

USPAOLD

USPATOLD ファイルは USPATFULL ファイル, USPAT2 ファイルの補完ファイルです. USPATOLD ファイルは 1790 年から 1975 年の期間に米国特許商標庁 (USPTO) が発行した特許の全文および特許分類を収録しています. このファイルは Optical Character Recognition (OCR) で全文テキストを読み込んで作成しています. USPATOLD ファイルの収録特許と USPATFULL/USPATOLD ファイルの収録特許に重複はありません.

USPATOLD ファイルの化学関連分野の特許記録には, 対応する Chemical Abstracts の完全な索引情報, 標題, 特許出願人, 発明者を収録しています. また当ファイルでは, 米国特許分類および WIPO の国際特許分類 (IPC) の現行版 (第 8 版) と旧版 (第 1~7 版) のオンラインソーラスが利用できます.

USPATOLD ファイルのソーラスは, /IPC, /IPCR (および /IPC1~/IPC8) /NCL, /INCLで利用できます.

収録内容

すべての技術分野の米国特許

収録源

米国特許商標庁 (USPTO) が発行した 1790 年~1975 年の特許

ファイル内容

1790 年~1975 年まで
レコード数 約 3,649,000 件以上 (2011 年 7 月現在)
米国特許分類は 2 ヶ月に 1 回更新
アラート (自動 SDI 検索) は利用できません

検索補助資料

USPTO Manual of Classifications
オンラインヘルプ (HELP DIRECTORY で利用できるすべてのヘルプメッセージが表示されます)
STNGUIDE

データベース製作者

Univentio Information Services B.V.
De Roysloot 9a
2231 NZ Rijnsburg
The Netherlands
Phone : (+31) 71-404-82-62
FAX: (+31) 71-403-53-20
Email : info@univentio.com

データベース提供者

Chemical Abstracts Service
2540 Olentangy River Road
P.O. Box 3012
Phone : (+1) 800-753-4227 (North America)
(+1) 614-447-3700 (worldwide)
Fax : (+1) 614-447-3751
Email : help@cas.org

ヨーロッパ

STN カールスルーエ
FIZ Karlsruhe
P.O. Box 2465
76012 Karlsruhe
Germany
Phone: +49-7247-808-555
Fax: +49-7247-808-259
E-mail: helpdesk@fiz-karlsruhe.de
Internet: www.stn-international.de

日本

STN 東京
一般社団法人 化学情報協会
〒113-0021 東京都文京区本駒込6-25-4 中居ビル
Phone: 0120-003-462 (Help Desk)
: 0120-151-462 (上記以外)
Fax: 03-5978-4090
E-mail: support@jaici.or.jp (Help Desk)
customer@jaici.or.jp (上記以外)
Internet: www.jaici.or.jp

北アメリカ

STN コロンバス
CAS
P.O. Box 3012
Columbus, Ohio 43210-0012 U.S.A
CAS Customer Care:
Phone: 800-753-4227 (North America)
614-447-3700 (worldwide)
Fax: 614-447-3751
E-mail: help@cas.org
Internet: www.cas.org

SEARCH および DISPLAY フィールド

中間一致および後方一致検索可能なフィールドはアスタリスク (*) で示してあります。

フィールド	SEARCH コード	SEARCH 例	DISPLAY コード
基本索引 * 標題 (/TI) CAS の標題 抄録 (/AB) クレーム (/CLM) 発明の詳細な説明 (DETD) (以上からの切り出し語) ⁽¹⁾	なし (または /BI)	S GROWTH REGUL? S NAPHTHALENE? S ?ASSAY?	AB, CLM, DETD, TI, TI.CA
抄録 *	/AB	S (COBALT(S) CATALYST?)/AB S ?MODE?/AB	AB
レコード番号	/AN	S 1972:58620/AN	AN
出願国	/AC	S US/AC AND L1	AI
出願日 ⁽²⁾	/AD	S OCT 4 1938/AD S 19381004/AD	AI
出願番号 ⁽³⁾	/AP	S US 1901-143434/AP	AI
出願年 ⁽²⁾	/AY	S 1942/AY	AI
クレーム *	/CLM	S COBALT (S) SALT#/CLM	CLM
CA セクション (CAS データ) (コードおよびテキスト) ⁽⁴⁾	/CC	S 27/CC S HETEROCYCLIC/CC	CC
統制語 (CAS データ)	/CT	S ANTISTATIC AGENTS/CT	CT, IT
資料種類 (コードおよびテキスト)	/DT (または /TC)	S UTILITY/DT	DT
審査官名	/EXNAM	S ADEE J?/EXNAM	EXNAM
フィールドの存在 (コードおよびテキスト)	/FA	S CA INDEXING/FA S OS/FA	表示されない
ファイルセグメント	/FS	S GRANTED/FS	FS
索引語 (CAS データ)	/IT	S REACTION OF/IT S 61849-32-9P/IT	IT
国際特許分類 ^(5,6)	/IPC	S G03C0001/IPC S G03C0001-89/IPC S ENZYMES/IPC	IPC
国際特許分類, 発効日	/IPC.ACD	S 20060101/IPC.ACD	IPC.TAB
国際特許分類, キーワード	/IPC.KW	S ADVANCED/IPC.KW	IPC.TAB
国際特許分類, 版	/IPC.VER	S 20070101/IPC.VER	IPC.TAB
国際特許分類, 再分類	/IPCR	S B01B0001-00/IPCR	IPCR
発明者 ⁽¹⁾	/IN (または /AU)	S KRESS RALPH H?IN	IN
発明者, 市	/IN.CTY	S ROCHESTER/IN.CTY	IN, INA
発明者, 国	/IN.CNY	S JAPAN/IN.CNY	IN, INA
発明者, 州	/IN.ST	S NJ/IN.ST	IN, INA
発明者, 郵便番号 ⁽²⁾	/IN.ZIP	S 44313/IN.ZIP	IN, INA

(続く)

