

(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2012-509410

(P2012-509410A)

(43) 公表日 平成24年4月19日 (2012.4.19)

(51) Int.Cl.
C23F 11/14 (2006.01)F 1
C23F 11/14テーマコード (参考)
4K062

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2011-537636 (P2011-537636)
 (86) (22) 出願日 平成21年11月20日 (2009.11.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年7月1日 (2011.7.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/065257
 (87) 国際公開番号 W02010/059897
 (87) 国際公開日 平成22年5月27日 (2010.5.27)
 (31) 優先権主張番号 12/274,606
 (32) 優先日 平成20年11月20日 (2008.11.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 507248837
 ナルコ カンパニー
 アメリカ合衆国 イリノイ州 60563
 -1198, ネイパーヴィル, ウェストデ
 ィールロード 1601
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 ギル ジャスパー エス
 アメリカ合衆国 イリノイ ネイパーヴィ
 ル ランズダウン アベニュー 3612
 (72) 発明者 カムラス マイケル エー
 アメリカ合衆国 イリノイ オーロラ テ
 インバー ヒル レイン 3138

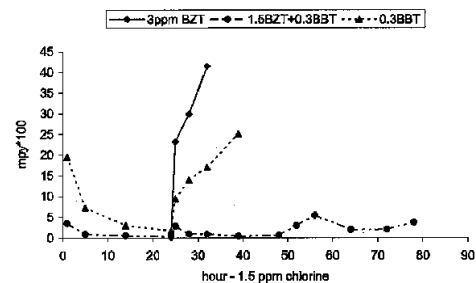
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 工業システムにおける銅の放出および銅合金の浸食を制御するための組成物および方法

(57) 【要約】

水性システムからの銅イオン放出を低減させるための組成物、およびそのような組成物を使用する方法が開示され、特許請求の範囲に記載される。組成物は、工業システムの銅含有表面上に耐浸食性障壁を効果的に提供する、少なくとも2種の異なるベンゾトリアゾールまたはその塩の相乗的組合せを含む。

FIG 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水性システムからの銅イオン放出を低減させるための組成物であって、前記水性システムは、前記水性システムの水に接触している銅含有表面を有し、前記組成物は、少なくとも 2 種の異なるベンゾトリアゾールまたはその塩の相乗的組合せを含み、前記組合せは、前記銅含有表面上に耐浸食性障壁を提供することを特徴とする組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記ベンゾトリアゾールは、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、トリルトリアゾール、置換ベンゾトリアゾール、それらの塩、およびそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記ベンゾトリアゾールがベンゾトリアゾールおよびブチルベンゾトリアゾールであることを特徴とする組成物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記少なくとも 2 種のベンゾトリアゾールの比が約 0.001 : 1.00 から約 1.00 : 0.001 であることを特徴とする組成物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記少なくとも 2 種のベンゾトリアゾールの比が約 0.1 : 2.0 から約 2.0 : 0.1 であることを特徴とする組成物。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記少なくとも 2 種のベンゾトリアゾールの比が約 0.1 : 1.0 から約 1.0 : 0.1 であることを特徴とする組成物。

20

【請求項 7】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記少なくとも 2 種のベンゾトリアゾールの比が約 1 : 1.0 から約 1.0 : 1 であることを特徴とする組成物。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記少なくとも 2 種のベンゾトリアゾールの比が約 1 : 5 から約 5 : 1 であることを特徴とする組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記少なくとも 2 種のベンゾトリアゾールの比が約 1 : 3 から約 3 : 1 であることを特徴とする組成物。

30

【請求項 10】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記ベンゾトリアゾールがトリルトリアゾールおよびブチルベンゾトリアゾールであることを特徴とする組成物。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記組合せが、水性システムの水の中でハロゲンイオンに曝すことによる分解に対して耐性があることを特徴とする組成物。

【請求項 12】

水性システムからの銅イオン放出を低減させるための方法であって、前記水性システムは、前記水性システムの水に接触している銅含有表面を有し、前記方法は、請求項 1 に記載の組成物を前記水性システムに添加するステップを含み、前記組成物は、前記銅含有表面上に耐浸食性障壁を提供することを特徴とする方法。

40

【請求項 13】

請求項 12 に記載の方法であって、処理がなされる水性システムの水の全重量に対して、前記組成物を少なくとも約 0.01 ppm 添加するステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 12 に記載の方法であって、処理がなされる水性システムの水の全重量に対して、前記組成物を約 0.1 から約 500 ppm 添加するステップを含むことを特徴とする方法。

