

(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2019-507760

(P2019-507760A)

(43) 公表日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 17/42 (2006.01)	C O 7 C 17/42	4 H O O 6
C O 7 C 21/04 (2006.01)	C O 7 C 21/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2018-545203 (P2018-545203) (86) (22) 出願日 平成29年3月9日 (2017.3.9) (85) 翻訳文提出日 平成30年8月27日 (2018.8.27) (86) 国際出願番号 PCT/US2017/021631 (87) 国際公開番号 W02017/156306 (87) 国際公開日 平成29年9月14日 (2017.9.14) (31) 優先権主張番号 62/306,727 (32) 優先日 平成28年3月11日 (2016.3.11) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 515160552 ブルー キューブ アイピー エルエルシー アメリカ合衆国, ミズーリ 63105, クレイトン, カロンデレット プラザ 1 90, スイート 1530 (74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩 (74) 代理人 100120134 弁理士 大森 規雄 (74) 代理人 100128484 弁理士 井口 司 (74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁 最終頁に続く
--	---

(54) 【発明の名称】 クロロプロペン安定化方法

(57) 【要約】

酸素及び／または水を除去し、安定化剤として置換フェノールを添加することによってクロロプロペンを安定化する方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロロプロペンを安定化する方法であって、前記方法は、

- a. 前記クロロプロペンを含む系を不活性ガスでパージすることと、
 - b. 安定化量の少なくとも 1 つの置換フェノールを前記クロロプロペンに添加することと、
- を含み、前記安定化量は前記クロロプロペンの約 1 重量 ppm ～ 約 10,000 重量 ppm であり、

前記クロロプロペンは実質的に水及び／または酸素化物を含まず、

前記不活性ガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、またはそれらの混合物である、方法。

【請求項 2】

前記クロロプロペンを、吸収剤、アルキレンオキシド、またはそれらの組み合わせと接触させて水を除去し、

前記吸収剤がモレキュラーシーブ、アルミナ、活性炭、粘土、シリカゲル、ゼオライト、またはそれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記置換フェノールは、クロロ、ニトロ、ニトロソ、アルコキシ、ヒドロキシ、アミノ、アルキルアミノ、ケト、アルカノイル、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アリール、または置換アリールから選択される少なくとも 1 つの置換基を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記置換フェノールは、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、p-メトキシフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2-メトキシヒドロキノン、ブチル化ヒドロキシアニソール、ブチル化ヒドロキシトルエン、またはそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記置換フェノールは、2-イソプロピル-5-メチルフェノールである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記系が容器内にある、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記容器はポリマーコーティングで裏打ちされた金属容器であり、

前記金属は、ステンレス鋼、炭素鋼、またはモネルメタルを含み、

前記ポリマーコーティングは、フェノールコーティングまたはエポキシコーティングである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記方法は、前記系を不活性ガスでパディングすることと、前記系を密封することとをさらに含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記方法は、前記クロロプロペンを前記系から貯蔵容器に移送することと、前記貯蔵容器を不活性ガスでパディングすることと、前記貯蔵容器を密封することとをさらに含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記不活性ガスは、窒素である、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記クロロプロペンは、約 40℃ 以下の温度で少なくとも 6 ヶ月間安定である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記クロロプロペンは、1, 1, 2, 3, -テトラクロロプロペンであり、前記置換フェノールは、2-イソプロピル-5-メチルフェノールである、請求項 1 ～ 11 のいずれ

10

20

30

40

50

か一項に記載の方法。

【請求項 13】

テトラクロロプロペンと安定化量の 2-イソプロピル-5-メチルフェノールとを含む組成物。

【請求項 14】

前記テトラクロロプロペンは、1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペンである、請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

2-イソプロピル-5-メチルフェノールの前記安定化量が、前記テトラクロロプロペンの約 1 重量 ppm～約 10, 000 重量 ppm である、請求項 13 または 14 に記載の組成物。

10

【請求項 16】

酸素を実質的に含まない、請求項 13～15 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

水及び／または酸素化物を実質的に含まない、請求項 13～16 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 18】