- 1) CAS データが収録されているレコードでは、このフィールドで CAS データを検索できます。
- 2) 数値演算子あるいは範囲指定による検索が可能な範囲検索フィールドです。
- 3) STN 形式あるいはダウエント形式のどちらでも利用できます。
- 4) このフィールドでは (S) 演算子をスペースで代用することができます。
- 5) このフィールドではオンラインシソーラスを利用できます。
- 6) このフィールドでは、米国特許分類の範囲検索が可能です。ただしこのフィールドは数値検索フィールドではありませんので、数値演算子を使用した検索はできません。

SEARCH および DISPLAY フィールド

フィールド	SEARCH コード	SEARCH 例	DISPLAY コード
言語 (コードおよびテキスト)	/LA	S L1 AND EN/LA	LA
全文情報の行数 ⁽²⁾	/LN. CNT	S 1000-1500/LN. CNT	LN. CNT
米国特許分類 ^(5,6)	/NCL	S 430529000/NCL S 430/529.000/NCL S 430/NCL S ZEOLITES+NT/NCL	NCL
米国特許分類, 主分類 ^(5,6)	/NCLM	S 423121000/NCLM S 423/NCLM S ZEOLITES+NT/NCLM	NCLM
米国特許分類, 副分類 ^(5,6)	/NCLS	S 423206200/NCLS S 423/NCLS S ZEOLITES+NT/NCLS	NCLS
発行時の米国特許分類 ^(5,6)	/INCL	S 264016000/INCL S 264/INCL S ZEOLITES+NT/INCL	INCL
米国特許分類, 発行時の主分類 ^(5,6)	/INCLM	S 433173000/INCLM S 433/INCLM S ZEOLITES+NT/INCLM	INCLM
米国特許分類, 発行時の副分類 ^(5,6)	/INCLS	S 502064000/INCLS S 502/INCLS S ZEOLITES+NT/INCLS	INCLS
その他の収録源 (CAS データ)	/OS	S 13:10008/OS	OS
特許出願人 ^(1,4)	/PA (または /CS)	S AMERICAN CYANAMID/PA	PA
特許発行国	/PC	S US/PC AND L2	PI
特許種別	/PK	S USA/PK	PI
特許番号 ⁽³⁾	/PN	S US630001/PN	PI
優先権主張国	/PRC	S JP/PRC	PRAI
優先権主張日 ⁽²⁾	/PRD	S PRD>=MAR 24 1900 S PRD>=19000324	PRAI
優先権出願番号 ⁽³⁾	/PRN	S GB1916-354203/PRN	PRAI
優先権主張年 ⁽²⁾	/PRY	S PRY>=1955	PRAI
特許発行日 ⁽²⁾	/PD	S 19420311/PD	PI
特許発行年 ⁽²⁾	/PY	S PY<=1900	PI
CAS 登録番号 (CAS データ)	/RN	S 400-39-5/RN	IT, RN
引用特許国	/RPC	S AR/RPC	REP
引用特許番号	/RPN	S US211975/RPN	REP
CA 関連セクション (CAS データ) ⁽⁴⁾	/SX	S 1/CC, SX S PHARMACOLOGY/CC, SX	CC
補足語 (CAS データ)	/ST	S POLYURETHANE?/ST	ST
標題 * ⁽¹⁾	/TI	S FILM?/TI S ?MYCIN?/TI	TI

- 1) CAS データが収録されているレコードでは、このフィールドで CAS データを検索できます。
- 2) 数値演算子あるいは範囲指定による検索が可能な範囲検索フィールドです。
- 3) STN 形式あるいはダウエント形式のどちらでも利用できます。
- 4) このフィールドでは (S) 演算子をスペースで代用することができます。
- 5) このフィールドではオンラインシソーラスを利用できます。
- 6) このフィールドでは、米国特許分類の範囲検索が可能です。ただしこのフィールドは数値検索フィールドではありませんので、数値演算子を使用した検索はできません。

スーパーサーチフィールド

必要な情報が含まれる一つまたは複数のフィールドを検索するときには、スーパーサーチコードを利用します。

スーパーサーチフィールドを利用すると、クロスファイルおよびマルチファイル検索が簡単に実行できます。スーパーサーチフィールドでは EXPAND は利用できませんので、個々のフィールドコードで EXPAND してください。

フィールド	SEARCH コード	検索される フィールド	SEARCH 例	DISPLAY コード
出願番号グループ ⁽¹⁾	/APPS	/AP, /PRN	S US1964-50545/APPS	AI, PRAI
特許発行国グループ	/PCS	/PC, /RPC	S US/PCS	PI
特許番号グループ ⁽¹⁾	/PATS	/PN, /RPN	S US630010/PATS	PI

1) STN 形式あるいはダウエント形式のどちらでも利用できます。

シソーラスフィールド

米国特許分類 (/INCL, /INCLM, /INCLS, /NCL, /NCLM, /NCLM, /NCLS) および国際特許分類フィールドについてはオンラインシソーラスを利用できます。WIPO 国際特許分類 (IPC) マニュアル第 8 版の主見出しおよび副見出しに対する分類およびキャッチワードは、/IPC, /IPCR のフィールドで参照できます。以前の版 (1-7 版) の分類は別のシソーラスで参照できます。IPC を指定して EXPAND や SEARCH を実行する際は、フィールドコードの後ろに、版の数字を入力してください。例：/IPC2 (IPC 第 2 版の検索の場合) キャッチワードは、IPC 第 5, 6, 7, 8 版にのみ収録されています。