50

【請求項 15】

請求項 12 に記載の方法であって、処理がなされる水性システムの水の全重量に対して、前記組成物を約 0.5 から約 100 ppm 添加するステップを含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、工業システムにおける侵襲性のある水に起因した浸食および／または腐食を低減するための組成物に関する。より詳細には、本発明は、工業システムにおける高濁度に起因した浸食および／または腐食を低減することに関する。本発明は、銅含有合金表面上に強靱性被膜を生成し、そのような表面の浸食および／または腐食を低減させる、ベンゾトリアゾールの相乗的組合せを含んだ組成物に対して関連性を有する。

10

【背景技術】

【0002】

望ましくない過剰な熱は、熱交換流体として水を使用する熱交換器を使用することにより、多くの工業プロセスで除去される。銅および銅合金は、そのような熱交換器の製作でしばしば使用されると共に、ポンプの羽根車、固定子、および弁の部品など、冷却水に接触するその他の部品でもしばしば使用される。冷却流体は、高濁度、侵襲性イオンを有する冷却流体により、および生物学的制御のために酸化殺生剤を意図的に導入することにより、これら金属部品に対してしばしば浸食性および／または腐食性がある。

20

【0003】

そのような浸食および腐食の結果、装置から金属が失われ、故障が生じまたは費用のかかるメンテナンスが必要になり、熱交換表面上に不溶性の腐食性生成物被膜が生成され、熱伝達が低下し、その結果、生産性が失われ、銅イオンが放出され、次いで卑金属表面上に「プレートアウト」して深刻な電解腐食を、特に知らない間に進行する形の腐食を引き起こす可能性がある。また、銅は毒性物質なので、環境へのその放出は望ましくない。そのような放出の防止または少なくとも最小限に抑えることは、益々厳しくなる世論の動向および環境汚染に関連した法制化を考えると、大きな課題である。

【0004】

冷却水に腐食阻害剤を導入することが、一般に行われている。これらの材料は金属と相互に作用して、耐腐食性のある被膜を直接生成し、または、安定な酸化物もしくはその他の不溶性の塩が形成されるように金属表面を活性化させることによって保護被膜の形成を間接的に促進させる。しかし、そのような被膜は完全に安定ではなく、むしろ冷却水中の侵襲状態の影響下で絶えず分解している。この作用のため、腐食阻害物質の一定の供給が、一般に冷却水中で維持されなければならない。そのような物質の絶え間ない消耗は、多くの冷却システムが開放されているために生じ、蒸発およびブローダウン（即ち、放出）を補うために新たな水を連続して添加する必要がある。新たな腐食阻害物質の連続的な添加は、同様に、良好な腐食阻害を維持する目的で、そのような物質の濃度を限定範囲内で十分維持するのに必要である。さらに、現在使用されている材料は、多くの工業プロセスにおける高濁度水中の粒子の作用による銅含有表面の浸食を阻害しない。

30

40

【0005】

ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、およびトリルトリアゾールは、周知の銅腐食阻害剤である。例えば米国特許第 4,675,158 号は、銅腐食阻害剤としての、トリルトリアゾール／メルカプトベンゾチアゾール組成物の使用を開示する。腐食阻害剤として低級（例えば、 $C_3 \sim C_6$ 直鎖アルキル、特に n -ブチル）アルキルベンゾトリアゾールの使用を開示し、そのような化合物を水性システムに断続的に供給することを教示する、米国特許第 4,744,950 号も参照されたい。

【0006】

米国特許第 5,746,947 号は、腐食阻害剤として使用される、 $C_3 \sim C_{12}$ アルキルベンゾトリアゾールを含むアルキルベンゾトリアゾールと、メルカプトベンゾチア

50

ゾール、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、およびそれらの塩に関する。さらに、これらの組成物は一般に、塩素および臭素などの酸化殺生剤に、改善された耐性をもたらす。銅腐食を阻害するために連続供給を必要としない5-(低級アルキル)ベンゾトリアゾールが公知であるが(米国特許第4,744,950号参照)、これらの化合物は、塩素の存在下で比較的低い性能をもたらす、溶解および懸濁した両方の高固形分の水においては効果がない可能性がある。米国特許第5,746,947号は、水の侵襲性に応じて、供給から供給までの間の時間が数日から数カ月乃至可能性のあることを教示する。

