以上の活性水素を有する活性水素含有化合物を含む発泡体形成用組成物を提供する。

10

## 【0006】

本開示はまた、有効量の発泡体形成組成物と、好適なポリイソシアネートとの反応から製造された独立気泡ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマー発泡体を提供する。

## 【0007】

本開示はまた、独立気泡ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマー発泡体の製造方法を提供する。本方法は、有効量の発泡体形成組成物と、好適なポリイソシアネートとを反応させる工程を含む。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

本開示の組成物は、(a) 2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンと炭化水素との混合物；および(b) ヒドロキシル基の形態で、2個以上の活性水素を有する活性水素含有化合物を含む発泡体形成用組成物である。本開示では、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンと炭化水素との混合物が発泡剤として使用される。典型的には、これらは、発泡体形成用組成物中の他の成分と混合する前に組み合わせられる。あるいはまた、一方を、他の成分の幾つかまたは全てと他方が混合される前に混合することができる。例えば、H C F C - 1 2 3 3 x f を、炭化水素が加えられる前に発泡体形成用組成物中の他の成分と先ず混合することができる。一実施形態では、本発泡剤混合物は、1~99重量%のH C F C - 1 2 3 3 x f と、99~1重量%のシクロペンタンとを含有する。一実施形態では、本発泡剤混合物は、45~95重量%のH C F C - 1 2 3 3 x f と55~5重量%のシクロペンタンとを含有する。一実施形態では、本発泡剤混合物は、70重量%のH C F C - 1 2 3 3 x f と30重量%のシクロペンタンとを含有する。

30

## 【0009】

H C F C - 1 2 3 3 x f は、Journal of the Chemical Society (1951)、2495-2504ページにHaszeldineによって記載されているように水酸化カリウムを使用する1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンの脱塩化水素によって製造することができる。

40

## 【0010】

本発明で発泡剤として使用することができる炭化水素は、水素および炭素からなる。それらは、環式または非環式のどちらかであることができる。典型的には、それらは3~5個の炭素を含む。これらの炭化水素の例は、シクロペンタン、ペンタン、ブタンおよびそれらの異性体である。

## 【0011】

「クリーム時間」とは、活性水素含有化合物とポリイソシアネートとの混合から始まって、発泡が起こり始め、混合物の色が変化し始めるときに終わる期間を意味することを意図される。

## 【0012】

「立上り時間」とは、活性水素含有化合物とポリイソシアネートとの混合から始まって、発泡体の立上りが止まるときに終わる期間を意味することを意図される。

50

## 【0013】

「不粘着時間」とは、活性水素含有化合物とポリイソシアネートとの混合から始まって、発泡体の表面がもはや粘着性ではないときに終わる期間を意味することを意図される。

## 【0014】

「初期R値」とは、発泡体が形成され、不粘着になった後24時間内に75°Fの平均温度で測定されるポリマー発泡体の断熱値(耐熱性)を意味することを意図される。

## 【0015】

本発明の活性水素含有化合物は、参考により本明細書によって援用される、米国特許第4,394,491号明細書に記載されるなどの、イソシアネート基とよく反応する活性水素原子を含有する2個以上の基を有する化合物を含むことができる。かかる化合物の例は、1分子当たり少なくとも2個のヒドロキシル基を有し、より具体的には、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールなどの、ポリオールを含む。かかるポリオールの例は、約50～約700の、普通は約70～約300の、より典型的には約90～約270の当量を有し、そして少なくとも2個のヒドロキシル基、通常は3～8個のかかる基を持っているものである。

10

## 【0016】

好適なポリオールの例は、芳香族ポリエステルポリオール、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)スクラップをジエチレングリコールなどのグリコールとエステル交換させることによって製造された、または無水フタル酸をグリコールと反応させることによって製造されたものなどのポリエステルポリオールと含む。生じたポリエステルポリオールは、追加の内部アルキレンオキシ基を含有する延長ポリエステルポリオールを形成するためにエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとさらに反応させられてもよい。

20

## 【0017】

好適なポリオールの例はまた、とりわけ、末端ヒドロキシル基を持ったポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、混合ポリエチレン-プロピレンオキシドなどのポリエーテルポリオールを含む。他の好適なポリオールは、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを、例えば、グリセロール、ペンタエリスリトールおよびソルビトール、グルコース、スクロースおよび類似のポリヒドロキシ化合物などの炭水化物中に存在するような2～16個、一般には3～8個のヒドロキシル基を有する開始剤と反応させることによって製造することができる。好適なポリエーテルポリオールはまた、脂肪族または芳香族アミンベースのポリオールを含むことができる。

30

## 【0018】

本発明はまた、有効量の発泡体形成組成物を好適なポリイソシアネートと反応させることによる独立気泡ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマー発泡体の製造方法に関する。