関係コード	内容	入力例
ALL	すべての関係語	E 264016000+ALL/INCL E A01N025-04+ALL/IPC
AUTO ⁽¹⁾	自動関係語 (BT, SELF)	E A01N025-04/IPC REL=ON
HIE	階層語 (すべての上位語および下位語) (BT, SELF, NT)	E 523523000+HIE/NCL E A01B0001-06+HIE/IPC
TI	入力した語の完全な見出し語	E 135+TI/NCLM E A01B0001-04+TI/IPC
BT	上位語 (BT, SELF)	E 423206200+BT/NCLS E 423206200+BT/NCLS
KT	キーワードターム ⁽²⁾ (SELF, KT)	E ZEOLITES+KT/NCL
NT	下位語 (SELF, NT)	E 264016000+NT/INCL E A01N0025-00+NT/IPC
NEXT	次の分類	E 135086000+NEXT15/INCL E A01B0001-16+NEXT5/IPC
PREV	前の分類	E 523523000+PREV3/NCLS E A01B0001-18+PREV5/IPC
BRO	完全なクラス	E 135019000+BRO5/INCL E A01B0003-14+BRO3/IPC
RT	関係語	E A01B0001-16+RT/IPC

1) デフォルトでは、自動的な関係語表示 (AUTOMATIC relationship) は OFF になっています。

SET RELATION ON にすると、EXPAND した結果は、関係コードなしでも常に AUTO の状態になります。

2) キーワードタームは、USPTO 特許分類マニュアルの主見出し語および副見出し語に相当します。

DIPLAY および PRINT 形式

回答のディスプレイとオフラインプリントには下記の表示形式を自由に組み合わせることができます。複数のコードは、“D L3 1-10 TI, AB” あるいは “D L3 1-10 TI AB” のようにスペースやカンマで区切ってください。フィールドは指定された順序で表示されます。

RPN を除くすべてのフィールドでヒットタームハイライト機能が使えます。FHITSTR, HIT, HITRN, HITSTR, KWIC, OCC表示形式を使うためには、検索時にハイライト機能がONになっている必要があります。

形式	英語名	内容	入力例
AB	Abstract	抄録	D 1-3 AB
AI (AP) ⁽¹⁾	Application Information	出願情報	D 4 9 AI
AN ⁽²⁾	Accession Number	レコード番号	D AN
CC (SX)	Classification Code and Section cross-reference (CAS data)	分類コードおよび関連セクション (CAS データ)	D L3 CC 1-5
CLM	Patent Claim Text	クレーム	D CLM L8
CT ⁽²⁾	Controlled Term (CAS data)	統制語 (CAS データ)	D 4 CT
DETD	Detailed Description	詳細な説明	D 1-4 DETD
DT (TC)	Document Type	資料種類	D DT 2, 6-10
EXNAM	Examiner Name	審査官名	D EXNAM 4-8, 11
FS ⁽²⁾	File Segment	ファイルセグメント	D FS
IN (AU)	Inventor (includes INA)	発明者 (発明者住所を含む)	D IN
IN.CA	Inventor (CAS data)	発明者 (CAS データ)	D IN.CA
INA ⁽³⁾	Inventor Address	発明者住所	D L5 1-4 INA
INCLM ⁽²⁾	Issue Main National Patent Classification Code	発行時の米国特許分類, 主分類コード	D 2, 5 INCLM
INCLS ⁽²⁾	Issue Secondary National Patent Classification Code	発行時の米国特許分類, 副分類コード	D L2 1-3 INCLS
IPCR ⁽²⁾	IPC, Reclassification	国際特許分類, 再分類	D L6 7 IPCR
IT	Index Term (CAS data)	索引語 (CAS データ)	D 1, 5, 10 IT
LA ⁽³⁾	Language	言語	D LA
LN.CNT	Line Count	全文の行数	D LN.CNT
NCLM ⁽²⁾	Current Main National Patent Classification Code	現行の米国特許主分類コード	D 1-2 NCLM
NCLS ⁽²⁾	Current Secondary National Patent Classification Code	現行の米国特許副分類コード	D 1-5 NCLS
OS	Other Source Chemical Abstracts	その他の収録源 (CAS データ)	D OS
PA (CS)	Patent Assignee (includes PAA and PAT)	特許出願人 (特許出願人住所を含む)	D 1-3 PA
PA.CA	Patent Assignee (CAS data)	特許出願人 (CAS データ)	D 1-3 PA.CA
PI (PN) ⁽¹⁾	Patent Information	特許情報	D PI L8
PRAI (PRN) ⁽¹⁾	Priority Information	優先権情報	D PRAI
REP (RPN)	Reference Patent Information	引用特許情報	D 1-4 REP
RN ⁽³⁾	CAS Registry Number (CAS data)	CAS 登録番号 (CAS データ)	D RN 2, 6-10
ST	Supplementary Terms (CAS data)	補足語 (CAS データ)	D ST
TI ⁽²⁾	Title	標題	D 2, 5 TI
TI.CA	Title (CAS data)	標題 (CAS データ)	D 2, 5 TI.CA

(続く)

- 1) デフォルトでは、特許番号、出願番号、優先権出願番号は STN 形式で表示されます。ダウエント形式で表示するときには、矢印プロンプトで SET PATENT DERWENT と入力します。STN 形式に戻すときには、SET PATENT STN と入力します。
- 2) この表示形式の料金は無料です。
- 3) カスタム形式のみの表示です。