【0007】

米国特許第5,236,626号は、腐食阻害剤として使用される、 $C_3 \sim C_{12}$ アルコキシベンゾトリアゾールを含むアルコキシベンゾトリアゾール組成物と、メルカプトベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、クロロベンゾトリアゾールやニトロベンゾトリアゾールなどの置換ベンゾトリアゾール、および1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、およびそれらの塩とに関する。これらの組成物は、高固形分水中で有効であり、水性システムに接触している金属面上に持続性の保護被膜を形成する。さらに、これらの組成物は一般に、塩素や臭素などの酸化殺生剤に、改善された耐性を提供する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第4,744,950号明細書

【特許文献2】米国特許第5,746,947号明細書

【特許文献3】米国特許第5,236,626号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述の欠陥は、一般に、本発明の組成物によって克服される。したがって、本発明の目的は、より高い耐ハロゲン性の保護被膜も生成する浸食阻害剤を提供することである。阻害剤は、高固形分、特に高度に溶解した固形分の、侵襲性ある水において、環境への銅の放出を低減させるのに、さらに有効である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

したがって本発明は、水性システムからの銅イオンの放出を低減させるための組成物を提供し、この水性システムは、水性システムの水に接触している銅含有表面を有するものである。ある態様において、組成物は、少なくとも2種の異なるベンゾトリアゾールまたはベンゾトリアゾールの塩の相乗的組合せを含む。別の態様では、組合せは、銅含有表面上に耐浸食性障壁を提供する。別の態様では、組合せは、水性システムの水の中でハロゲンイオンに曝すことによる分解に対し、耐性がある。

【0011】

別の態様では、本発明は、水性システムからの銅イオンの放出を低減させる方法を含み、この水性システムは、水性システムの水に接触している銅含有表面を有するものである。この方法は、少なくとも2種の異なるベンゾトリアゾールまたはベンゾトリアゾールの塩の相乗的組合せを、水性システムに添加するステップを含む。好ましい態様では、この方法は、銅含有表面に耐浸食性障壁を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の利点は、水性システム中の銅含有合金の浸食および/または腐食を低減させることによって、水性システムからの銅イオンの放出を低減させる組成物を提供することである。

【0013】

10

20

30

40

50

本発明の別の利点は、殺生剤の導入を含めた酸化環境変化中に、銅の浸食および／または腐食の上昇を低減させる組成物を提供することである。

【0014】

本発明の別の利点は、漏洩およびその他のシステムの問題を含めたシステムを損なう事象の発生中に、銅の浸食および／または腐食を低減させる組成物を提供することである。

【0015】

本発明の別の利点は、pHの変動を引き起こすシステムの事象の発生中に、銅の浸食および／または腐食を低減させる組成物を提供することである。

【0016】

本発明のさらに別の利点は、浸食誘発または腐食誘発因子を除去した後に、銅の浸食および／または腐食に対する不動態化速度を増大させる組成物を提供することである。

【0017】

追加の特徴および利点は、本明細書に記述され、以下の詳細な説明、図、および実施例から明らかにされよう。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1で説明される、本発明の組成物で観察された相乗効果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本明細書で使用される「ベンゾトリアゾール」は、ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物の種類を指す。本発明での使用に適した化合物の例には、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、トリルトリアゾール、又はクロロベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ブチルベンゾトリアゾールなどの置換ベンゾトリアゾール、および1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、およびそれらの塩が含まれ、銅および銅合金成分を有するシステムで特に使用される、腐食および／または浸食阻害剤としてのそれらの使用が含まれる。追加の例は、米国特許第5,217,686号；第5,219,523号；第5,236,626号；および第5,746,947号（それぞれ、その全体を本願に引用して援用する。）に見出すことができる。これらの組成物は、持続性保護被膜を金属表面に形成し、特に、水性システムに接触している銅および銅合金表面に形成し、高固形分の水において得に有効である。さらに、これらの組成物は一般に、塩素や臭素などのハロゲンを含む酸化殺生剤に対して改善された耐性をもたらす。