## 【0019】

典型的には、好適なポリイソシアネートと反応させる前に、本明細書で上に記載された活性水素含有化合物および任意選択的に他の添加剤が、発泡体形成組成物を形成するために発泡剤と混合される(例えば、H C F C - 1 2 3 3 x f とシクロペンタンとの混合物)。かかる発泡体形成組成物は典型的には、イソシアネート反応性プレブレンド物、またはB-サイド組成物として当該技術分野で知られている。本発明の発泡体形成組成物は、所望量の各成分を単に量り取り、その後、それらを適切な温度および圧力で適切な容器中で組み合わせることをはじめとする、当業者に便利な任意の方法で調製することができる。

40

## 【0020】

ポリイソシアネートベースの発泡体を製造するとき、ポリイソシアネート反応剤は普通、活性水素含有化合物のそれに対して、イソシアネート基の当量対活性水素基の当量の比、すなわち、発泡体指数が約0.9～約1.0、ほとんどの場合に約1から約4であるような割合で選択される。

## 【0021】

50

任意の好適なポリイソシアネートを即時法で用いることができるが、ポリイソシアネートベースの発泡体を製造するために有用な好適なポリイソシアネートの例は、とりわけ、芳香族、脂肪族および脂環式ポリイソシアネートの少なくとも1つを含む。これらの化合物の代表的なメンバーは、とりわけ、メタ-またはパラ-フェニレンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート（および異性体）、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、1-メチルフェニル-2,4-フェニルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4-ジイソシアネート、4,4-ビフェニレンジイソシアネートおよび3,3-ジメトキシ-4,4-ビフェニレンジイソシアネートならびに3,3-ジメチルジフェニルプロパン-4,4-ジイソシアネートなどのジイソシアネート；トルエン-2,4,6-トリイソシアネートなどのトリイソシアネートならびに4,4-ジメチルジフェニルメタン-2,2,5,5-テトライソシアネートおよび様々なポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、それらの混合物などのポリイソシアネートを含む。

10

## 【0022】

トルエンジアミンを含む混合物のホスゲン化によって得られる粗トルエンジイソシアネート、または粗ジフェニルメタンジアミンのホスゲン化によって得られる粗ジフェニルメタンジイソシアネートなどの、粗ポリイソシアネートもまた本発明の実施に使用されてもよい。かかる化合物の具体的な例は、ポリウレタンを架橋するそれらの能力のために、メチレン橋架けポリフェニルポリイソシアネートを含む。

20

## 【0023】

ポリイソシアネートベースの発泡体を製造する際に少量の添加剤を用いることは多くの場合に望ましい。これらの中で添加剤は、とりわけ当該技術分野で周知の、触媒、界面活性剤、難燃剤、防腐剤、着色剤、酸化防止剤、強化剤、フィラー、帯電防止剤からなる群からの1つ以上のメンバーを含む。

20

## 【0024】

組成物に依存して、界面活性剤は、硬化の間ずっと発泡反応混合物を安定化させるために用いることができる。かかる界面活性剤は通常、液体または固体有機シリコン化合物を含む。界面活性剤は、発泡反応混合物を崩壊から安定化させるのに、かつ、大きい、一様でない気泡の形成を防ぐのに十分な量で用いられる。本発明の一実施態様では、全発泡成分（すなわち、発泡剤+活性水素含有化合物+ポリイソシアネート+添加剤）の総重量を基準として約0.1重量%～約5重量%の界面活性剤が使用される。本発明の別の実施形態では、全発泡成分の総重量を基準として約1.5重量%～約3重量%の界面活性剤が使用される。

30

## 【0025】

活性水素含有化合物、例えばポリオールと、ポリイソシアネートとの反応のための1つ以上の触媒もまた用いられてもよい。任意の好適なウレタン触媒が用いられてもよいが、具体的な触媒は、第三級アミン化合物および有機金属化合物を含む。例示的なかかる触媒は、例えば、その開示が参考により本明細書に援用される、米国特許第5,164,419号明細書に開示されている。例えば、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属カルボン酸塩、または第四級アミン化合物などの、ポリイソシアネートの三量化のための触媒もまた任意選択的に本明細書で用いられてもよい。かかる触媒は、ポリイソシアネートの反応の速度を計れる程度に増大させる量で使用される。触媒の典型的な量は、全発泡成分の総重量を基準として約0.1重量%から約5重量%である。

40

## 【0026】

ポリイソシアネートベースの発泡体を製造するための本発明の方法において、活性水素含有化合物（例えば、ポリオール）、ポリイソシアネートおよび他の成分は、接触させられ、十分に混合され、発泡させられ、多孔質ポリマーへ硬化させられる。混合装置は決定的に重要であるわけではなく、様々な従来タイプの混合ヘッドおよびスプレー装置が用い