請求項 13～17 のいずれか一項に記載の組成物を含む容器。

【請求項 19】

前記容器は、ポリマーコーティングで裏打ちされた金属容器であり、
前記金属は、ステンレス鋼、炭素鋼、またはニッケル合金を含み、
前記ポリマーコーティングは、フェノールコーティングまたはエポキシコーティングである、請求項 18 に記載の容器。

20

【請求項 20】

前記容器は、不活性ガスのパッドを含み、前記容器が密封されている、請求項 13～19 のいずれか一項に記載の容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、テトラクロロプロペンを含むクロロプロペンの安定化に関する。

30

【背景技術】

【0002】

自動車空調用冷媒の主な生産者は、CFC-134a の代わりに 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を用いた第 4 世代の冷媒を開発している。このハイドロフルオロオレフィン (HFO) は、地球温暖化係数が低く、オゾン層に影響を与えないという欧州の要件を満たす特性を有する。HFO-1234yf の生産のための最もコスト効率の良い供給原料は、1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペン (TCPE) であることが確認されている。クロロプロペンを含む塩素化有機化合物は、空気、湿度、熱、光、及び／または金属との接触により経時的に分解し得る。分解生成物には、酸及び酸化副生成物が含まれる。したがって、クロロプロペンを安定化させ、これらの分解生成物の形成を防止する必要がある。

40

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図 1】窒素下で貯蔵された試料または湿り空気の下に貯蔵された試料の比較を示す。各条件に対する TCPE の GC 面積 % を時間の関数としてプロットする。概要

【0004】

本開示の一態様は、クロロプロペンを安定化する方法を包含する。この方法は、クロロプロペンを含む系を不活性ガスでパージすることを含む。この方法は、安定化量の少なくとも 1 つの置換フェノールを添加することをさらに含み、この置換フェノールの安定

50

化量は、クロロプロペンの少なくとも1重量ppmである。

【0005】

本開示の別の態様は、テトラクロロプロペン及び安定化量の2-イソプロピル-5-メチルフェノールを含む組成物を提供する。

【0006】

本開示の他の態様及び反復については、以下でより詳細に説明する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本開示は、テトラクロロプロペンを含む、クロロプロペンを安定化する方法を提供する。クロロプロペンの安定化は、化合物の移送及び／または貯蔵中の分解生成物及び／または酸化生成物の形成を低減または排除する。重要なことに、安定化されたクロロプロペンは、高温及び／または湿潤環境に曝されたときに分解されない。

10

【0008】

I. クロロプロペンを安定化する方法

本開示の一態様は、クロロプロペンを安定化するための方法を提供する。この方法は、クロロプロペンを含む系を不活性ガスでパージすることと、安定化量の少なくとも1つの置換フェノールを系に添加することとを含み、置換フェノールの安定化量はクロロプロペンの少なくとも1重量ppmである。

【0009】

(a) 系のパージ

20

この方法の第1の工程は、クロロプロペンを含む系を不活性ガスでパージして系内の酸素及び／または水分のレベルを低下させることを含む。

【0010】

(i i) クロロプロペン

クロロプロペンには、それぞれ、モノー、ジー、トリー、テトラー、ペンターまたはヘキサクロロプロペンと呼ばれる1、2、3、4、5または6個の塩素原子を有する化合物が含まれる。適切なクロロプロペンとしては、E-1-クロロプロペン、Z-1-クロロプロペン、2-クロロプロペン及び3-クロロプロペンなどのモノクロロプロペン、1,1-ジクロロプロペン、E-1,2-ジクロロプロペン、Z-1,2-ジクロロプロペン、E-1,3-ジクロロプロペン、Z-1,3-ジクロロプロペン、2,3-ジクロロプロペン及び3,3-ジクロロプロペンなどのジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロプロペン、1,1,3-トリクロロプロペン、E-1,2,3-トリクロロプロペン、Z-1,2,3-トリクロロプロペン、E-1,3,3-トリクロロプロペン、Z-1,3,3-トリクロロプロペン、2,3,3-トリクロロプロペン及び3,3,3-トリクロロプロペンなどのトリクロロプロペン、1,1,2,3-テトラクロロプロペン、1,1,3,3-テトラクロロプロペン、E-1,2,3,3-テトラクロロプロペン、Z-1,2,3,3-テトラクロロプロペン、E-1,3,3,3-テトラクロロプロペン、Z-1,3,3,3-テトラクロロプロペン及び2,3,3,3-テトラクロロプロペンなどのテトラクロロプロペン、1,1,2,3,3-ペンタクロロプロペン、1,1,3,3,3-ペンタクロロプロペン、E-1,2,3,3,3-ペンタクロロプロペン及びZ-1,2,3,3,3-ペンタクロロプロペンなどのペンタクロロプロペン、ヘキサクロロプロペン、またはそれらの組み合わせを含む。特定の実施形態では、クロロプロペンはテトラクロロプロペンであってもよい。例示的な実施形態において、クロロプロペンは、1,1,2,3-テトラクロロプロペン(TCPE)であり得る。

