

(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2017-507100

(P2017-507100A)

(43) 公表日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/636 (2006.01)	C O 4 B 35/636 5 0 0	4 G O 5 4
B 2 8 B 3/20 (2006.01)	B 2 8 B 3/20 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-544869 (P2016-544869)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 、 ミッドランド、ダウ センター 2 0 4 0
(86) (22) 出願日	平成27年1月9日 (2015.1.9)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成28年7月6日 (2016.7.6)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/010748	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02015/108769	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(87) 国際公開日	平成27年7月23日 (2015.7.23)		
(31) 優先権主張番号	61/928,012		
(32) 優先日	平成26年1月16日 (2014.1.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む熱成形可能なセラミック組成物

(57) 【要約】

セラミック体を調製するために有用な熱成形可能な組成物は、焼成または焼結の結果として硬化する無機材料と、少なくとも1.4のDS及び少なくとも0.6のMSであって、DSは、メトキシル基の置換の程度であり、MSは、ヒドロキシプロポキシル基のモル置換である、DS及びMS、ならびに20の水中で2重量%溶液として決定される、最大80 mPa・sの粘度、を有するヒドロキシプロピルメチルセルロースと、を含み、熱成形可能な組成物は、少なくとも40重量%の無機材料及び少なくとも10重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロースを含み、本組成物は、5重量%を超える水を含まず、すべての百分率は、組成物の総重量に基づく。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱成形可能な組成物であって、
 焼成または焼結の結果として硬化する無機材料と、
 少なくとも 1 . 4 の DS 及び少なくとも 0 . 6 の MS であって、DS は、メトキシ基の置換の程度であり、MS は、ヒドロキシプロポキシ基のモル置換である、DS 及び MS、ならびに 20 の水中で 2 重量% 溶液として決定される、最大 80 mPa・s の粘度を有するヒドロキシプロピルメチルセルロースと、を含み、
 前記熱成形可能な組成物は、少なくとも 40 重量% の前記無機材料及び少なくとも 10 重量% の前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含み、
 前記組成物は、5 重量% を超える水を含まず、すべての百分率は、前記組成物の総重量に基づく、前記組成物。

10

【請求項 2】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースの前記粘度は、20 の水中で 2 重量% 溶液として決定される、最大 60 mPa・s である、請求項 1 に記載の前記組成物。

【請求項 3】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、1 . 6 ~ 2 . 5 の DS を有する、請求項 1 または 2 に記載の前記組成物。

【請求項 4】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、0 . 6 ~ 1 . 7 の MS を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

20

【請求項 5】

前記無機材料は、セラミック形成材料である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

【請求項 6】

前記無機材料は、アルミナもしくはその前駆体、シリカもしくはその前駆体、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミナシリカ、長石、チタニア、熔融シリカ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、カオリン、コージェライト、ムライト、粘土、ベントナイト、タルク、ジルコン、ジルコニア、スピネル、炭化ケイ素、ホウ化ケイ素、窒化ケイ素、二酸化チタン、炭化チタン、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウケイ酸塩、ソーダバリウムホウケイ酸塩、ケイ酸塩、層状ケイ酸塩、金属ケイ素、炭素、すりガラス、希土類酸化物、ソーダ石灰、ゼオライト、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウム、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、またはそのような無機材料のうちの 2 つ以上の組み合わせである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

30

【請求項 7】

少なくとも 50 重量% の前記無機材料及び少なくとも 20 重量% の前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

【請求項 8】

ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なるポリマーバインダーをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

40

【請求項 9】

成形体を製造するための方法であって、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の前記組成物を加熱して成形可能な塊を提供するステップと、前記成形可能な塊を熱成形技術に供して成形体を生成するステップと、前記成形体を焼結するステップと、を含む、前記方法。

【請求項 10】

前記組成物は、少なくとも 100 の温度まで加熱される、請求項 9 に記載の前記方法。

【請求項 11】

前記成形可能な塊を熱成形技術に供した後、前記生成された成形体を加熱または焼成して前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを熱分解する、請求項 9 または 10 に記載の

50

前記方法。

【請求項 1 2】

前記成形可能な塊を熱成形技術に供した後、前記生成された成形体は、水浴中へ置かれ、前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースが前記成形体から洗い出される、請求項 9 または 10 に記載の前記方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の前記組成物から生成される成形体。

【請求項 1 4】

中空または中空プロファイルを有する、請求項 1 3 に記載の前記成形体。

【請求項 1 5】

触媒の担体、触媒、熱交換器、フィルタ、管、または薄膜としての、請求項 1 3 または 1 4 に記載の前記成形体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱成形可能な組成物及び成形体を製造するためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

セラミック形成材料等の焼成または焼結の結果として硬化する無機材料からの成形体の製造は、一般的に知られている。1つの手順によると、無機材料は、混合され、水及び有機バインダー、界面活性剤、潤滑剤、及び可塑剤等の成形助剤と共に混練される。水の量は、通常、100重量部の無機材料当たり10~60重量部、典型的には、15~40重量部の水である。しかしながら、実質的な量の水の存在は、無機材料が水の存在下で不活性ではない場合、まだ硬化していない高価な無機材料の再生利用が促進されるべきである場合、または実質的な量の水の存在が、成形される無機材料に対して別の望ましくない効果を有する場合、望ましくない。