DISPLAY および PRINT 形式

形式	英語名	内容	入力例
ABS	AB		D L3 1-5 ABS
ALL ⁽¹⁾	AN, TI, IN, INA, PA, PI, AI, PRAI, DT, FS, REP, EXNAM, AB, DETD, CLM, INCL (INCLM, INCLS), NCL (NCLM, NCLS), IPC (IPCR)		D 3 ALL
APPS ⁽¹⁾	AI, PRAI		D APPS
BIB ⁽¹⁾	AN, TI, IN, INA, PA, PI, AI, PRAI, DT, FS, EXNAM, LN.CNT		D BIB
CAS	OS, CC, ST, IT		D CAS 3 L2
CBIB	圧縮型 BIB 形式		D CBIB
DALL ⁽¹⁾	デリミタ型 ALL 形式		D 1-15 DALL
FP	PI, TI, IN, INA, PA, AI, PRAI, IPC (IPCR), INCL (INCLM, INCLS), NCL (NCLM, NCLS), REP, EXNAM, AB		D FP
FPALL	PI, TI, IN, INA, PA, AI, PRAI, IPC (IPCR), INCL (INCLM, INCLS), NCL (NCLM, NCLS), REP, EXNAM, AB, DETD, CLM		D FPALL 6
FPBIB	PI, TI, IN, INA, PA, AI, PRAI, REP, EXNAM		D FPBIB
FHITSTR	最初にヒットした CAS 登録番号およびそのロール, テキスト説明句, CA 索引名, 化学構造図		D FHITSTR 2
HIT	ヒットタームを含むフィールド		D HIT
HITRN	ヒットした CAS 登録番号およびそのテキスト説明句		D HITRN
HITSTR	ヒットした CAS 登録番号およびそのロール, テキスト説明句, CA 索引名, 化学構造図		D HITSTR 4
IABS	フィールド名付きインデント型 ABS 形式		D 1-4 IABS
IALL ⁽¹⁾	フィールド名付きインデント型 ALL 形式		D IALL 2
IBIB ⁽¹⁾	フィールド名付きインデント型 BIB 形式		D IBIB 4-10
IMAX ⁽¹⁾	フィールド名付きインデント型 MAX 形式		D IMAX 1
INCL ⁽²⁾	発行時の米国特許分類コード (INCLM, INCLS)		D 1, 5 L4 INCL
IND	INCL (INCLM, INCLS), NCL (NCLM, NCLS), IPC (IPCR), OS, CC, ST, IT		D L2 IND 1-4
IPC ⁽²⁾	国際特許分類 (IPCR)		D 1-4 L2 IPC
IPC.HIT ⁽²⁾	ヒットした国際特許分類		D 1 IPC.HIT
IPC.TAB ⁽²⁾	テーブル型国際特許分類		D IPC.TAB
IPC.UNIQ ⁽²⁾	国際特許分類 (重複なし)		D 2 IPC.UNIQ
ISTD ⁽¹⁾	フィールド名付きインデント型 STD 形式		D ISTD 1, 5
MAX ⁽¹⁾	AN, TI, IN, PA, PI, AI, PRAI, DT, FS, REP, EXNAM, AB, DETD, CLM, INCL (INCLM, INCLS), NCL (NCLM, NCLS), IPC (IPCR), OS, CC, ST, IT		D MAX L1 1
NCL ⁽²⁾	現行の米国特許分類コード (NCLM, NCLS)		D 6, 12 L1 NCL
PATS ⁽¹⁾	PI, REP		D PATS 1-3
SBIB ⁽¹⁾	AN, TI, IN, PA, PI, AI, RLI, PRAI, DT, FS, LN.CNT		D SBIB
SCAN ^(2,4)	AN, TI, NCL (NCLM, NCLS), IPC (IPCR) (回答番号無しのランダム表示)		D SCAN
STD ⁽¹⁾	AN, TI, IN, PA, PI, AI, PRAI, DT, FS, LN.CNT, INCL (INCLM, INCLS), NCL (NCLM, NCLS), IPC (IPCR) (デフォルト)		D STD 1, 8
TRIAL (FREE) ⁽²⁾	AN, TI, INCL (INCLM, INCLS), NCL (NCLM, NCLS), IPC (IPCR)		D TRIAL
KWIC	ヒットタームの前後 20 語を表示 (KeyWord-In-Context)		D KWIC
OCC ⁽²⁾	ヒットタームの出現頻度をフィールドごとに表示		D OCC

1) デフォルトでは、特許番号、出願番号、優先権出願番号は STN 形式で表示されます。ダウエント形式で表示するときには、矢印プロンプトで SET PATENT DERWENT と入力します。STN 形式に戻すときには、SET PATENT STN と入力します。

2) この表示形式の料金は無料です。

3) カスタム形式のみの表示です。

4) SCAN は、コマンドに続けて入力します。例: D SCAN または DISPLAY SCAN

フルテキストのブラウジング

ユーザーリクエスト	入力例	システムの応答
DISPLAY BROWSE	=> DISPLAY BROWSE ENTER (L1) OR L#:. ENTER (DIS), ANSWER NUMBERS, OR END:	NOVICE 形式での入力 (初心者向け)
D BRO 回答番号 (s) 回答番号と表示形式 表示形式のみ *表示形式 nフィールド先へ進む nフィールド後へ戻る 先へ進んで文字列を検索 後へ戻って文字列を検索 DISPLAY BROWSEを終了する	=> D BRO L1 :1-3 :. :4 HIT :TI CLM :*KWIC :F3 :B1 :S GROWTH REGUL :S :S- ALKANOIC ACID :S- :END =>	EXPERT 形式での入力 (上級者向け) デフォルト形式 (STD) で回答 1-3 を表示 次の回答をデフォルト形式で表示 回答 4 を HIT 形式で表示 最新の回答をタイトルおよびクレームを表示 デフォルトの表示形式を KWIC に変更 (回答は表示されない) 3 フィールド進む 1 フィールド戻る レコードの中で先のパラグラフに進んで GROWTH REGUL を検索 先のパラグラフに進んで同じ質問式 (GROWTH REGUL) を検索 レコードの中で前のパラグラフへ戻って ALKANOIC ACID を検索 前のパラグラフへ戻って同じ質問式 (ALKANOIC ACID) を検索 DISPLAY BROWSE を解除; 矢印プロンプトへ戻す

SELECT, ANALYZE および SORT フィールド

SELECT コマンドは、回答セットの指定したフィールドから抽出した語句にE番号を付与します。
ANALYZE コマンドは、回答セットの指定したフィールドから抽出した語句にL番号を付与します。
SORT コマンドは、検索結果を指定したフィールドのアルファベット順または数値順に並べ替えます。

(該当項目は Y, 該当しないものは N で表示されています)