【0020】

開示された組成物は、金属表面、特に銅および／または銅合金を含有する表面に接触している工業用冷却水システム、ガススクラバシステム、または任意の水システムの水処理添加剤として適用可能である。これらの組成物は、単独でまたは処理パッケージの一部として、断続的にまたは継続的に供給することができる。処理パッケージは、殺生剤、スケール防止剤、分散剤、消泡剤、および／またはその他の腐食もしくは浸食阻害剤を含んでもよいが、これらに限定されない。

【0021】

好ましい実施形態では、本発明の組成物の調製は、構成化合物を単にブレンドすることによって行う。適切な調製技法は、水処理の技術分野でおよびトリアゾールの供給業者に周知である。例えば、水溶液は、固体成分と、アルカリ塩（例えば、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム）を含有する水とをブレンドすることによって作製してもよい。固体混合物は、標準的な手段によって粉末をブレンドすることにより作製してもよい。有機溶液は、適切な有機溶媒中に固体阻害剤を溶解することによって作製してもよい。アルコール、グリコール、ケトン、および芳香族は、とりわけ、適切な溶媒の種類である。本発明の方法は、構成化合物を同時に添加することによって（例えば、単一の組成物としてまたは個別の組成物として）、または構成化合物を別々に添加することによって、どちらかより都合の良いほうで実施してもよい。添加する適切な方法は、水処理の分野で周知である。添加する順序は、それほど重要ではないと考えられる。

【 0 0 2 2 】

開示された組成物の事実上任意の量が、銅の浸食および／または腐食を防止するが、この組成物に関する好ましい投与量は、約 0 . 0 1 p p m から約 5 0 0 p p m に及ぶ。より好ましくは、投与量は、重量対重量比として最大約 1 0 0 p p m であり、最も好ましくは最大約 1 0 0 p p m である。本発明のアルコキシベンゾトリアゾール組成物の有効量を、使用すべきである。本明細書で使用される、開示された組成物に対する「有効量」という用語は、所定の水性システムにおいて所望の程度まで、銅の浸食および／または腐食を効果的に阻害する、活性剤ベースでの組成物の量を指す。好ましくは、本発明の組成物は、処理される水性システムの水の全重量に対して少なくとも 0 . 0 1 p p m、より好ましくは約 0 . 1 から約 5 0 0 p p m、最も好ましくは約 0 . 5 から約 1 0 0 p p m の活性剤濃度で添加される。

10

【 0 0 2 3 】

1 つ以上のその他のベンゾトリアゾールに対するそれぞれのベンゾトリアゾールの量は、システムの特定の特性に依存し、必要に応じて決定すべきである。これらの特性は、一般に水システムの腐食性の原因であり、典型的には水中での塩化物などの腐食性イオンの量、水の高流速、高用量の酸化剤の存在もしくは供給、またはこれらのシステムで一般的なプロセスリークを含む。例えば、2 種のベンゾトリアゾールを含む組成物の場合、各ベンゾトリアゾールの重量比は、約 0 . 0 0 1 : 1 0 0 から約 1 0 0 : 0 . 0 0 1 に、好ましくは約 0 . 1 : 2 0 から約 2 0 : 0 . 1 に、最も好ましくは約 0 . 1 : 1 0 から約 1 0 : 0 . 1 に及んでもよい。約 1 : 1 0 から約 1 0 : 1、約 1 : 5 から約 5 : 1、または約 1 : 3 から約 3 : 1、またはそれ以下に及ぶ比を使用してもよい。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の組成物の最大濃度は、特定の適用例の操作条件および経済上の考慮によって決定される。最大限の経済上の考慮は、同等の処理が利用可能な場合、一般に、同等の効果を有する代替処理のコストによって決定されることになる。コスト因子には、処理されるシステムを通る全流量、放出处理または廃棄、在庫、供給装置、およびモニタリングが含まれるが、これらに限定するものではない。しかし、最小濃度は、典型的には p H、溶解した固形分、懸濁した固形分、および温度などの操作条件によって決定される。

【 0 0 2 5 】

前述の事項は、例示目的が意図されるものであり本発明の範囲を限定するものではない、下記の実施例を参照することによって、より良く理解することができる。

30

【実施例】

【 0 0 2 6 】

(実施例 1)

腐食速度を、分極抵抗を測定することによって決定した。カソードおよびアノードの傾斜を T a f e l スキャンによって決定した。分極抵抗およびカソード T a f e l スキャンは、3 極電気化学電池を使用して実施した。電位スキャンを、G a m a r y ポテンシオスタット / ガルバノスタットを使用して実行した。作用電極は、各試験の前に研磨した (6 0 0 グリット S i C 紙を使用して) 銅線 (1 2 . 2 c m × 0 . 1 1 c m) であった。2 本の鋼電極が、参照電極および対電極として機能した。両方の鋼電極も、使用前に上述のように研磨した。