30

40

【0011】

いくつかの実施形態では、クロロプロペンを処理して水及び／または酸素化物を除去することができる。本明細書で使用される場合、用語「酸素化物」は、少なくとも1つの酸素原子で置換された炭化水素を指す。この処理は、モレキュラーシーブとの接触及び／またはアルキレンオキシドとの接触を含むことができる。適切なモレキュラーシーブの非限定的な例はアルミナ(すなわち酸化アルミニウム)、活性炭素(活性炭とも呼ぶ)、粘土

50

(例えば、ベントナイト、カオリナイト、ノントロナイト、モンモリロナイト、パイロフィライト、サポナイト、ソーコナイト、バーミキュライトなど)、シリカゲル、ゼオライト、またはそれらの組み合わせを含む。特定の実施形態では、モレキュラーシーブはアルミナであってもよい。クロロプロペンと接触させるモレキュラーシーブの量は変化するが、当業者は適切な量を容易に決定することができる。アルキレンオキシドと水との間の相互作用は、対応するアルキレングリコールの形成をもたらす。適切なアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられる。一般に、クロロプロペンと接触させるアルキレンオキシドの量は、約2000ppm未満、約1000ppm未満、約500ppm未満、または約100ppm未満である。

【0012】

特定の実施形態において、クロロプロペンは、水及び／または酸素化物を実質的に含まなくてよい。本明細書中で使用される場合、「実質的に含まない」という句は、一般に、標準的な検出手段を用いて検出できる水がないか、またはごくわずかであることを意味する。例えば、クロロプロペンは、約1%未満、約0.5%未満、約0.1%未満、約0.01%未満、約0.001%未満、または約0.0001%未満の水及び／または酸素化物を含有し得る。

【0013】

(ii)系

クロロプロペンを含有する系は変化し得る。いくつかの実施形態では、系は容器であってもよい。適切な容器の非限定的な例には、タンク、バレル、ドラム、中間バルク容器(IBC)、カーボイ、反応容器、貯蔵容器などが含まれる。特定の実施形態では、容器は密封可能な容器であってもよく、及び／または容器は遮光容器であってもよい。様々な実施形態において、容器は金属容器であってもよい。金属は、単一の金属または様々な金属の合金であってもよい。適切な金属としては、ステンレス鋼、炭素鋼、ニッケル合金、亜鉛アルミニウム合金、アルミニウム、スズ、真ちゅう、またはそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態において、金属は、ステンレス鋼、炭素鋼、またはモネルメタルであってもよい。モネルメタルは、主にニッケル(最大67%)と銅で構成され、少量の鉄、マンガン、炭素及びケイ素を含むニッケル合金である。特定の実施形態では、容器はポリマーコーティングで裏打ちされていてもよい。ポリマーコーティングは、フェノールコーティングまたはエポキシコーティングであってもよい。例示的な実施形態において、コーティングはPLASTE(登録商標)コーティング(Carboline Companyから入手可能)であってもよい。

【0014】

(iii)系をパージすること

この方法は、系を不活性ガスでパージすることを含む。不活性ガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、またはそれらの混合物であってもよい。特定の実施形態では、不活性ガスは窒素であってもよい。