フィールド	フィールドコード	ANALYZE/SELECT ¹⁾	SORT
抄録	AB	Y	N
レコード番号	AN	Y	N
出願国	AC	Y ²⁾	Y
出願日	AD	Y ²⁾	Y
出願情報	AI	Y ^{2, 3, 4)}	Y
出願番号	AP	Y ^{2, 3)}	Y
出願番号グループ	APPS	Y ^{2, 3, 5)}	N
出願年	AY	Y ²⁾	Y
著者 (発明者)	AU	Y ⁶⁾	Y
CA セクション (CAS データ)	CC	Y	Y

(続く)

- 1) ヒットタームだけを抽出するには、HIT を使用します。例: SEL HIT TI.
- 2) SELECT HIT および ANALYZE HIT はこのフィールドでは使用できません。
- 3) ダウエント形式で特許番号および出願番号を SELECT あるいは ANALYZE する際は、あらかじめ SET PATENT DERWENT と入力しておきます
- 4) AP を SELECT あるいは ANALYZE し、/AP を付与します。
- 5) AP, PRN, RLN を SELECT あるいは ANALYZE し、/APPS を付与します。
- 6) 抽出したタームに /IN を付与します。

SELECT, ANALYZE および SORT フィールド

フィールド	フィールドコード	ANALYZE/SELECT ¹⁾	SORT
引用情報	CIT	Y ^{2,7)}	N
全クレーム	CLM	Y	N
所属機関 (特許出願人)	CS	Y ⁸⁾	Y
統制語	CT	Y ²⁾	N
発明の詳細な説明	DETD	Y ⁹⁾	N
資料種類	DT	Y	Y
審査官名	EXNAM	Y	Y
国際特許分類, すべてのコード	IPC	Y	N
国際特許分類, アドバンスレベル	IPC. A	Y ¹⁰⁾	N
国際特許分類, 発明情報のアドバンスレベル	IPC. AI	Y ¹⁰⁾	N
国際特許分類, コアレベル	IPC. C	Y ¹⁰⁾	N
国際特許分類, 発明情報のコアレベル	IPC. CI	Y ¹⁰⁾	N
国際特許分類, ICM および第一分類	IPC. F	Y ¹⁰⁾	N
国際特許分類, 再分類	IPCR	Y ¹⁰⁾	N
索引語 (CAS データ)	IT	Y ²⁾	N
発明者	IN	Y	Y
発明者 (CAS データ)	IN. CA	Y	Y
発明者住所	INA	N	Y
発明者住所, 市	IN. CTY	Y	Y
発明者住所, 国	IN. CNY	Y	Y
発明者住所, 州	IN. ST	Y	Y
発明者住所, 郵便番号	IN. ZIP	Y	Y
米国特許分類, 発行時の主分類および副分類コード	INCL	Y	Y
米国特許分類, 発行時の主分類コード	INCLM	Y	Y
米国特許分類, 発行時の副分類コード	INCLS	Y	N
言語	LA	Y	Y
全文の行数	LN. CNT	N	Y
現行の米国特許分類, 主分類および副分類コード	NCL	Y	Y
現行の米国特許分類, 主分類コード	NCLM	Y	Y
現行の米国特許分類, 副分類コード	NCLS	Y	N
ヒットタームの出現頻度	OCC	N	Y
その他の収録源 (CAS データ)	OS	Y ²⁾	N
その他の収録源, 特許番号	OSPN	Y ^{2,11)}	N
特許出願人	PA	Y	Y
特許出願人 (CAS データ)	PA. CA	Y	Y

(続く)

- 1) ヒットタームだけを抽出するには, HIT を使用します. 例: SEL HIT TI.
- 2) SELECT HIT および ANALYZE HIT はこのフィールドでは使用できません.
- 7) 特許番号, 発行年をトランケーション記号付きで抽出し, /RE を付与します.
- 8) 抽出したタームに /PA を付与します.
- 9) 抽出したタームに /BI を付与します.
- 10) 抽出したタームに /IPC を付与します.
- 11) 抽出したタームに /PN を付与します.

SELECT, ANALYZE および SORT フィールド

フィールド	フィールドコード	ANALYZE/SELECT ¹⁾	SORT
特許番号グループ	PATS	Y ^{2, 3, 14)}	Y
特許発行国	PC	Y ²⁾	Y
特許発行国グループ	PCS	Y ^{2, 12)}	Y
特許発行日	PD	Y ²⁾	Y
特許情報	PI	Y ^{2, 3, 13)}	Y
特許種別	PK	Y	Y
特許番号	PN	Y ^{2, 3)}	Y
特許発行年	PY	Y ²⁾	Y
優先権主張国	PRC	Y ²⁾	Y
優先権出願日	PRD	Y ²⁾	Y
優先権情報	PRAI	Y ^{2, 3, 15)}	Y
優先権出願番号	PRN	Y ^{2, 3)}	Y
優先権主張年	PRY	Y ²⁾	Y
CAS 登録番号 (CAS データ)	RN	Y ²⁾	N
引用特許発行国	RPC	Y	N
引用特許情報	REP	Y	N
引用特許番号	RPN	Y	N
関連セクション (CAS データ)	SX	Y	Y
補足語 (CAS データ)	ST	Y	N
標題	TI	Y (デフォルト)	Y
標題 (CAS データ)	TI. CA	Y	Y
資料種類	TC	Y ¹⁶⁾	Y

1) ヒットタームだけを抽出するには、HIT を使用します。例：SEL HIT TI.