40

【 0 0 2 7 】

試験溶液は、腐食性水と、評価される候補の銅阻害剤との混合物であった。カルシウム 2 0 0 p p m (C a C O ₃ として)、マグネシウム 2 0 0 p p m (C a C O ₃ として)、塩化物 5 0 0 p p m、重炭酸塩 4 0 p p m、および硫酸からなる腐食性水を使用して、p H を 7 . 3 + 0 . 3 に維持した。試験溶液を、磁気攪拌子を使用して連続的に攪拌し、その温度を 8 0 ± 2 ° F で維持した。各試験サイクルは、作用電極を試験溶液 (腐食性水および評価される阻害剤候補) に 2 4 時間曝すことによって開始した。次いで塩素を添加した。試験溶液の塩素レベルおよび p H は、後続の腐食速度のそれぞれを測定する前に調節した。

50

【 0 0 2 8 】

図 1 のグラフは、3 つの異なる実験を示す。各試験は、2 つの時間枠 - 被膜形成時間および塩素化時間からなるものであった。各サンプルの被膜形成時間において、最初の 2 4 時間は銅電極の不動態化に割り当てられた。塩素が存在しない状態で、候補阻害剤を含有する連続的に攪拌した試験溶液中に、銅電極を浸漬した。塩素化時間中、最初の 2 4 時間の曝露時間の後に、塩素（漂白剤の形をとる。）スラグ 1 . 5 p p m を添加した。追加の塩素を添加して 1 . 5 p p m の遊離塩素を維持し、その後、それぞれ後続の腐食測定を行った。1 . 5 p p m の遊離塩素を最初に添加すると、腐食速度は、3 p p m の B Z T を有するサンプル中で、0 . 1 m p y から > 2 0 m p y に素早く上昇した。後続の塩素化は、腐食速度をさらになお上昇させた。0 . 3 p p m のナトリウムブチルベンゾトリアゾール（Na - B B T）を有するサンプルに塩素を添加すると、同様の腐食応答が誘発された。より高い濃度の Na - B B T については、試験をしなかった。塩素の添加は、1 . 5 p p m のベンゾトリアゾール（B Z T）と 0 . 3 p p m の Na - B B T とのブレンドを有するサンプルで、後続の腐食速度の上昇をもたらさなかった。驚くべき予想外の相乗効果は、ベンゾトリアゾールとブチルベンゾトリアゾールとのこの組合せで観察された。

10

【 0 0 2 9 】

（実施例 2）

この実施例では、トリルトリアゾール（T T A）および混合アゾール（3 : 1 の比の T T A 対 B B T を含む。）での処理を行って、混合アゾールの濁度耐性を示した。処理は、1 0 p p m の衝撃レベルで開始し、その後、1 . 5 p p m 低下させた。投与量を、T T A に関しては 3 p p m で維持し、混合アゾールに関しては 0 . 7 5 p p m で維持した。相乗的混合アゾールが高濁度水に曝されたとき、明らかな利点が観察された。表 1 の結果は、混合アゾール処理が、高濁度に対して驚くべき予想外の耐性があることを示す。銅の放出量は、T T A 単独と比較すると、システムを混合アゾールで処理したときに著しく低下した。

20

【 0 0 3 0 】

【表 1】

処理	濁度 (NTU)	銅放出 (l b s / 日)
T T A	> 1 0 0 0	2 8 . 1
T T A	6 5 3	1 5 . 3 4
T T A	5 3 3	7 . 1 6
T T A	4 8 9	8 . 1 5
混合アゾール	3 0 0	3 . 0 5
混合アゾール	> 1 0 0 0	6 . 4 4
混合アゾール	7 0 0	3 . 9 9