50

られる。従来装置とは、フルオロトリクロロメタン ( CCl<sub>3</sub>F、CFC-11 ) などの、従来のイソシアネートベースの発泡体発泡剤が用いられる、イソシアネートベースの発泡体の製造に従来用いられた装置、設備、および手順を意味する。かかる従来装置は、H. Bodenらによって、G. Oertel編 Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, New York, 1985年の第4章; SPI 34th Annual Technical/Marketing Conference, 1992年10月21日-10月24日, New Orleans, LouisianaからのPolyurethanes 92に発表された“Fine Cellled CFC-Free Rigid Foam-New Machinery with Low Boiling Blowing Agents”という表題のH. Grunbauerらによる論文; および Proceedings of the SPI/ISOPAからPolyurethanes World Congress 1991, 1991年9月24-26日, Acropolis, Nice, Franceで発表された“Soluble or Insoluble Alternative Blowing Agents? Processing Technologies for Both Alternatives, Presented by the Equipment Manufacturer”という表題のM. Tavernaによる論文に議論されている。これらの開示は、参照により本明細書によって援用される。

#### 【0027】

本発明の一実施態様では、ある種の原料のプレブレンド物は、ポリイソシアネートと活性水素含有成分とを反応させる前に調製される。例えば、ポリオール、発泡剤、界面活性剤、触媒および、ポリイソシアネートを除く、他の発泡成分をブレンドし、次にこのブレンド物をポリイソシアネートと接触させることが多くの場合に有用である。あるいはまた、発泡成分が全て、ポリイソシアネートとポリオールとが接触させられる混合ゾーンに個別に導入されてもよい。ポリオールの全てまたは一部をポリイソシアネートと前もって反応させてプレポリマーを形成することもまた可能である。

#### 【0028】

本発明組成物および方法は、例えば、インテグラルスキン、RIMおよび可撓性発泡体、ならびに現場注入電化製品発泡体として、または硬質の断熱性ボードストックおよびラミネートとして、スプレー断熱に有用な特に硬質の独立気泡ポリマー発泡体をはじめとする、あらゆる種類の発泡ポリウレタンフォームの製造に適用できる。

#### 【0029】

本発明はまた、有効量の本開示の発泡体形成組成物と、好適なポリイソシアネートとの反応から製造された独立気泡ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートポリマー発泡体に関する。

#### 【実施例】

#### 【0030】

本開示は、以下の実施例でさらに明確にされる。これらの実施例は、好ましい実施形態を示すが、例示のつもりで示されるにすぎないことが理解されるべきである。上記の議論およびこれらの実施例から、当業者は、好ましい特徴を確認することができ、その精神および範囲から逸脱することなく、様々な使用および条件にそれを適合させるために様々な変更および修正を行うことができる。

#### 【0031】

ポリオールは、Dow Chemicals Inc. (Midland, MI, 49641-1206) から購入したトルエンジアミン (o-TDA) 開始芳香族ポリエーテルポリオール (VORANOL 391) である。ポリオールは25で4740センチポアズの粘度を有する。ポリオール中のヒドロキシル基の含有率は、ポリオールの1グラム当たり391mg KOHに等しい。

#### 【0032】

シリコン型界面活性剤は、Momentive Performance Mater

ials ( 187 Danbury Road, Wilton, CT 06897 US  
A ) から購入した 70% ポリアルキレンオキシドメチルシロキサンと 30% ポリアルキレンオキシドとの混合物 ( Niax Silicone L-5440 ) である。

【 0033 】

アミン触媒 ( Polycat 8 ) は、 Air Products Inc. ( 7201 Hamilton Blvd, Allentown PA 18195 ) から購入した N, N -ジメチルシクロヘキシルアミンである。

【 0034 】

助触媒 ( Curithane 52 ) は、 Air Products Inc. ( 7201 Hamilton Blvd, Allentown PA 18195 ) から購入した 2 - メチル ( N - メチルアミノ b - 酢酸ナトリウムノニルフェノール ) である。

【 0035 】

ポリメチレンポリフェニルイソシアネート ( PAPI 27 ) は、 Dow Chemicals, Inc. ( Midland, MI, 49641 - 1206 ) から購入する。

【 0036 】

初期 R 値は、 75 °F の平均温度で Laser Comp FOX 304 Thermal Conductivity Meter ( 热伝導率計 ) によって測定する。 R 値の単位は フィート<sup>2</sup> - 時間 - °F / BTU - インチである。

【 0037 】

実施例 1

シクロペンタンから製造されたポリウレタンフォーム

ポリオール、界面活性剤、触媒、水および発泡剤 ( 100% シクロペンタン ) を手動によりプレミックスし、次にポリイソシアネートと混合した。生じた混合物を 8 インチ × 8 インチ × 2.5 インチの紙箱に注ぎ込み、ポリウレタンフォームを形成した。発泡体の調合物および特性を下の表 1 および 2 に示す。