2) SELECT HIT および ANALYZE HIT はこのフィールドでは使用できません。

3) ダウエント形式で特許番号および出願番号を SELECT あるいは ANALYZE する際は、あらかじめ SET PATENT DERWENT と入力しておきます

12) PC および RPC を SELECT あるいは ANALYZE し、/PCS を付与します。

13) PN を SELECT あるいは ANALYZE し、/PN を付与します。

14) PN, RPN を SELECT あるいは ANALYZE し、/PATS を付与します。

15) PRN を SELECT あるいは ANALYZE し、/PRN を付与します。

16) TC を SELECT あるいは ANALYZE し、/DT を付与します。

サンプルレコード

MAX 形式での表示

AN 1974:75537 USPATOLD Full-text
 TI POLYMERS AND COPOLYMERS OF 1 FERROCENYL 1,3 BUTADIENE
 IN COMBS C
 STEPHENS W
 WILLIS T
 PA COMBS C., STEPHENS W., WILLIS T
 PI US 3847871 A 19741112
 AI US 1972-252390 19720501
 PRAI US 1972-252390 19720511
 DT Utility
 FS GRANTED
 REP US 3063974
 US 3350369
 EXNAM Primary Examiner: LEE, LESTER L

DETD BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention This invention relates to a method of using ferrocene so as to take advantage of its unusual properties. Ferrocene is dicyclopentadienyl iron, the nucleus of which has been noted for its abilities to absorb ultraviolet radiation. This unusual property of ferrocene has caused widespread interest in utilizing the material as an additive in rubbery polymeric materials in order to stabilize these materials against degradation of physical properties caused by sunlight. In addition, the ferrocene nucleus is highly stable towards gamma radiation. As a result of these stabilizing properties, there has been much interest in the use of ferrocene and ferrocene compounds in coatings for space vehicles to protect exposed surfaces.

The use of ferrocene or ferrocene derivatives to achieve the objectives outlined above has been hampered by the high volatility of ferrocene and ferrocene derivatives. The result of this volatility is that when ferrocene is incorporated as an additive to polymeric materials, the high vapor pressure of the ferrocene causes the material to sublime out of the polymeric matrix thereby rendering the ferrocene or ferrocene derivative unavailable for stabilizing physical properties.

Description of the Prior Art In general, the solution to the problem of retaining ferrocene in a polymeric matrix has been to not add ferrocene or ferrocene derivatives as additives, but rather to include the ferrocene nucleus in the polymeric material so that it is chemically bonded to the polymer chain and therefore cannot escape from the rubber or plastic product. In the past, numerous efforts have been made to find a monomer which can be polymerized, or copolymerized with a comonomer, without destroying the special properties which the comonomer would give to the final product. For instance, polymers of butadiene have certain highly desirable properties such as elongation and tensile strength. If the ferrocene unit is attached to a monomer which is used in a copolymerization of butadiene, it is possible that the physical properties of polybutadiene would be significantly impaired, unless the proper monomer is used. Thus, the use of the proper ferrocene-containing monomer is very important in achieving the desired properties.

Several polymers and copolymers of ferrocene derivatives have been prepared in the past. However, most of these polymers were either brittle solids, or were relatively insoluble and difficult to handle.

It is an object of the present invention to provide polymeric materials which have ferrocene incorporated in the polymer chemically bonded to the polymeric claim so that the disadvantages inherent in the use of ferrocene as an additive may be overcome.

MAX 形式での表示 (続き)

It is a further object of this invention to provide liquid polymeric materials which contain the ferrocene nucleus chemically bonded to the polymer chain.

Another object of this invention is to provide polymeric materials which contain the ferrocene nucleus chemically bonded to the polymer chain, which polymers are soluble in various solvents and therefore easier to handle.

These, and other objectives of the present invention, are achieved through the use of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene as a monomer and comonomer with other polymerizable materials.

These and other objectives will become more apparent to one skilled in the art from the following detailed description and examples.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

One of the essential components of this invention is the 1-ferrocenyl-1,3-butadiene. This monomer is prepared by a two-step reaction sequence, the first step of which involves a Grignard reaction of allylmagnesium halide with ferrocene aldehyde. The reaction product after hydrolysis is 1-ferrocenyl-3-butene-1-ol. This alcohol is then dehydrated by stirring a benzene solution of the alcohol in the presence of aluminum oxide.

More particularly, a solution consisting of grams of ferrocene aldehyde dissolved in ml. of benzene is added dropwise to a stirred solution of 213 grams of allylmagnesium bromide in 1200 ml. of ether under reflux. Refluxing and stirring are continued for two hours after the addition is completed. The reaction mixture is then allowed to cool to room temperature and is poured into ml. of a cold 10% solution of ammonium chloride in water containing grams of sodium disulfate in order to eliminate the impurities in the Grignard reagent. The mixture is then filtered and the organic layer from the filtrate is evaporated yielding 219 grams of 1-ferrocenyl-3-butene-1-ol.

This reaction product is stirred with 2.2 kg. of acidic aluminum oxide (Ventron Acidic Alumina of Ventron Corporation) in 3.2 liters of benzene for one hour to dehydrate the alcohol. The aluminum oxide is then removed by filtration and 1-ferrocenyl-1,3-butadiene, a red solid, is recovered by evaporation of the solvent.

Polymers of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene may be made by treating the monomer with an appropriate catalyst with solvent. Copolymers of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene with dienes may be made by treating a mixture of the two monomers with an appropriate catalyst. Also, copolymers of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene with esters of acrylic acid may likewise be prepared by treatment of a mixture of the monomers with or without solvent with a suitable polymerization catalyst. Furthermore, copolymers of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene with vinyl ketones, vinyl ethers, and vinyl ferrocene may be made by treatment of a mixture of the two monomers with or without solvent with a suitable polymerization catalyst.

The following examples illustrate the preparation of the polymers and copolymers of the present invention.