【0003】

無機材料を含む組成物を熱押出等の熱成形技術に供することが知られている。知られている熱押出プロセスでは、無機材料は、通常、ポリマーバインダーと混合される微粉の形態で使用される。混合物は、ポリマーバインダーのガラス転移温度と分解温度との間の温度で押し出され、「グリーン体」として知られているセラミック前駆体を形成する。グリーン体中のポリマーバインダーは、グリーン体の構造的完全性を維持するのに役立つ。セラミック組成物の熱押出のための知られているポリマーバインダーは、例えば、ポリエチレン、ポリオキシメチレン、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-ビニル-アセテートコポリマー、及びポリ(エチレン-コ-ブチルアクリレート)である。それらは、無機粒子をそれらの間に隙間を残すことなく結合し、無機粒子が熱成形技術によって処理されることを可能にするために、比較的多い量で使用される。ポリマーバインダーは、通常、熱分解または触媒分解によって除去される。バインダーの除去後、形作られた構造体は、高密度化され、形作られたセラミック体へ無機粒子を焼結するために焼成される。米国特許第5,041,248号に開示される通り、熱可塑性セラミック成形組成物の知られているバインダーでの主要問題は、形作られたセラミック前駆体からのバインダーの熱分解が、大抵、亀裂及び空隙等の欠陥を焼結体に発生させることである。欠陥を最小限にするために、知られているバインダーは、非常にゆっくりと除去される。しかしながら、知られているバインダーは、酸素の非存在下では非常に高い脱バインダー温度を必要とする。典型的には、脱バインダー雰囲気は、使用される材料の酸化感受性のために無酸素である。上述のバインダーはまた、脱バインダーステップ中の有毒ガスの放出、及び不完全燃焼を原因とするセラミック最終生成物中の残留炭素含有量でもよく知られている。

【0004】

したがって、焼成または焼結の結果として硬化する無機材料と、軽度の脱バインダー条

10

20

30

40

50

件下で除去されることができ、新しい熱成形可能な組成物を提供する、長年にわたる必要性がある。

【0005】

驚いたことに、ある特定のヒドロキシプロピルメチルセルロースは、焼成または焼結の結果として硬化する無機材料を含む熱成形可能な組成物においてバインダーとして有用であるということが判明した。

【発明の概要】

【0006】

本発明の一態様は、熱成形可能な組成物であり、本組成物は、焼成または焼結の結果として硬化する無機材料と、少なくとも1.4のDS及び少なくとも0.6のMSであって、DSは、メトキシル基の置換の程度であり、MSは、ヒドロキシプロポキシル基のモル置換である、DS及びMS、ならびに20の水中で2重量%溶液として決定される、最大80 mPa・sの粘度を有するヒドロキシプロピルメチルセルロースと、を含み、

熱成形可能な組成物は、少なくとも40重量%の無機材料及び少なくとも10重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロースを含み、本組成物は、5重量%を超える水を含まず、すべての百分率は、組成物の総重量に基づく。

【0007】

本発明の別の態様は、成形体を製造するための方法であり、そのプロセスは、上述の組成物を加熱して成形可能な塊を提供するステップと、成形可能な塊を熱成形技術に供して成形体を生成するステップと、成形体を焼結するステップとを含む。

【0008】

本発明のさらに別の態様は、上述の組成物から生成される成形体である。

【0009】

本発明のさらに別の態様は、触媒の担体、触媒、熱交換器、フィルタ、管、または薄膜としての成形体の使用である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の熱成形可能な組成物は、焼成または焼結の結果として硬化する無機材料、好ましくは、セラミック形成材料を含む。焼成または焼結の結果として硬化する塊は、セメントまたは石こう等の水硬性バインダーを含まず、セメントまたは石こうに基づく塊を含まない。無機セラミック形成材料は、酸化物、水酸化物等の合成的に生成される材料であってもよいが、またはそれらは、粘土、タルク、もしくはこれらの任意の組み合わせ等の天然由来の鉱物であってもよい。より好ましくは、無機材料は、アルミナもしくはその前駆体、シリカもしくはその前駆体、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミナシリカ、長石、チタニア、溶融シリカ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、カオリン、コージェライトもしくはその前駆体、ムライトもしくはその前駆体、粘土、ベントナイト、タルク、ジルコン、ジルコニア、スピネル、炭化ケイ素、ホウ化ケイ素、窒化ケイ素、二酸化チタン、炭化チタン、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウケイ酸塩、ソーダバリウムホウケイ酸塩、ケイ酸塩及び層状ケイ酸塩、金属ケイ素、炭素、すりガラス、希土類酸化物、ソーダ石灰、ゼオライト、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウム、

【0011】

無機材料は、組成物の総重量に基づいて、少なくとも40重量%、好ましくは、少なく

10

20

30

40

50

とも45重量%、より好ましくは、少なくとも50重量%、さらにより好ましくは、少なくとも55重量%になる。無機材料の量は、組成物の総重量に基づいて、最大90重量%、好ましくは、最大85重量%、最大80重量%、最大75重量%、または最大70重量%である。

【0012】

本発明の熱成形可能な組成物は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースをさらに含む。驚くべきことに、本発明で使用されるヒドロキシプロピルメチルセルロースは、典型的には、無機粉末と有機バインダーとの混合物に適用される条件下で熱成形技術に供することができる。ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、熱的脱バインダーによって、または有毒ガスの形成を回避する水での抽出によって、後続する脱バインダーステップにおいて成形されたセラミック前駆体(「グリーン体」)から除去することができる。

10

【0013】

ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、本発明の文脈においてアンヒドログルコース単位として指定される、-1,4グリコシド結合D-グルコピラノース繰り返し単位を有するセルロース主鎖を有する。メトキシル基及びヒドロキシプロポキシル基によるアンヒドログルコース単位のヒドロキシル基のその置換の程度が、本発明において必須である。アンヒドログルコース単位のヒドロキシル基は、メトキシル及びヒドロキシプロポキシル基以外のいずれの基によっても置換されない。