【0015】

系をパージするために使用される不活性ガスの量は、例えば系の容積を含む様々な要因に依存して変動し得る。同様に、系をパージするために使用される不活性ガスの流量は、例えば系の構成などの様々な要因に依存して変動し得る。当業者は、これらのパラメータを決定するための手段に精通している。一般に、パージ工程は、周囲温度で少なくとも約5分間進行させる。いくつかの実施形態では、パージ工程は、周囲温度で少なくとも約10分間、少なくとも約30分間、少なくとも約60分間、少なくとも約120分間、または約120分間より長く進行させることができる。

【0016】

パージ後、系及び系中のクロロプロペンは実質的に酸素を含まなくてよい。本明細書で使用される場合、「実質的に含まない」という句は、一般に、標準的な検出手段を用いて検出できる酸素がないか、またはごくわずかであることを意味する。例えば、クロロプロペンは、約1%未満、約0.5%未満、約0.1%未満、約0.01%未満、約0.00

10

20

30

40

50

1%未満、または約0.0001%未満の酸素を含有することができる。

【0017】

(b) 安定剤の添加

この方法は、安定化量の少なくとも1つの置換フェノールをパージされた系に添加することをさらに含む。置換フェノールは、クロロプロペンの酸化及び／または分解を抑制することによってクロロプロペンを安定化させる。置換フェノールは、クロロ、ニトロ、ニトロソ、アルコキシ、ヒドロキシ、アミノ、アルキルアミノ、ケト、アルカノイル、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アリールまたは置換アリールから選択される少なくとも1つの置換基を含む。

【0018】

適切な置換フェノールの非限定的な例には、2-イソプロピル-5-メチルフェノール（イソプロピル-m-クレゾール、ヒドロキシシメンまたはチモールとも呼ばれる）、p-メトキシフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2-メトキシヒドロキノン、ブチル化ヒドロキシアニソール、ブチル化ヒドロキシトルエン、4-ニトロフェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2-クロロ-m-クレゾール、p-クロロクレゾール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、

2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(ジメチルアミノメチル)フェノール、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ニルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(N,N'-ジメチルアミノメチル)フェノール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-ドデシル-4-メチルフェノール、2-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]エチルメタクリレート、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(2-プロペニル)フェノール、2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレート、2-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、3',5'-ジクロロ-2'-ヒドロキシアセトフェノン、2',4'-ジヒドロキシ-3'-プロピルアセトフェノン、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノール、2-エチルヘキシルサリチレート、5,5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベ

10

20

30

40

50

ンゾフェノン)、ペンタエリスリトールテトラキス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、またはそれらの組み合わせを含む。

【0019】

いくつかの実施形態において、置換フェノールは、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、p-メトキシフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2-メトキシヒドロキノン、ブチル化ヒドロキシアニソール、ブチル化ヒドロキシトルエン、またはそれらの組み合わせであってもよい。例示的な実施形態では、置換フェノールは2-イソプロピル-5-メチルフェノールであってもよい。

【0020】

置換フェノールの安定化量は、クロロプロペンの分解及び/または酸化を、ならびに分解生成物例えば塩酸、ホスゲン、クロロホルム、クロロエタン、クロロプロパン、他の酸化生成物、オリゴマー、異性体などの生成を、減少及び/または防止する量が挙げられる。一般に、安定化量はクロロプロペンの少なくとも1重量ppmである。いくつかの実施形態において、クロロプロペンを含む系に添加される置換フェノールの量は、クロロプロペンの約1重量ppm~約10,000重量ppmの範囲であり得る。他の実施形態では、系に添加される置換フェノールの量は、クロロプロペンの約1重量ppm~約1000重量ppmの範囲であり得る。さらに他の実施形態では、系に添加される置換フェノールの量は、クロロプロペンの約1重量ppm~約100重量ppmの範囲であり得る。種々の実施形態において、系に添加される置換フェノールの量の量は、約1ppm~約3ppm、約3ppm~約10ppm、約10ppm~約30ppm、約30ppm~約100ppm、約100ppm~約300ppm、約300ppm~約1000ppm、約1000ppm~約3000ppm、または約3000ppm~約10,000ppmの範囲であり得る。