【 0038 】

【 表 1 】

表1 ポリウレタン調合物

成分	重量部
ポリオール	100
シリコン型界面活性剤	2.0
アミン触媒	1.5
助触媒	0.5
水	1.0
発泡剤 (100% のシクロペンタン)	12.57
ポリメチレンポリフェニルイソシアネート	132.0

30

40

【 0039 】

【表2】

表2 ポリウレタンフォーム特性

発泡体指数	1.2
クリーム時間(秒)	10
立上がり時間(秒)	90
不粘着時間(秒)	100
泡密度(1立方フィート当たりのポンド)	2.4
初期R値(フィート <sup>2</sup> -時間-°F/BTU-インチ)	6.6

10

【0040】

実施例2

HCFC-1233xf およびシクロペンタン混合物から製造されたポリウレタンフォーム

発泡剤 HCFC-1233xf およびシクロペンタンをプレミックスして 70 重量 % の HCFC-1233xf と 30 重量 % のシクロペンタンとを含有する混合物を形成した。

【0041】

ポリオール、界面活性剤、触媒、水および発泡剤 (30 重量 % のシクロペンタンおよび 70 % の HCFC-1233xf) を手動によりプレミックスし、次にポリイソシアネートと混合した。生じた混合物を、8 インチ × 8 インチ × 2.5 インチの紙箱に流し込んでポリウレタンフォームを形成した。フォームの処方および特性を下の表3および4に示す。

20

【0042】

等モルの発泡剤が実施例1および2で使用される状態で、シクロペンタンへの HCFC-1233xf の添加は R 値を向上させた。

【0043】

【表3】

30

表3 ポリウレタン調合物

成分	重量部
ポリオール	100
シリコン型界面活性剤	2.0
アミン触媒	1.5
助触媒	0.5
水	1.0
発泡剤 (70重量%のHCFC-1233xf および30重量%のシクロペンタン)	18.62
ポリメチレンポリフェニルイソシアネート	123.0

40

【0044】

【表4】

表4 ポリウレタンフォーム特性

発泡体指数	1.1
クリーム時間(秒)	10
立上がり時間(秒)	130
不粘着時間(秒)	140
泡密度(1立方フィート当たりのポンド)	2.1
初期R値(フィート <sup>2</sup> -時間-°F/BTU-インチ)	7.0

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2009/052913									
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G18/48 C08J9/14											
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) C08G C08J											
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> <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="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 561 793 A1 (DAIHACHI CHEM IND [JP]) 10 August 2005 (2005-08-10) example 6 paragraph [0054] claims 8-14</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 5 840 781 A (DIETRICH KARL-WERNER [DE]) ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) claims 5-8 example 1</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	EP 1 561 793 A1 (DAIHACHI CHEM IND [JP]) 10 August 2005 (2005-08-10) example 6 paragraph [0054] claims 8-14	1-5	A	US 5 840 781 A (DIETRICH KARL-WERNER [DE]) ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) claims 5-8 example 1	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	EP 1 561 793 A1 (DAIHACHI CHEM IND [JP]) 10 August 2005 (2005-08-10) example 6 paragraph [0054] claims 8-14	1-5									
A	US 5 840 781 A (DIETRICH KARL-WERNER [DE]) ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) claims 5-8 example 1	1-5									
<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 document but published on or after the international filing date "I" 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 <table border="0" style="margin-left: 20px; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="vertical-align: top; width: 40px; padding-right: 10px;">"T"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">"X"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">"Y"</td> <td>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.</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">"Z"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> </table>			"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	
"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	Date of mailing of the international search report										
3 November 2009	13/11/2009										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Pouilley, Delphine										

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2009/052913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1561793	A1 10-08-2005	AU 2003277675 A1		03-06-2004
		CN 1708568 A		14-12-2005
		WO 2004044084 A1		27-05-2004
		KR 20050062657 A		23-06-2005
		US 2006014843 A1		19-01-2006
US 5840781	A 24-11-1998	BR 9606846 A		25-11-1997
		CA 2211201 A1		01-08-1996
		DE 19502578 A1		01-08-1996
		WO 9623017 A1		01-08-1996
		EP 0805831 A1		12-11-1997
		ES 2147913 T3		01-10-2000
		JP 3926841 B2		06-06-2007
		JP 10513488 T		22-12-1998

---

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,S,K,SM,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,CL,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,PE,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 ジョセフ アンソニー クレアツォ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン クエイル コート 5

F ターム(参考) 4F074 AA80 BA35 BA39 BA53 BA95 CA23 DA02 DA32

4J034 BA03 DG18 HA01 HA07 HC12 HC64 HC67 HC71 KB04 KC02  
KD12 MA24 NA03 NA06 QC01 QD03 RA10 RA12 RA14