【0014】

アンヒドログルコース単位当たりのメトキシル基の平均数は、メトキシル基の置換の程度であるDSとして指定される。DSの定義において、用語「メトキシル基によって置換されるヒドロキシル基」は、セルロース主鎖の炭素原子に直接結合するメチル化ヒドロキシル基だけではなく、セルロース主鎖に結合するヒドロキシプロポキシル置換基のメチル化ヒドロキシル基を含むように本発明内で解釈されるべきである。

20

【0015】

ヒドロキシプロポキシル基によるアンヒドログルコース単位のヒドロキシル基の置換の程度は、ヒドロキシプロポキシル基のモル置換であるMSによって表される。MSは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース中のアンヒドログルコース単位当たりのヒドロキシプロポキシル基の平均モル数である。ヒドロキシプロポキシル化反応の間、セルロース主鎖に結合するヒドロキシプロポキシル基のヒドロキシル基は、メチル化剤及び/またはヒドロキシプロポキシル化剤によってさらにエーテル化され得ることを理解されたい。アンヒドログルコース単位の同じ炭素原子位置に関する複数の後続のヒドロキシプロポキシル化反応は、側鎖を産出し、複数のヒドロキシプロポキシル基がエーテル結合によって互いに共有結合し、それぞれの側鎖が全体としてセルロース主鎖に対するヒドロキシプロポキシル置換基を形成する。したがって、用語「ヒドロキシプロポキシル基」は、単一のヒドロキシプロポキシル基または上記の通りの側鎖のいずれかを含み、2つ以上のヒドロキシプロポキシル単位がエーテル結合によって互いに共有結合している、ヒドロキシプロポキシル置換基の構成単位としてヒドロキシプロポキシル基を言及するように、MSの文脈において解釈されなければならない。この定義内で、ヒドロキシプロポキシル置換基の末端ヒドロキシル基がさらにメチル化されるかどうかは重要ではなく、メチル化及び非メチル化ヒドロキシプロポキシル置換基の両方が、MSの決定に含まれる。

30

40

【0016】

本発明の組成物で使用されるヒドロキシプロピルメチルセルロースは、少なくとも1.4、好ましくは、少なくとも1.6、より好ましくは、少なくとも1.7、最も好ましくは、少なくとも1.8のDSを有する。ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、概して、最大2.7、より典型的には、最大2.5、さらにより典型的には、最大2.4のDSを有する。

【0017】

本発明の組成物で使用されるヒドロキシプロピルメチルセルロースは、少なくとも0.6、好ましくは、少なくとも0.7のMSを有する。ヒドロキシプロピルメチルセルロー

50

スは、概して、最大 1.9、典型的には、最大 1.7、より典型的には、最大 1.5、最も典型的には、最大 1.3 の MS を有する。

【0018】

メトキシル%及びヒドロキシプロポキシル%の決定は、米国薬局方(USP35、「ヒプロメロース」、3467~3469ページ)に従って実行される。得られる値は、メトキシル%及びヒドロキシプロポキシル%である。これらは、後に、メトキシル置換基に対する置換の程度(DS)及びヒドロキシプロポキシル置換基に対するモル置換(MS)へ変換される。塩の残余量は、変換に考慮される。

【0019】

本発明の組成物で使用されるヒドロキシプロピルメチルセルロースは、 2.55 s^{-1} のせん断速度での Haake VT550 Viscotesterにおいて20 の水中で2重量%溶液として決定される、最大80 mPa·s、好ましくは、最大70 mPa·s、より好ましくは、最大60 mPa·sの粘度を有する。粘度は、好ましくは、少なくとも2.4 mPa·s、より好ましくは、少なくとも5 mPa·s、最も好ましくは、少なくとも10 mPa·sである。そのような粘度のヒドロキシプロピルメチルセルロースは、より高い粘度のヒドロキシプロピルメチルセルロースを部分的解重合プロセスに供することによって得ることができる。部分的解重合プロセスは、当技術分野でよく知られ、例えば、欧州特許出願第EP1,141,029号、同第EP210,917号、同第EP1,423,433号、及び米国特許第4,316,982号に記載される。

【0020】

本発明で使用されるヒドロキシプロピルメチルセルロース及び有機液体のための増粘剤としてのそれらの使用は、米国特許第4,614,545号に記載されるが、焼成または焼結の結果として硬化する無機材料を含む熱成形可能な組成物を調製するためのそれらの使用は、本発明の前には知られていなかった。本発明の組成物は、上述のヒドロキシプロピルメチルセルロースのうちの一つ以上を含むことができる。

【0021】

ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、組成物の総重量に基づいて、少なくとも10重量%、好ましくは、少なくとも15重量%、より好ましくは、少なくとも20重量%になる。ヒドロキシプロピルメチルセルロースの量は、組成物の総重量に基づいて、最大60重量%、典型的には、最大50重量%、より典型的には、最大45重量%、最も典型的には、最大40重量%である。

【0022】

一実施形態では、本発明の熱成形可能な組成物はまた、ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なるポリマーバインダーを含む。好ましくは、そのようなポリマーバインダーの量は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの量より多くはない。より好ましくは、熱成形可能な組成物中のそのようなポリマーバインダーの量は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの重量に基づいて、20~80重量%である。ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なり、本発明の熱成形可能な組成物中に含まれ得る例示的なポリマーバインダーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリレート、ポリオキシメチレン、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-ビニル-アセテートコポリマー、ポリイソブチレンポリマー、ポリ(エチレン-コ-ブチルアクリレート)、及びそれらの組み合わせ等の熱可塑性ポリマーである。