【0021】

(c) 任意の工程

いくつかの実施形態では、この方法は、置換フェノールの添加の後、安定化クロロプロペンが不活性ガスのパッドまたはブランケットで覆われるように、系を不活性ガスでパディングまたはブランケットングすることをさらに含むことができる。不活性ガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、またはそれらの混合物であってもよい。特定の実施形態では、不活性ガスは窒素であってもよい。系をパディングした後、系は、系に適したシーリング系を使用して密封することができる。

【0022】

他の実施形態では、方法は、工程b)の後に、系からクロロプロペンを貯蔵容器に移送し、貯蔵容器を不活性ガスでパディングし(上述のように)、貯蔵容器を適切なシーリング系を使用して密封することができる。適切な貯蔵容器には、タンク、バレル、ドラム、中間バルクコンテナ(IBC)などが含まれる。

【0023】

(d) 安定化されたクロロプロペン

方法の最後に、クロロプロペンは安定化される。すなわち、安定化されたクロロプロペンは、安定化されていないクロロプロペンよりも分解されにくい。特に、空気、湿度、熱、光及び/または時間に曝露されても、安定化されたクロロプロペンは、安定化されていないクロロプロペンよりも分解されにくい。したがって、安定化されたクロロプロペンは、一般に、安定化されていないクロロプロペンよりも低いレベルの分解生成物(例えば、塩酸、ホスゲン、クロロホルム、クロロエタン、クロロプロパノン、他の酸化生成物、オリゴマー、異性体など)を有する。

【0024】

安定化されたクロロプロペンは、一般に、少なくとも1ヶ月間、少なくとも3ヶ月間、少なくとも6ヶ月間、少なくとも9ヶ月間、少なくとも12ヶ月間、少なくとも18ヶ月間、少なくとも24ヶ月間、少なくとも36ヶ月、または少なくとも48ヶ月安定（及び貯蔵可能）である。貯蔵温度は、典型的には周囲条件である。いくつかの実施形態では、貯蔵温度は、約0℃～約50℃、約10℃～約30℃、または約15℃～約25℃の範囲であり得る。他の実施形態では、温度は40℃以下である。

【0025】

特定の実施形態において、安定化されたクロロプロペンは、テトラクロロプロペン及び安定化量の2-イソプロピル-5-メチルフェノールを含む。例示的な実施形態では、テトラクロロプロペンは、1, 1, 2, 3, -テトラクロロプロペンであってもよい。安定化されたテトラクロロプロペン中に存在する2-イソプロピル-5-メチルフェノールの量は、テトラクロロプロペンの約1重量ppm～約10,000重量ppm、約1重量ppm～約1000重量ppm、または約1重量ppm～約100重量ppmの範囲であり得る。いくつかの実施形態において、安定化されたテトラクロロプロペン中に存在する2-イソプロピル-5-メチルフェノールの量は、約5ppm、約10ppm、約15ppm、約20ppm、約25ppm、約30ppm、約40ppm、約45ppm、約50ppm、約200ppm、約200ppm、約500ppm、約1000ppm、約5000ppm、約10,000ppmまたはいずれかの間に介在する値を含む。

10

【0026】

一般に、安定化されたクロロプロペンは、上に定義したように、水、酸素化物及び／または酸素を実質的に含まない。

20

【0027】

定義

他に定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語及び科学用語は、本発明が属する当業者によって一般的に理解される意味を有する。

【0028】

本明細書に記載された実施形態の要素を導入するとき、冠詞「a」、「an」、「the」及び「said」は、1つまたは複数の要素が存在することを意味することを意図している。「含む（comprising）」、「含む（including）」及び「有する（having）」という用語は包括的であり、列挙された要素以外の追加の要素があり得ることを意味する、ということ意図している。

30

【0029】

本明細書で使用される用語「アルキル」は、主鎖中に1～30個の炭素原子を含む基を記載する。それらは直鎖または分枝鎖または環状であってもよく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシルなどが含まれる。

【0030】

本明細書で使用される用語「アルケニル」は、主鎖中に2～30個の炭素原子を含み、さらに少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む基を記載する。これらは直鎖または分枝鎖または環状であってもよく、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル、イソブテニル、ヘキセニルなどが含まれる。