EXAMPLE IA polymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene was prepared by dissolving the 1-ferrocenyl-1,3-butadiene in ethyl ether and then adding a trace of sulfuric acid as the catalyst. Instantaneous polymerization occurred at room temperature. The solvent was then evaporated and the product purified by washing, leaving a brittle yellow solid polymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene which was soluble in methylene chloride. That the polymer actually resulted was proven by

MAX 形式での表示 (続き)

(1) thin layer chromatography and (2) evacuation under high vacuum. Thin layer chromatography (TLC) is performed by dissolving a sample of the reaction product in a small amount of solvent in a test tube and placing a small spot of the solution on the bottom of a TLC plate. The plates used in this test were supplied by Brinkman Instruments Company and are MN Silica-gel S-HR/UV254 chromatographic plates, and the solvent was a mixture of hexane and acetone. Monomeric molecules, such as any unreacted (i. e. unpolymerized) 1-ferrocenyl-1,3-butadiene, are carried up the chromatographic strip as a single spot moving slightly behind the solvent front as it climbs the strip. When polymers are present, these materials are moved much more slowly, and usually appear as a continuous smear with a dark brown streak all the way from the origin up to approximately half the distance to the solvent front. Since the polymer molecular weights are significantly higher than the molecular weights of the monomers involved, the migration rates of the polymers would be expected to be much lower, and therefore these materials "" would not be found as high on the chromatographic plate. In addition, since the polymeric products are generally mixtures of molecules of different molecular weights the polymer appears as a smear, or a streak, rather than as a single spot as in the case of the monomer or simple low molecular weight compounds. The TLC plates were developed by exposure to an iodine atmosphere. The brittle yellow solid polymer of this example produced a chromatographic plate with a smear which proved that the polymerization had occurred.

Evacuation under high vacuum is performed by subjecting samples recovered from the polymerization reaction mixtures to a vacuum of less than one millimeter at a temperature of C. Under these conditions, the lower molecular weight materials are sublimed and lost by evaporation into the cold trap in the vacuum system. Anything which is not lost by this process necessarily has a much higher molecular weight, and is therefore polymeric. The polymer of this example acted as expected g under the vacuum, thereby proving that polymerization occurred.

The molecular weight of the resultant polymer was found to be 2,737 by vapor pressure osmometry.

The iron content of the resultant polymer was found to g be 23.15% which corresponds closely to the theoretical value of 23.3%.

EXAMPLE II A polymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene was prepared by a different process. The monomer was dissolved in methylene chloride and cooled to -79 C. A trace amount of boron trifluoride etherate was added and the mixture was stirred for approximately minutes. The catalyst was destroyed by the addition of ammonium 6i chloride, whereupon the polymeric product was obtained by filtering the mixture, evaporating the solvents, dissolving the product in ethyl ether, and precipitating it with methanol. The product was a brittle yellow solid polymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene which is soluble in methylene chloride and ethyl ether. Evacuation under high vacuum and TLC as described in Example I proved that a polymer actually formed.

The polymer had an iron content of 22.48%, and a molecular weight of 2,780.

EXAMPLE III

In a third process for polymerizing 1-ferrocenyl-1,3butadiene grams of the monomer, ml. water, 0.2 g. potassium persulfate, and 0.5 g. sodium lauryl sulfate were combined and these ingredients were heated at C. for four hours. The polymeric product was precipitated by the addition of a sodium chloride solution. The precipitate was dissolved in benzene and reprecipitated with . methanol yielding a soluble yellow-orange solid polymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene, the existence of which was proven by TLC and high vacuum evacuation as described in Example I.

MAX 形式での表示 (続き)

The poly-1-ferrocenyl-1,3-butadiene of this Example had a molecular weight of 2,814 and an iron content of 22.17%.

EXAMPLE IV A copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and isoprene was prepared by adding grams of each of the monomers, 1.6 grams of potassium persulfate, and 4. grams of sodium lauryl sulfate to ml. of water. The mixture was stirred and heated at C. for four hours. The reaction mixture was allowed to cool and then was extracted with benzene. A viscous (tar-like consistency) orange-red liquid polymer was obtained by precipitation with methanol. Evacuation under high vacuum and TLC as described in Example I proved that a copolymer formed.

The resultant copolymer had a molecular weight of 1,695.

An analysis of the iron content of the copolymer showed 20.2% iron as opposed to a homopolymer iron content of 23.3%. Therefore, the resultant polymeric product was comprised of approximately 86% 1-ferrocenyl-1,3-butadiene monomer and approximately 14% isoprene.

EXAMPLE V A copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and butadiene was formed in this example. Butadiene (120 grams), 1-ferrocenyl-1,3-butadiene (40 grams), 4,4-azobis-(4-cyanopentanoic acid) (13 grams), and dioxane (320 ml.) were stirred at C. in a sealed bomb for four days. The solvent was removed in a vacuum and the product was precipitated from ethyl ether with methanol. The product was an orange-red liquid copolymer the existence of which was again proven by TLC and high vacuum evacuation, as described in Example I.

The molecular weight of the resultant copolymer was 3,200.

The chemical analysis of the copolymer showed 12.3% iron, a fact which indicates that a copolymer composed of about weight percent 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and about weight percent butadiene was formed.

EXAMPLE VI A copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and methyl acrylate was prepared by stirring methyl acrylate (10 grams), 1-ferrocenyl-1,3-butadiene (10 grams), 4,4-azobis-(4-cyanopentanoic acid) (1.3 grams), and dioxane (80 ml.) under nitrogen for four days at C. The dark red liquid polymeric product was obtained by precipitation from ether with methanol. TLC and high vacuum evacuation showed the existence of the copolymer as was done in Example I.

EXAMPLE VII A copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and methyl vinyl ketone was formed by dissolving equal quantities of the two monomers in a six-fold volume of hexane. A trace of sulfuric acid was added to the mixture at 0 C. The reaction mixture was allowed to stand for five minutes and the solvent was evaporated yielding a red oily copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and methyl vinyl ketone.

3,847, TLC and high vacuum evacuation showed the existence of the copolymer, as described in Example I.

EXAMPLE VIII A copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and vinyl isobutyl ether was prepared. Equal amounts of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and vinyl isobutyl ether were dissolved in a six-fold volume of hexane. A trace amount of sulfuric acid was added to the mixture at 0 C. The mixture was then allowed to stand for approximately five minutes. The solvent was next evaporated yielding a viscous red copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and vinyl isobutyl ether. TLC and high vacuum evacuation showed the existence of the copolymer, as described in Example I.