【0023】

本組成物は、組成物の総重量に基づいて、5重量%を超える、好ましくは、3重量%を超える、より好ましくは、1重量%を超える水を含まない。また、本組成物は、好ましくは、組成物の総重量に基づいて、5重量%、より好ましくは、3重量%、さらにより好ましくは、1重量%を超える、大気圧下で最大230 の沸点を有する有機溶媒を含まない。

【0024】

本発明の熱成形可能な組成物は、可塑剤、軟化剤、界面活性剤、ワックス、油、潤滑剤

10

20

30

40

50

、安定剤、酸化防止剤、またはそれらの組み合わせ等の他の添加剤をさらに含み得る。

【0025】

本発明の実施において使用されることができ界面活性剤の非限定的な例は、 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸及び/またはそれらの誘導体である。これらの脂肪酸とともに使用することができる追加の界面活性剤の成分は、 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪エステル、 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪アルコール、及びこれらの組み合わせである。例示的な界面活性剤は、ステアリン、ラウリン、オレイン、リノール、パルミトレイン酸、及びそれらの誘導体、ラウリル硫酸アンモニウムと組み合わせたステアリン酸、ならびにこれらのすべての組み合わせである。最も好ましい界面活性剤は、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、及びこれらの組み合わせである。界面活性剤の量は、典型的には、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの重量に基づいて、0.1～3パーセントであり得る。潤滑剤の非限定的な例は、例えば、ポリエチレン酸化物ホモポリマー、コポリマー、及びターポリマー、グリコール、または軽油、トウモロコシ油、高分子量ポリブテン、ポリオールエステル、軽油及びワックス乳剤の混合物、トウモロコシ油中のパラフィンワックスの混合物等の油潤滑剤、ならびにこれらの組み合わせである。典型的には、油潤滑剤の量は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの重量に基づいて、0.1～10パーセント、より典型的には、0.3～6パーセントであり得る。

10

【0026】

無機材料、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、任意で、ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なるポリマーバインダー等の他の添加物、ならびに界面活性剤、潤滑剤、安定剤、及び酸化防止剤から選択される1つ以上の任意の成分の均一な混合は、例えば、知られている従来の混練プロセスによって達成されることができる。

20

【0027】

本発明の別の態様は、上述の熱成形可能な組成物を加熱して成形可能な塊を提供するステップと、成形可能な塊を熱成形技術に供して成形体を生成するステップと、成形体を焼結するステップとを含む、成形体を製造するための方法である。

【0028】

加熱は、無機材料、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、典型的には、ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なるポリマーバインダー、及び任意で、界面活性剤、潤滑剤、可塑剤、軟化剤、ワックス、油、安定剤、または酸化防止剤等の他の添加剤の混合の前、最中、または後に行われてもよい。典型的には、加熱は、上述の成分の混合の最中または後に行われる。本発明の熱成形可能な組成物は、少なくとも、加圧下の組成物が成形可能になる、例えば、押出金型を通して流れるようになる温度まで加熱される。典型的には、混合物は、少なくとも100、好ましくは、少なくとも110の温度まで加熱される。温度は、概して、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが分解し始める温度を超えるべきではない。概して、混合物は、最大220、好ましくは、最大210、より好ましくは、最大200の温度まで加熱される。混合物は、射出成形等の知られている熱成形技術、好ましくは、押出に供することができる。混合物は、任意の知られている従来のセラミック押出プロセスによって、「グリーン体」としても知られる成形体に形作ることができる。例示的な態様では、押出は、水硬性ラム押出プレス、または二段式脱気単一オージェ押出機、または吐出端に金型部品が取り付けられた二軸押出機を使用して行われてもよい。調製された成形体または「グリーン体」は、その後、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを実質的に除去するために処理される。本発明の一態様によると、ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが、水に、好ましくは、大気温度の水に溶解する、洗浄ステップで除去される。例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、水がヒドロキシプロピルメチルセルロースを溶解し、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが成形体から洗い出された後に、成形された「グリーン体」を残すように、全体を水浴中に置くことによって、調製された成形体または「グリーン体」から抽出することができる。別法として、ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを熱分解し、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主

30

40

50

にガス状分解生成物として除去するために加熱または焼成することができる。分解は、空隙または他の欠陥を形成せずに分解生成物が成形体から拡散することを可能にする加熱速度でヒドロキシプロピルメチルセルロースの実質的に完全な分解をもたらす温度まで成形体を加熱することによって達成される。典型的には、成形された物体は、240～600、より典型的には、280～550の温度まで加熱される。分解は、典型的には、無機粉末と反応せずに分解生成物を除去する雰囲気の中で行われる。ヒドロキシプロピルメチルセルロースの除去後、グリーン体は、その後、知られている技術によってグリーン体を焼結品に変換するのに効果的な条件下で焼き付けてもよい。温度及び時間の焼き付け条件は、組成物ならびに物体の大きさ及び形状に依存し、本発明は、特定の焼き付け温度及び時間を限定しない。典型的な温度は、600～2300であり、これらの温度での保持時間は、典型的には、1時間～20時間である。

10

【0029】

本発明による成形体は、いかなる都合のよい大きさ及び形状をも有することができる。それらは、触媒の担体、触媒、熱交換器、フィルタ、管、薄膜、及びその他等の多くの用途に見出す。本発明の組成物及び方法は、中実及び中空プロファイルの生成に適している。

【0030】

以下の実施例は、単に例示を目的とするものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。すべての百分率は、特別の定めのない限り、重量による。