40

【0031】

本明細書で使用される用語「アルコキシド」または「アルコキシ」は、アルコールの共役塩基である。アルコールは、直鎖、分岐、環状であってもよく、アリーロキシ化合物を含む。

【0032】

本明細書で単独でまたは別の基の一部として使用される用語「アリール」は、フェニル、ビフェニル、ナフチル、置換フェニル、置換ビフェニル、または置換ナフチルなどの環部分に6～10個の炭素を含む、場合により置換された同素環式芳香族基、好ましくは単環式または二環式基を示す。

【0033】

50

アルキル、アルケニル及びアリールに関して「置換された」という用語は、炭素鎖原子が窒素、酸素、ケイ素、リン、ホウ素、またはハロゲン原子などのヘテロ原子で置換された部分を含む、炭素以外の少なくとも1つの原子で置換された前記部分を指し、炭素鎖が追加の置換基を含む部分が含まれる。これらの置換基は、アルキル、アルコキシ、アシル、アシルオキシ、アルケニル、アルケノキシ、アリール、アリーロキシ、アミノ、アミド、アセタール、カルバミル、カルボシクロ、シアノ、エステル、エーテル、ハロゲン、ヘテロシクロ、ヒドロキシル、ケト、ケタール、ホスホ、ニトロ、チオが含まれる。

【実施例】

【0034】

以下の実施例は、本発明の好ましい実施形態を実証するために含まれる。実施例に開示された技術は、本発明の実施において良好に機能するように本発明者らが発見した技術を表すと当業者には理解されるはずである。しかしながら、当業者であれば、本開示に照らして、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、開示された特定の実施形態において多くの変更を行うことができると理解されるはずであり、したがって記載されたすべての事項は、例示として解釈されるべきであり、限定的な意味で解釈されるべきではない

【0035】

実施例1～3：1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペンのエージング研究

1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペン (TCPE) (純度99%)の試料を、受け入れたまま (未処理) またはアルミナで処理して水と酸化不純物を除去して (処理)、使用した。試料を受け入れ時に窒素でパージし、使用前に不活性雰囲気グローブボックス (真空雰囲気) に移した。試料を様々な条件 (例えば、不活性雰囲気、湿気など) で貯蔵し、40℃で6ヶ月間 (すなわち、182日間) インキュベートした。試料を隔週で取り出し、TCPE含有量についてGC (HP 6890 GC及びChemStationベースソフトウェア) で分析した。内部標準としてヘキサクロロエタン (HCE) を選択し貯蔵中のTCPEの分解を試験した。

【0036】

実施例1：不活性雰囲気下での1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペンの貯蔵

実験の第1のセットを、連続窒素パージ (20標準立方フィート/時 (scfh)) 下で操作されるVacuum Atmospheres DLX-002-S-P不活性雰囲気ボックス中で、放出前にアルミナでスクラビングされるベントパージにより行った。ボックス内の酸素含有量をIllinois Instruments Model 911 oxygen meterでモニターした。ボックス内の環境は、実験期間中、0.2ppmv未満の酸素しか含まなかった。

【0037】

TCPE (未処理及び処理済み) のアリコート (30mL) を、ドライボックス内の40mLのFisher Scientific I-Chemバイアルに移した。試料は、そのまま、または表1に示す実験計画に従って改変して使用した。実験期間 (6ヶ月) のために、各試験は、試料数に対する適切な容積を可能にし、観察の再現性の一定の理解を得るために、二連で実施した (検査試料A及びB)。実験1の試験は、エージング中のステンレス鋼 (SS) またはPlasiteコーティングされた鋼クーポンの存在の観察を含んだ。さらに、少量の安定剤、チモール (THYMOL) (2-イソプロピル-5-メチルフェノール、Fisher Scientific) の存在のエージングへの影響についても研究した。 (TCPE中のチモールのストック溶液は、固形分45mgを全量100mLに希釈することによって調製した。10ppmw (1mL) 及び20ppmw (2mL) を用いた試験は、試験混合物の全容量30m中にアリコートを取り込んだ。)

【0038】

一度組み立てて蓋をしたら、試料バイアルをLabLine Orbit Shakerに取り付けたJ-Kem RBR-40加熱反応ブロックに入れた。J-Kem Model 150温度コントローラーを用いて反応ブロックを40℃に加熱し、ブロックを125rpmの速度で振とうした。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