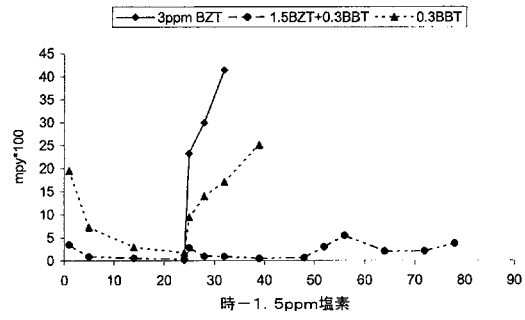
30

【 0 0 3 1 】

本明細書に記述された現在好ましい実施形態に対する様々な変更および変形は、当業者に明らかにされると理解すべきである。そのような変更および変形は、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、その意図される利点を減じることなく行うことができる。したがって、そのような変更および変形は、添付される特許請求によって包含されるものとする。

40

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2009/065257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23F11/14 C23F14/02 C02F5/12 C23F11/10
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)

C23F C02F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 074 983 A1 (BETZDEARBORN INC [US]) 31 March 1993 (1993-03-31) the whole document	1,2,4-15
X	US 5 746 947 A (VANDERPOOL DANIEL P [US] ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) cited in the application the whole document	1-15
X	US 4 338 209 A (MANABE ISAO ET AL) 6 July 1982 (1982-07-06) the whole document	1,2,4-9, 11-14
X	US 3 887 481 A (KORPICS CHARLES J) 3 June 1975 (1975-06-03) the whole document	1,2,4-9, 11-15
	----- -/-	-----

☒ 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 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2010

Date of mailing of the international search report

28/06/2010

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) 340-3016

Authorized officer

Handrea-Haller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/065257

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 874 026 A (PILSITS JR JOHN P [US] ET AL) 23 February 1999 (1999-02-23) the whole document	1,2,4-9, 11-15
X	US 5 236 626 A (VANDERPOOL DANIEL P [US] ET AL) 17 August 1993 (1993-08-17) cited in the application the whole document	1,2,4-9, 11-15
X	US 5 217 686 A (VANDERPOOL DANIEL P [US] ET AL) 8 June 1993 (1993-06-08) cited in the application the whole document	1,2,4-9, 11-15
X	US 4 675 158 A (KLINDERER WILLIAM M [US]) 23 June 1987 (1987-06-23) cited in the application the whole document	1,2,4-9, 12-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/065257

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2074983	A1	31-03-1993	AU 655318 B2	15-12-1994
			AU 2536092 A	01-04-1993
US 5746947	A	05-05-1998	AU 639572 B2	29-07-1993
			AU 7915091 A	02-01-1992
			CA 2044885 A1	21-12-1991
			DE 69101470 D1	28-04-1994
			DE 69101470 T2	14-07-1994
			EP 0462809 A1	27-12-1991
			ES 2053282 T3	16-07-1994
			JP 5070975 A	23-03-1993
US 4338209	A	06-07-1982	DE 2841908 A1	12-04-1979
			FR 2404664 A1	27-04-1979
			GB 2005243 A	19-04-1979
			JP 54056041 A	04-05-1979
US 3887481	A	03-06-1975	NONE	
US 5874026	A	23-02-1999	AU 1378099 A	16-06-1999
			BR 9815582 A	23-10-2001
			CA 2312386 A1	10-06-1999
			CN 1280606 A	17-01-2001
			CO 5210963 A1	30-10-2002
			EP 1042423 A1	11-10-2000
			ID 25465 A	05-10-2000
			JP 2001525484 T	11-12-2001
			NO 20002803 A	24-07-2000
			NZ 504799 A	01-02-2002
			WO 9928407 A1	10-06-1999
US 5236626	A	17-08-1993	NONE	
US 5217686	A	08-06-1993	AT 132207 T	15-01-1996
			AU 639603 B2	29-07-1993
			AU 8470891 A	26-03-1992
			CA 2051883 A1	25-03-1992
			DE 69115820 D1	08-02-1996
			DE 69115820 T2	08-08-1996
			EP 0478247 A2	01-04-1992
			ES 2081440 T3	01-03-1996
			JP 1982074 C	25-10-1995
			JP 5106069 A	27-04-1993
			JP 7013309 B	15-02-1995
US 4675158	A	23-06-1987	CA 1282232 C	02-04-1991
US 4675158	A		DE 3668014 D1	08-02-1990
			EP 0210856 A1	04-02-1987
			ZA 8605600 A	25-03-1987

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, 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 ソトウデフ カベフ

アメリカ合衆国 イリノイ ネイパーヴィル バインブリッジ ドライブ 1004

Fターム(参考) 4K062 AA03 BB18 BB22 CA04 CA05 FA05 GA08