20

【0031】

実施例1及び比較実施例A～E

それぞれ、2.2のDS（メチル）及び1.2のMS（ヒドロキシプロポキシル）を有するが、異なる粘度を有するヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）の試料が、実施例1及び比較実施例A～Eで使用される。メトキシル%及びヒドロキシプロポキシル%の決定は、米国薬局方（USP35、「ヒプロメロース」、3467～3469ページ）に従って実行される。これらは、後に、メトキシル置換基に対する置換の程度（DS）及びヒドロキシプロポキシル置換基に対するモル置換（MS）へ変換される。HPMC試料の粘度は、 2.55 s^{-1} のせん断速度でのHaake VT550 Viscotesterにおいて20の水中で2重量%溶液として決定される。

30

【0032】

HPMC試料は、市販されるか、または知られている手順に従ってより高い粘度のHPMCの部分的解重合によって得られる。部分的解重合は、HPMC粉末を塩化水素ガスで、60～85の温度で80～100分間加熱することによって達成される。

【0033】

ペーストの形態での成形可能な組成物の調製

金属カバーを有するBrabender Plasti-Corder PL 2000トルク混練機の30ml混練セルW30を、190まで加熱する。空のセルの自動校正後、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの均一混合物、任意で、コージエライト前駆体材料（ImerysコージエライトCP820M）、及び任意で、他の原料をセルに充填する。均一化は、一定トルクが達成されるまで、30rpmで実行する。

40

【0034】

混練条件下でのHPMCの熱安定性に対する試験

それぞれ、2.2のDS（メチル）及び1.2のMS（ヒドロキシプロポキシル）を有するが、以下の表1に記載される通りの異なる粘度を有するヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）の試料を、上述のトルク混練機へ投入し、少なくとも40分間混練する。HPMCバインダーの熱安定性を決定するために、純粹のHPMC（セラミック原料なし）の混練試験を、175～180で実施する。熱安定性を観測するために、混練トルクの経過を経時的に観測する（以下の表1を参照）。ペーストが均一になる前、トルク値は、材料の不足している均一性に起因し得る多くの有意な急上昇を示す。均一なペーストの形成後、経時的なトルクの下降は、HPMC分子の熱劣化に起因し得る。

50

【0035】

均一なペーストは、数分以内で得られる。HPMC分子の熱分解の間接的な手段として、混合後20分から30分のトルクの下降を観測し、表1において%で言及する。

【0036】

【表1】

表1

(比較)実施例	20℃での水中におけるHPMCの2%粘度(mPa・s)	混練20分後のトルク(Nm)	混合後20分から30分のトルクの相対的な下降(%)
A	73800	16.1	6.8
B	10000	14.1	6.6
C	3700	11.0	3.5
D	2200	11.5	3.5
E	90	10.3	2.9
1	40	9.7	0

10

【0037】

押出検査

2.0mmの直径及び27.2mmの長さの金型を有する毛管レオメータ(Malvern RH10、Malvern Instruments)を、最大173まで加熱し、上述のトルク混練機から出てくる、実施例1のHPMCから成るペースト及びコージエライト前駆体材料(ImerysコージエライトCP820M)で充填する。実施例1のHPMCは、2.2のDS(メチル)、1.2のMS(ヒドロキシプロポキシル)、及び20の水中で2重量%溶液として決定される、40mPa・sの粘度を有する。

20

【0038】

金型を通る垂直の押出は、約5mm/分で動くピストンで実施する。スパゲティ状のフィラメントが押し出される。表2は、実施例1のHPMCを使用する3つの異なる成功した押出検査を示す。

【0039】

30

【表2】

表2

製剤			結果	
HPMC(重量%)	コージエライト前駆体(重量%)	重量比コージエライト前駆体/HPMC	押出圧力(MPa)	表面特性
50	50	(0.38×コージエライト密度)/1	3.1	滑らか
40	60	(0.58×コージエライト密度)/1	3.1	滑らか
30	70	(0.90×コージエライト密度)/1	4.8	若干より荒い表面

40

【0040】

実施例2~8及び比較実施例F~H

以下の表3に記載される通りのDS(メチル)、MS(ヒドロキシプロポキシル)、及び粘度を有するHPMCの試料を提供する。試料は、アルカリ化セルロースのエーテル化のための知られている方法を使用して調製した。エーテル化剤塩化メチル、及び酸化プロピレンをアルカリセルロースに添加し、昇温で反応させた。結果として得られた粗HPMCを中和させ、温水を使用して塩化物がない状態に洗浄し、乾燥させ、粉末にした。生成されたHPMCは、上記の実施例1及び比較実施例A~Eに関して記載される通りに部分

50

的解重合に供した。

【0041】

ペーストの形態での成形可能な組成物の調製

金属カバーを有する Brabender Plasti-Corder PL 2000 トルク混練機の 30 ml 混練セル W30 を、以下の表 3 に記載される通り、HPMC の軟化温度を超える温度まで加熱する。空のセルの自動較正後、HPMC 及び任意で他の材料をセルに充填する。均一化は、一定トルクが達成されるまで、30 rpm で実行する。

【0042】

押出検査

1.7 mm または 2.0 mm の直径及び 27.2 mm の長さの金型を有する毛管レオメータ (Malvern RH10、Malvern Instruments) を、以下の表 3 または 4 に記載される温度まで加熱し、上述のトルク混練機から出てくるペーストで充填する。金型を通る垂直の押出は、約 5 mm / 分で動くピストンで実施する。結果として得られたスパゲティ状のフィラメントを、目視検査によって評価する。

10

【0043】

第 1 の組の検査では、上述のトルク混練機から出てくるペーストは、HPMC 自体の押出性能を試験するために HPMC のみから成る。毛管レオメータは、1.7 mm の直径の金型を有する。

【0044】

表 3 の結果によって示される通り、少なくとも 1.4 の DS 及び少なくとも 0.6 の MS を有さない HPMC は、十分な熱可塑性を有さない。

20

【0045】

【表 3】

表3

(比較) 実施例	HPMC 特性			押出			
	DS	MS	2%粘度 (mPa・s)	軟化温度 (°C) ⁽¹⁾	混練温度 (°C) ⁽²⁾	結果 ⁽³⁾	押出温度(°C) /圧力(MPa)
2	2.0	0.76	7	109	118	プラス チック	123°C/9MPa
3	2.05	0.80	14	100	102	プラス チック	170°C/11MPa
4	2.02	0.83	6	100	148	プラス チック	120°C/1MPa
5	1.97	0.80	6	98	101~110	プラス チック	120°C/3MPa
6	1.90	0.93	6	132	157~167	プラス チック	165°C/n.d.
7	1.91	1.04	7	137	156	プラス チック	165°C/13MPa
8	1.84	1.17	5	133	148	プラス チック	170°C/11MPa
F	1.49	0.15	180	>240	可能では ない	-- ⁽⁴⁾	可能ではない
G	1.81	0.18	50	>240	可能では ない	-- ⁽⁴⁾	可能ではない
H	1.92	0.44	4300	>240	可能では ない	-- ⁽⁴⁾	可能ではない

(¹): 軟化温度、ホットステージ顕微鏡で決定される、加熱速度:2°C/分

(²): 混練開始前の混練セル中の実温度

(³): 目視検査後の混練機におけるペースト特性

n. d. : 決定されていない

(⁴) 粒子は融解しない、プラスチック塊なし

【0046】

第2の組の検査では、以下の表4に記載される通りの40重量%のHPMC及び実施例1における通りの60重量の同じコージェライト前駆体材料を含有するセラミックコージェライトに基づく塊の押出性能を試験し、両方の重量パーセントは、塊の総重量に基づく。毛管レオメータは、2.0mmの直径の金型を有する。

【0047】

10

20

30

40

【表 4】

表4

実施例	HPMC特性			押出		
	DS	MS	2%粘度 (mPa・s)	混練 温度(°C) (1)	混練トルク (Nm)	温度(°C)での 押出圧力(MPa)
9	2.21	1.21	17	186	10.1	17(175°C)
10	1.84	1.17	6	190	15	25.4(175°C)
11	1.9	0.93	6	191	16.3	36(175°C)
12	2.18	1.39	14	187	10.5	21.4(175°C)
13	2.14	1.57	17	186	10.3	16.7(175°C)
14	2.0	0.76	7	159	21	2.6(153°C)

(1):混練30分後の混練セル中の実温度

【誤訳訂正書】

【提出日】平成29年2月1日(2017.2.1)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0010

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0010】

本発明の熱成形可能な組成物は、焼成または焼結の結果として硬化する無機材料、好ましくは、セラミック形成材料を含む。焼成または焼結の結果として硬化する塊は、セメントまたは石こう等の水硬性バインダーを含まず、セメントまたは石こうに基づく塊を含まない。無機セラミック形成材料は、酸化物、水酸化物等の合成的に生成される材料であってもよいが、またはそれらは、粘土、タルク、もしくはこれらの任意の組み合わせ等の天然由来の鉱物であってもよい。より好ましくは、無機材料は、アルミナもしくはその前駆体、シリカもしくはその前駆体、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミナシリカ、長石、チタニア、溶融シリカ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、カオリン、コージエライトもしくはその前駆体、ムライトもしくはその前駆体、粘土、ベントナイト、タルク、ジルコン、ジルコニア、スピネル、炭化ケイ素、ホウ化ケイ素、窒化ケイ素、二酸化チタン、炭化チタン、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウケイ酸塩、ソーダバリウムホウケイ酸塩、ケイ酸塩及び層状ケイ酸塩、金属ケイ素、炭素、ガラス粉砕物、希土類酸化物、ソーダ石灰、ゼオライト、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウム、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、またはそのような無機材料のうちの2つ以上の組み合わせである。用語「粘土」は、板状構造を有する水和アルミニウムケイ酸塩を意味し、水と混合されると、プラスチック塊を形成する。典型的には、粘土は、カオリン、イライト、及びスメクタイト等の1つ以上の結晶構造から成る。好ましい酸化物は、粘土と混合されたときに、コージエライトまたはムライトを形成するものである（例えば、コージエライトを形成するためのシリカ及びタルク、ならびにムライトを形成する場合のアルミナ）。無機材料は、典型的には、粉末の形態である。典型的な粒径は、最大10マイクロメートルである。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0011

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0011】

無機材料は、組成物の総重量に基づいて、少なくとも40重量%、好ましくは、少なくとも45重量%、より好ましくは、少なくとも50重量%、さらにより好ましくは、少なくとも55重量%になる。無機材料の量は、組成物の総重量に基づいて、最大90重量%、好ましくは、最大85重量%、最大80重量%、最大75重量%、または最大70重量%である。

【誤訳訂正3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0047

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0047】

第2の組の検査では、以下の表4に記載される通りの40重量%のHPMC及び実施例1における通りの60重量%の同じコージェライト前駆体材料を含有するセラミックコージェライトに基づく塊の押出性能を試験し、両方の重量パーセントは、塊の総重量に基づく。毛管レオメータは、2.0mmの直径の金型を有する。