MAX 形式での表示 (続き)

EXAMPLE IX A copolymer of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and vinyl ferrocene was prepared by heating grams of each of the monomers with 0.5 grams of potassium persulfate, grams of sodium lauryl sulf ate, and ml. of water with 2 0.3 grams of acrylic acid at C. for three hours. The reaction mixture was precipitated, washed, dissolved in ether, and reprecipitated with methyl alcohol, yielding a clear red-orange plastic polymer. TLC and high vacuum evacuation showed the existence of the copolymer as was described in Example I.

The resultant copolymer had a molecular weight of 1,236.

It is to be understood that the foregoing examples and description are for the purposes of illustration only, and that various changes may be made therein without departing from the spirit and scope of the invention.

CLM What is claimed is:

1. As a composition of matter, homopolymers of 1ferrocenyl-1,3-butadiene prepared by reacting 1-ferrocenyl-1,3-butadiene with a catalyst, in the presence of a solvent, at a temperature of from about -79 to C., for a period of from about 1 minute to 4 hours.
2. As a composition of matter, copolymers of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and a comonomer selected from the group consisting of dienes, acrylic acid, vinyl ketones, vinyl ethers, and vinyl ferrocene, prepared by reacting 1ferrocenyl-1,3-butadiene and a comonomer with a catalyst, in the presence of a solvent, at a temperature of from about 0 to C., for a period of from about 5 minutes to 4 days.
3. The copolymers of claim 2 wherein the diene is isoprene.
4. The copolymer of claim 2 wherein the diene is butadiene.
5. The copolymer of claim 2 wherein the ester of acrylic acid is methyl acrylate.
6. The copolymer of claim 2 wherein the vinyl ketone is methyl vinyl ketone.
7. The copolymer of claim 2 wherein the vinyl ether is vinyl isobutyl ether.
8. The product produced by dissolving 1-ferrocenyl1,3-butadiene in ethyl ether, adding sulfuric acid at room temperature, subsequently evaporating the ether, and purifying the product by washing.
9. The product produced by dissolving 1-ferrocenyl1,3butadiene in methylene chloride, cooling the mixture to -79 C., adding boron trifluoride etherate, stirring the mixture for minutes, adding ammonium chloride, filtering the mixture, evaporating the methylene chloride, dissolving the product in ethyl ether, and precipitating it with methanol.
10. The product produced by combining 1-ferrocenyl1,3-butadiene, water, potassium persulfate, and sodium lauryl sulfate; heating these ingredients at C. for four hours; precipitating the product by the addition of sodium chloride; dissolving the precipitate in benzene; and reprecipitating the product with methanol.
11. The product produced by combining equal amounts of 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and isoprene with potassium persulfate, sodium lauryl sulfate, and water; stirring the mixture; heating at C. for four hours; cooling the reaction mixture; and extracting the product with benzene.

MAX 形式での表示 (続き)

12. The product produced by combining butadiene, 1-ferrocenyl-1,3-butadiene, 4,4-azobis-(4-cyanopentanoic acid) and dioxane; stirring at C. in a sealed bomb for four days; removing the solvent in a vacuum; and precipitating the product from ethyl-ether with methanol.

13. The product produced by stirring methyl acrylate, 1-ferrocenyl-1,3-butadiene, 4,4-azobis-(4-cyanopentanoic acid), and dioxane under nitrogen for four days at to 70 C.; and precipitating the polymeric product from, ether with methanol.

14. The product produced by dissolving 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and methyl vinyl ketone in hexane; adding sulfuric acid to the mixture at 0 C.; allowing the mixture to stand for 5 minutes; evaporating the solvent; and purifying the product by washing.

15. The product produced by dissolving 1-ferrocenyl-1,3-butadiene and vinyl isobutyl ether in hexane; adding sulfuric acid to the mixture at 0 C.; allowing the mixture to stand for 5 minutes; evaporating the solvent to yield the product; and purifying the product by washing.

16. The product produced by heating 1-ferrocenyl-1,3-butadiene, vinyl ferrocene, potassium persulfate, sodium lauryl sulfate, water, and acrylic acid at C. for three hours; precipitating the mixture; washing the product; dissolving the product in ether; and reprecipitating the product with methyl alcohol.

INCL INCLM: 526/204.000
 INCLS: 524/175.000; 526/214.000; 526/219.000; 526/225.000; 526/229.000;
 526/234.000; 526/236.000; 526/237.000; 526/238.000; 526/241.000;
 526/329.100; 526/332.000; 526/337.000
 NCL NCLM: 526/204.000
 NCLS: 524/175.000; 526/214.000; 526/219.000; 526/225.000; 526/229.000;
 526/234.000; 526/236.000; 526/237.000; 526/238.000; 526/241.000;
 526/329.100; 526/332.000; 526/337.000
 IC IPCR C08F0036-00 [I,C*]; C08F0036-04 [I,A]

CHEMICAL ABSTRACTS DATA COPYRIGHT 2007 ACS on STN

	CA FILE CAN	CAPLUS AN	PATENT NUMBER		
OS	82:98815	* 1975:98815	US 3847871		
* CA Data for this record included					
CC	35-3 (Synthetic High Polymers)				
ST	ferrocenylbutadiene polymn				
IT	Polymerization (of ferrocenylbutadiene)				
IT	32613-29-9P	52953-54-5P	54633-59-9P	54633-60-2P	54633-61-3P
	54633-62-4P	54787-80-3P	(manufacture of)		

TI TI.CA IN IN.CA PA PA.CA 形式での表示

TI BITUMINOUS COMPOSITIONS CONTAINING PLASTIC OR ELASTOMER POLYSULPHIDE
 POLYMERS
 TI.CA Bitumen preparation containing organic polysulfides
 IN GARRIGUES C
 NICOLAU A
 SIGNOURET J
 IN.CA Garrigues, Claude; Nicolau, Albert; Signouret, Jean Baptiste
 PA SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D AQUITAINE
 PA.CA Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine