

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/142189 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07F 3/06 (2006.01) C07C 253/30 (2006.01)  
C07C 29/58 (2006.01) C07C 255/50 (2006.01)  
C07C 33/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061290
- (22) 国際出願日: 2007年6月4日 (04.06.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-155928 2006年6月5日 (05.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 東ソー・ファインケム株式会社 (TOSOH FINECHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒7460006 山口県周南市開成町4555番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内山 真伸 (UCHIYAMA, Masanobu) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 金子 俊幸 (KANEKO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒7460006 山口県周南市開成町4555番地 東ソー・ファインケム株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 水野 勝文, 外 (MIZUNO, Katsufumi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号丸の内仲通りビル721 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: t-BUTYL DIETHYL LITHIUM ZINCATE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND USE OF THE SAME

(54) 発明の名称: t-ブチルジエチル亜鉛酸リチウム、その製造方法およびその使用方法

(57) Abstract: Disclosed is an organic lithium zincate as a novel zinc ate complex. Also disclosed are a method for producing such an organic lithium zincate and use of such an organic lithium zincate. Specifically disclosed is t-butyl diethyl lithium zincate represented by the following chemical formula:  $t\text{-BuEt}_2\text{ZnLi}$ , which is obtained by reacting diethyl zinc with an equivalent amount of a t-butyl lithium solution. This t-butyl diethyl lithium zincate is used for a halogen-zinc exchange reaction with an organic halogen compound.

(57) 要約:

本発明は、新規な亜鉛アート錯体である有機亜鉛酸リチウム、その製造方法及び使用方法に関する。

化学式  $t\text{-BuEt}_2\text{ZnLi}$  で示される t-ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは、ジエチル亜鉛と当量の t-ブチルリチウム溶液とを反応させて得られ、有機ハロゲン化合物とのハロゲン-亜鉛交換反応に用いられる。

WO 2007/142189 A1

## 明 細 書

t-ブチルジエチル亜鉛酸リチウム、その製造方法およびその使用方法  
技術分野

[0001] 本発明は新規な有機亜鉛アート錯体であるt-ブチルジエチル亜鉛酸リチウムに関する。

## 背景技術

[0002] 有機亜鉛化合物は親核性の低い反応剤であることから、有機リチウムや有機マグネシウムでは困難な親電子性の官能基と共存下での反応に有用であることが知られている。亜鉛化合物と有機リチウムから合成される、アート錯体である有機亜鉛酸リチウムは、有機リチウムと有機亜鉛の中間の性質を有し、官能基を有するハロゲン化芳香族化合物でも選択的にハロゲン-金属交換反応を行ったり、官能基含有芳香族化合物のo-メタル化を行うことができることが知られている。

[0003] 化学式 $\text{Me}_3\text{ZnLi}$ で示される、トリメチル亜鉛酸リチウムや化学式 $\text{t-Bu}_3\text{ZnLi}$ で示される、トリ-t-ブチル亜鉛酸リチウムは、ヨードベンゼン誘導体とヨウ素-亜鉛交換反応を行い、対応するアリールジアルキル亜鉛酸リチウムを与える。本反応においてはヨードベンゼンにメキシカルボニル基やニトロ基などの官能基があっても、それらの官能基とは反応することなく、アリールジアルキル亜鉛酸リチウムを与える。生成したアリールジアルキル亜鉛酸リチウムはアルデヒドのような親電子剤と反応し、アリール付加体へ誘導することが出来る(非特許文献1、2)。

[0004] 化学式 $\text{t-Bu}_2(\text{TMP})\text{ZnLi}$ で示される、(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ)ジ-t-ブチル亜鉛酸リチウムはm-位に2つの官能基を有する芳香族化合物の官能基と反応することなくo-位のプロトンを選択的に引き抜くことができ、その後、親電子剤と反応させることで1, 2, 3-トリ置換芳香族化合物を与える(特許文献1、2、非特許文献3)。このとき、官能基が臭素や塩素などのハロゲンであっても、これらと反応することなくo-位のプロトンを選択的に引き抜く。

[0005] 一方、化学式 $\text{Me}_2(\text{TMP})\text{ZnLi}$ で示される、(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ)ジメチル亜鉛酸リチウムを、芳香環にハロゲン原子などの脱離基を有する化合物と反

応させた場合には、選択的にベンザインを生成する(特許文献3、非特許文献3)。

[0006] 上述のように、有機亜鉛酸リチウムの置換基の種類を変えることで、芳香族化合物への反応性、選択性が変わることが知られている。また、種々の有機亜鉛酸リチウムが提案され、有機反応や重合開始剤に使用されている。

[0007] しかしながら、これまで化学式  $t\text{-BuEt}_2\text{ZnLi}$  で示される  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは知られていなかった。

特許文献1:特開2004-10583号公報

特許文献2:特開2004-10584号公報

特許文献3:特開2004-10585号公報

非特許文献1:J. Org. Chem. 1994, 59, 4717

非特許文献2:薬学雑誌 (The Pharmaceutical Society of Japan) 2002年、122巻、11号、p. 919

非特許文献3:J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 8514

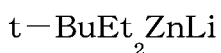
発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、新規な亜鉛アート錯体である有機亜鉛酸リチウムおよびその使用方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は、化学式



で示される  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムおよび有機ハロゲン化合物とのハロゲン-亜鉛交換反応に用いることを特徴とする  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムの使用方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは新規な化合物である。本発明の  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは各種の有機反応や、ハロゲン-亜鉛交換反応やアニオン重合性モノマーの重合開始剤として使用することが出来る。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは、不活性ガス雰囲気下、ジエチル亜鉛に当量の $t$ -ブチルリチウムとを反応させることで製造することが出来る。
- [0012] 反応に用いられるジエチル亜鉛はニート品の他に、ヘプタン、ヘキサン、トルエン、THF、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの溶媒により希釈した溶液を使うことができる。塩化亜鉛とエチルリチウムやトリエチルアルミニウムなどのエチル化剤と反応させることによりin-situにて製造したものを用いることも出来るが、この場合、副生する塩化リチウムが $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムの溶液に混入することがあり、有機反応に使用する場合には反応性、選択性あるいは純度に影響を及ぼすことがある。
- [0013] 反応に用いられる $t$ -ブチルリチウムは市販の $t$ -ブチルリチウム／ペンタン溶液あるいは $t$ -ブチルリチウム／ヘプタン溶液を用いることが出来る。
- [0014] 反応に際してはジエチル亜鉛と $t$ -ブチルリチウム溶液とをそのまま反応させてもよいし、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル系溶媒あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素系溶媒で行ってもよい。なかでも、反応時の温度の制御あるいは均一性の保持の観点から、エーテル系溶媒を用いて反応を行うことが好ましい。
- [0015] ジエチル亜鉛と $t$ -ブチルリチウムとの反応は $-80^{\circ}\text{C}$ ～溶媒の沸点以下の温度で行うことが出来る。特に、エーテル系溶媒を溶媒として用いた場合には、副反応としてエーテル系溶媒との反応による $t$ -ブチルリチウムの分解が起こるため、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下で反応を行うことが好ましい。
- [0016]  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは、安全性、取り扱い性の観点から、単離することなく溶液として使用することが好ましい。生成した $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムの溶解性の観点から、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル系溶媒あるいは、エーテル系溶媒とペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素系溶媒との混合液を溶媒として用いる事が出来る。
- [0017] 本発明における $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは有機反応に使用することもで

き、特に、ハロゲン－亜鉛交換反応などによる種々の有機亜鉛錯体の誘導に用いることができる。また、アニオン重合性モノマーの重合開始剤に使用することも出来る。

[0018] ハロゲン－亜鉛交換反応は、有機ハロゲン化合物のハロゲン原子を本発明における $\alpha$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムと反応させることによって、ハロゲン原子を亜鉛に交換することであり、得られた有機亜鉛化合物は、更に求電子試剤と反応させることによって、亜鉛原子が求電子基に置換した有機化合物を得ることができる。ハロゲン－亜鉛交換反応において用いられる $\alpha$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは、有機ハロゲン化合物に対して1～3当量用いられる。更に好ましくは1～1.5当量である。

[0019] 反応において用いられる溶媒は、有機ハロゲン化合物および $\alpha$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムが可溶な溶媒であれば特に制限はないが、そのような溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ- $n$ -ブチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、 $\alpha$ -ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒あるいはそれらの混合物があげられる。

[0020] 有機ハロゲン化合物と $\alpha$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムとの反応は $-80^{\circ}\text{C}$ ～溶媒の沸点以下の温度で行うことが出来る。

[0021] 本発明の $\alpha$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムを用いることによって、水酸基やカルボニル基、ニトリル基、アミノ基などの官能基を有する有機ハロゲン化合物に対しても、それらの官能基を保護しなくても選択的にハロゲン－亜鉛交換反応のみが進行する。

[0022] ハロゲン－亜鉛交換反応に用いられる有機ハロゲン化合物については特に制限はないが、好ましくは芳香族ハロゲン化合物あるいはハロゲン含有複素環化合物である。またハロゲン化合物としては、特にヨウ素、臭素原子が好ましい。そのような有機ハロゲン化合物として具体的には、 $o$ -ブロモアセトフェノン、 $m$ -ブロモアセトフェノン、 $p$ -ブロモアセトフェノン、 $o$ -ブロモベンゾニトリル、 $m$ -ブロモベンゾニトリル、 $p$ -ブロモベンゾニトリル、 $o$ -ブロモベンゾニトリル、 $m$ -ブロモベンゾニトリル、 $p$ -ブロモベンゾニトリル、 $o$ -ブロモベンズアミド、 $m$ -ブロモベンズアミド、 $p$ -ブロモベンズアミド、 $o$ -ブロモ安息香酸エチル、 $m$ -ブロモ安息香酸エチル、 $p$ -ブロモ安息香酸

エチル、*o*-ブロモベンズアルデヒド、*m*-ブロモベンズアルデヒド、*p*-ブロモベンズアルデヒド、*o*-ブロモベンジルアルコール、*m*-ブロモベンジルアルコール、*p*-ブロモベンジルアルコール、*p*-ヨードベンジルアルコール、5-ブロモインダノン、4-ブロモインドール、5-ブロモインドールなどが例示される。

[0023] また、本発明に用いる求電子試剤としては、電子受容能を持つ化合物であれば特に制限はされないが、具体的には塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；二酸化炭素；酸素；アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン類；酢酸エチル、安息香酸エチルのようなエステル類；ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルのようなハロゲン化アルキル類；クロロトリメチルシラン等のハロゲン化シラン類等を挙げることができる。

[0024] 以下、本発明の実施例を示す。

### 実施例 1

[0025]  $t\text{-BuEt}_2\text{ZnLi}$ の合成

窒素雰囲気下、300mL三ツ口フラスコにTHF95mL、ジエチル亜鉛13.73(103.1ミリモル)を加え、 $-60^{\circ}\text{C}$ に冷却した。攪拌条件下、14.3wt%の $t$ -ブチルリチウムのペンタン溶液48.56g(108.4ミリモル)を滴下した。滴下後、室温まで昇温した。溶媒を減圧濃縮し、28.9wt%の $t\text{-BuEt}_2\text{ZnLi}$ のTHF溶液を得た。

[0026]  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_6$ )  $\delta$  1.36 (t, 6H), 1.03 (s, 9H),  $-0.06$  (q, 4H)

また、本溶液を希硫酸にて分解し、発生ガス量を測定したところ、Znに対して3倍モル量のガスが発生することを確認した。

### 実施例 2

[0027] *o*-ブロモベンズニトリルと $t\text{-BuEt}_2\text{ZnLi}$ との反応

窒素雰囲気下、300mL三ツ口フラスコに*o*-ブロモベンズニトリル2.04g(11.2ミリモル)、THF30mLを加え、 $-70^{\circ}\text{C}$ に冷却した。28.9wt%の $t\text{-BuEt}_2\text{ZnLi}$ のTHF溶液7.58g(11.6ミリモル)を加えた後、室温まで昇温し、1時間攪拌した。反応液を1N-塩酸30mLでクエンチし、有機層を抽出し濃縮したところ1.03g(収率89%)のベンズニトリルを回収した。

ニトリル基にアルキル基が反応した化合物は検出されず、選択的にハロゲン-亜鉛

交換反応が進行することを確認した。

### 実施例 3

[0028] p-ヨードベンジルアルコールとt-BuEt<sub>2</sub>ZnLiとの反応

窒素雰囲気下、300mL三ツロフラスコにp-ヨードベンジルアルコール1.07g(4.6ミリモル)、THF20mLを加え、室温にて28.9wt%のt-BuEt<sub>2</sub>ZnLiのTHF溶液3.45g(5.3ミリモル)を加え1時間反応させた。反応液を1N-塩酸でクエンチし、有機層を抽出し濃縮した分析した。生成物をNMRにより分析したところ、ベンジルアルコールを92.9%の収率で得た。

水酸基を含有する有機ハロゲン化合物を用いても、t-BuEt<sub>2</sub>ZnLiが失活することなくハロゲン-亜鉛交換反応が進行することを確認した。

### 産業上の利用可能性

[0029] 本発明の新規なt-ブチルジエチル亜鉛酸リチウムは、ハロゲン-亜鉛交換反応用試薬として有用である。

## 請求の範囲

## [1] 化学式



で示される $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウム。

[2]  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムを含んでなる溶液。[3] ジエチル亜鉛と当量の $t$ -ブチルリチウム溶液とを反応させることを特徴とする $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムの製造方法。[4]  $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムを有機ハロゲン化合物とのハロゲン-亜鉛交換反応に用いることを特徴とする $t$ -ブチルジエチル亜鉛酸リチウムの使用方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061290

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F3/06(2006.01)i, C07C29/58(2006.01)n, C07C33/22(2006.01)n, C07C253/30(2006.01)n, C07C255/50(2006.01)n

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)

C07F3/06, C07C29/58, C07C33/22, C07C253/30, C07C255/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | H. L. HSIEH et al., Effects of Diethylzinc in Alkylolithium-Initiated Polymerizations, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: Polymer Chemistry Edition, 1976, Vol.14, P.379-386, page 383, table III | 1-3<br>4              |
| Y         | JP 2004-292328 A (President of The University of Tokyo),<br>21 October, 2004 (21.10.04),<br>Page 3, column 3, lines 18 to 22; examples 1 to 5<br>(Family: none)                            | 4                     |
| A         | WO 2005/121189 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.),<br>22 December, 2005 (22.12.05),<br>& EP 1775308 A1                                                                                             | 1-4                   |

☐ 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 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  
27 August, 2007 (27.08.07)

Date of mailing of the international search report  
04 September, 2007 (04.09.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F3/06(2006.01)i, C07C29/58(2006.01)n, C07C33/22(2006.01)n, C07C253/30(2006.01)n,  
C07C255/50(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F3/06, C07C29/58, C07C33/22, C07C253/30, C07C255/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                             | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X<br>Y          | H. L. HSIEH et al., Effects of Diethylzinc in<br>Alkylolithium-Initiated Polymerizations, JOURNAL OF POLYMER<br>SCIENCE: Polymer Chemistry Edition, 1976, Vol.14, P.379-386,<br>383 頁テーブル III | 1-3<br>4         |
| Y               | JP 2004-292328 A (東京大学長) 2004.10.21,<br>3 頁 3 欄 18-22 行, 実施例 1-5 (ファミリーなし)                                                                                                                    | 4                |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 0 4 5

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                             | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|------------------|
| A               | WO 2005/121189 A1 (日本曹達株式会社) 2005. 12. 22,<br>& EP 1775308 A1 | 1-4              |