【表1】

表4

実施例	HPMC特性			押出		
	DS	MS	2%粘度 (mPa·s)	混練 温度(°C) ⁽¹⁾	混練トルク (Nm)	温度(°C)での 押出圧力(MPa)
9	2.21	1.21	17	186	10.1	17(175°C)
10	1.84	1.17	6	190	15	25.4(175°C)
11	1.9	0.93	6	191	16.3	36(175°C)
12	2.18	1.39	14	187	10.5	21.4(175°C)
13	2.14	1.57	17	186	10.3	16.7(175°C)
14	2.0	0.76	7	159	21	2.6(153°C)

⁽¹⁾:混練30分後の混練セル中の実温度

(態様)

(態様1)

熱成形可能な組成物であって、

焼成または焼結の結果として硬化する無機材料と、

少なくとも1.4のDS及び少なくとも0.6のMSであって、DSは、メトキシル基の置換の程度であり、MSは、ヒドロキシプロポキシル基のモル置換である、DS及びMS、ならびに20の水中で2重量%溶液として決定される、最大80mPa·sの粘度を有するヒドロキシプロピルメチルセルロースと、を含み、

前記熱成形可能な組成物は、少なくとも40重量パーセントの前記無機材料及び少なくとも10重量パーセントの前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含み、

前記組成物は、5重量パーセントを超える水を含まず、すべての百分率は、前記組成物の総重量に基づく、前記組成物。

(態様2)

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースの前記粘度は、20の水中で2重量%溶液として決定される、最大60mPa·sである、態様1に記載の前記組成物。

(態様3)

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、1.6~2.5のDSを有する、態様1または2に記載の前記組成物。

(態様4)

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、0.6～1.7のMSを有する、態様1～3のいずれか1項に記載の前記組成物。

(態様5)

前記無機材料は、セラミック形成材料である、態様1～4のいずれか1項に記載の前記組成物。

(態様6)

前記無機材料は、アルミナもしくはその前駆体、シリカもしくはその前駆体、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミナシリカ、長石、チタニア、熔融シリカ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、カオリン、コージエライト、ムライト、粘土、ペントナイト、タルク、ジルコン、ジルコニア、スピネル、炭化ケイ素、ホウ化ケイ素、窒化ケイ素、二酸化チタン、炭化チタン、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウケイ酸塩、ソーダバリウムホウケイ酸塩、ケイ酸塩、層状ケイ酸塩、金属ケイ素、炭素、ガラス粉砕物、希土類酸化物、ソーダ石灰、ゼオライト、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウム、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、またはそのような無機材料のうちの2つ以上の組み合わせである、態様1～5のいずれか1項に記載の前記組成物。

(態様7)

少なくとも50重量パーセントの前記無機材料及び少なくとも20重量パーセントの前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、態様1～6のいずれか1項に記載の前記組成物。

(態様8)

ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なるポリマーバインダーをさらに含む、態様1～7のいずれか1項に記載の前記組成物。

(態様9)

成形体を製造するための方法であって、態様1～8のいずれか1項に記載の前記組成物を加熱して成形可能な塊を提供するステップと、前記成形可能な塊を熱成形技術に供して成形体を生成するステップと、前記成形体を焼結するステップと、を含む、前記方法。

(態様10)

前記組成物は、少なくとも100の温度まで加熱される、態様9に記載の前記方法。

(態様11)

前記成形可能な塊を熱成形技術に供した後、前記生成された成形体を加熱または焼成して前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを熱分解する、態様9または10に記載の前記方法。

(態様12)

前記成形可能な塊を熱成形技術に供した後、前記生成された成形体は、水浴中へ置かれ、前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースが前記成形体から洗い出される、態様9または10に記載の前記方法。

(態様13)

態様1～8のいずれか1項に記載の前記組成物から生成される成形体。

(態様14)

中実または中空プロファイルを有する、態様13に記載の前記成形体。

(態様15)

触媒の担体、触媒、熱交換器、フィルタ、管、または薄膜としての、態様13または14に記載の前記成形体の使用。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱成形可能な組成物であって、

焼成または焼結の結果として硬化する無機材料と、

少なくとも1.4のDS及び少なくとも0.6のMSであって、DSは、メトキシ基の置換の程度であり、MSは、ヒドロキシプロポキシ基のモル置換である、DS及びMS、ならびに20の水中で2重量%溶液として決定される、最大80 mPa・sの粘度を有するヒドロキシプロピルメチルセルロースと、を含み、

前記熱成形可能な組成物は、少なくとも40重量パーセントの前記無機材料及び少なくとも10重量パーセントの前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含み、

前記組成物は、5重量パーセントを超える水を含まず、すべての百分率は、前記組成物の総重量に基づく、前記組成物。

【請求項2】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースの前記粘度は、20の水中で2重量%溶液として決定される、最大60 mPa・sである、請求項1に記載の前記組成物。

【請求項3】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、1.6～2.5のDSを有する、請求項1または2に記載の前記組成物。

【請求項4】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、0.6～1.7のMSを有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の前記組成物。

【請求項5】

前記無機材料は、セラミック形成材料である、請求項1～4のいずれか1項に記載の前記組成物。

【請求項6】

前記無機材料は、アルミナもしくはその前駆体、シリカもしくはその前駆体、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミナシリカ、溶融シリカ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、カオリン、コージエライト、ムライト、ベントナイト、タルク、ジルコン、ジルコニア、スピネル、炭化ケイ素、ホウ化ケイ素、窒化ケイ素、二酸化チタン、炭化チタン、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウケイ酸塩、ソーダバリウムホウケイ酸塩、層状ケイ酸塩、希土類酸化物、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウム、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、またはそのような無機材料のうちの2つ以上の組み合わせである、請求項1～5のいずれか1項に記載の前記組成物。

【請求項7】

少なくとも50重量パーセントの前記無機材料及び少なくとも20重量パーセントの前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の前記組成物。

【請求項8】

ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なるポリマーバインダーをさらに含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の前記組成物。

【請求項9】

成形体を製造するための方法であって、請求項1～8のいずれか1項に記載の前記組成物を加熱して成形可能な塊を提供するステップと、前記成形可能な塊を熱成形技術に供して成形体を生成するステップと、前記成形体を焼結するステップと、を含む、前記方法。

【請求項10】

前記組成物は、少なくとも100の温度まで加熱される、請求項9に記載の前記方法。

【手続補正書】

【提出日】平成28年7月6日(2016.7.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更**【補正の内容】****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

熱成形可能な組成物であって、

焼成または焼結の結果として硬化する無機材料と、

少なくとも 1.4 の DS 及び少なくとも 0.6 の MS であって、DS は、メトキシ基の置換の程度であり、MS は、ヒドロキシプロポキシ基のモル置換である、DS 及び MS、ならびに 20 の水中で 2 重量% 溶液として決定される、最大 80 mPa・s の粘度を有するヒドロキシプロピルメチルセルロースと、を含み、

前記熱成形可能な組成物は、少なくとも 40 重量% の前記無機材料及び少なくとも 10 重量% の前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含み、

前記組成物は、5 重量% を超える水を含まず、すべての百分率は、前記組成物の総重量に基づく、前記組成物。

【請求項 2】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースの前記粘度は、20 の水中で 2 重量% 溶液として決定される、最大 60 mPa・s である、請求項 1 に記載の前記組成物。

【請求項 3】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、1.6 ~ 2.5 の DS を有する、請求項 1 または 2 に記載の前記組成物。

【請求項 4】

前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、0.6 ~ 1.7 の MS を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

【請求項 5】

前記無機材料は、セラミック形成材料である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

【請求項 6】

前記無機材料は、アルミナもしくはその前駆体、シリカもしくはその前駆体、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミナシリカ、長石、チタニア、溶融シリカ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、カオリン、コージエライト、ムライト、粘土、ベントナイト、タルク、ジルコン、ジルコニア、スピネル、炭化ケイ素、ホウ化ケイ素、窒化ケイ素、二酸化チタン、炭化チタン、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウケイ酸塩、ソーダバリウムホウケイ酸塩、ケイ酸塩、層状ケイ酸塩、金属ケイ素、炭素、すりガラス、希土類酸化物、ソーダ石灰、ゼオライト、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウム、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、またはそのような無機材料のうちの 2 つ以上の組み合わせである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

【請求項 7】

少なくとも 50 重量% の前記無機材料及び少なくとも 20 重量% の前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

【請求項 8】

ヒドロキシプロピルメチルセルロースとは異なるポリマーバインダーをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の前記組成物。

【請求項 9】

成形体を製造するための方法であって、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の前記組成物を加熱して成形可能な塊を提供するステップと、前記成形可能な塊を熱成形技術に供して成形体を生成するステップと、前記成形体を焼結するステップと、を含む、前記方法。

【請求項 10】

前記組成物は、少なくとも 100 の温度まで加熱される、請求項 9 に記載の前記方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/010748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/195 C04B35/636 C04B35/638 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) C04B		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2011/262690 A1 (BAYER ROLAND [DE]) 27 October 2011 (2011-10-27) paragraph [0017]; claim 1 -----	13-15 1-12
X A	US 2013/193370 A1 (ADDEN ROLAND [DE] ET AL) 1 August 2013 (2013-08-01) claim 1; table 1 -----	13-15 1-12
X A	US 6 589 627 B1 (NAKANISHI TOMOHIKO [JP] ET AL) 8 July 2003 (2003-07-08) example 3 -----	13-15 1-12
X A	WO 2013/119443 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 15 August 2013 (2013-08-15) page 4, line 14 - page 5, line 14 -----	13-15 1-12
<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		*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
E earlier application or patent but published on or after the international filing date		*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
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)		*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
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 5 March 2015		Date of mailing of the international search report 23/03/2015
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 Raming, Tomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/010748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011262690	A1	27-10-2011	EP 2563564 A1 06-03-2013
			JP 2013525157 A 20-06-2013
			US 2011262690 A1 27-10-2011
			WO 2011136981 A1 03-11-2011

US 2013193370	A1	01-08-2013	EP 2627675 A1 21-08-2013
			JP 2014503004 A 06-02-2014
			US 2013193370 A1 01-08-2013
			WO 2012051034 A1 19-04-2012

US 6589627	B1	08-07-2003	JP 2000327409 A 28-11-2000
			US 6589627 B1 08-07-2003

WO 2013119443	A1	15-08-2013	CN 104245627 A 24-12-2014
			EP 2812294 A1 17-12-2014
			KR 20140131350 A 12-11-2014
			US 2015028526 A1 29-01-2015
			WO 2013119443 A1 15-08-2013

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 ローランド・バイアー

ドイツ連邦共和国 ボムリッツ 29699 アウグスト・ヴォルフストラッセ 13

(72)発明者 アネット・ワグナー

ドイツ連邦共和国 ヴァルスローデ 29664 フリーダーヴェーク 10

Fターム(参考) 4G054 AA06 AA11 BD00 DA03