【 表 1 】

表 1. N2中のTCPEエージング研究に対する実験計画				
ラン番号	温度(°C)	MoC/クーポン	TCPE	抑制剤
1	40	無し	未処理	無し
2	40	無し	未処理	チモール10ppmw
3	40	SS	未処理	無し
4	40	SS	未処理	チモール10ppmw
5	40	plasite	未処理	無し
6	40	plasite	未処理	チモール10ppmw
7	40	無し	未処理	チモール20ppmw
8	40	SS	未処理	チモール20ppmw
9	40	plasite	未処理	チモール20ppmw
10	40	無し	処理	無し
11	40	plasite	処理	無し
12	40	plasite	処理	チモール10ppmw
13	40	plasite	処理	チモール20ppmw

10

【 0 0 4 0 】

20

窒素下で調製し貯蔵した試料は、温度の影響、及びステンレス鋼表面の存在がTCPEの安定性に及ぼす影響を観察することができた。ステンレス鋼が分解を促進する可能性があるとして仮定して、Plasiteコーティングされた鋼クーポンも試験して、TCPEとの適合性及びこのコーティングが分解を排除するかどうかを調べた。ロータリーシェーカーでの試料の穏やかな振とうの間、Plasiteコーティングは、それらが存在するすべての試料のクーポンイオンから侵食された。この侵食は、関連試料（5、6、9、11、12、及び13）のいくつかの黒ずみ（murkiness）の発達につながった。各試料におけるTCPE及びHCEのレベルをそれぞれ表2及び表3に示す。

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

30

表 2. TCPEアッセイ													
時間 (日)	ラン 1	ラン 2	ラン 3	ラン 4	ラン 5	ラン 6	ラン 7	ラン 8	ラン 9	ラン 10	ラン 11	ラン 12	ラン 13
0	99.4	99.2	99.2	99.1	99.2	99.0	98.7	98.7	98.7	99.3	99.3	99.0	98.9
14	99.4	99.2	99.2	99.1	99.2	99.1	98.8	98.7	98.7	99.4	99.3	99.2	98.9
42	99.2	99.2	99.2	99.1	99.3	99.2	98.9	98.8	98.7	99.4	99.4	99.2	98.9
56	99.3	99.1	99.2	99.1	99.2	99.1	98.8	98.7	98.6	99.3	99.4	99.2	98.8
70	99.1	99.2	99.2	99.1	99.2	99.1	98.7	98.7	99.0	99.3	99.3	99.3	98.9
84	99.3	98.4	98.3	98.3	99.1	99.0	98.7	98.7	98.6	99.4	99.3	99.2	98.8
98	99.3	99.1	99.0	99.1	98.8	98.9	98.6	98.6	98.5	99.3	99.3	99.2	98.7
112	99.3	99.1	99.2	99.1	99.2	99.0	98.6	98.6	98.3	99.2	99.3	99.1	98.4
126	99.1	99.2	99.2	98.8	99.2	99.0	98.4	98.3	98.3	99.3	99.4	98.9	98.4
140	99.2	98.9	99.1	99.0	99.2	99.0	98.5	98.3	98.2	99.2	99.3	98.9	98.4
154	99.2	98.9	99.1		99.1	98.8	98.3	98.2	98.2	99.3	99.3	98.9	98.3
168	99.4	99.0	99.3	98.9	99.3	99.0	98.5	98.5	98.5	99.3	99.3	99.0	98.6
182	99.2	98.7	99.1	98.8	99.1	98.8	98.2	98.1	98.1	99.3	99.4	99.1	98.6

40

【 0 0 4 2 】

【表 3】

表 3. HCEアッセイ													
時間 (日)	ラン 1	ラン 2	ラン 3	ラン 4	ラン 5	ラン 6	ラン 7	ラン 8	ラン 9	ラン 10	ラン 11	ラン 12	ラン 13
0	0.274	0.273	0.273	0.274	0.275	0.275	0.286	0.273	0.276	0.280	0.276	0.281	0.283
14	0.273	0.275	0.274	0.281	0.273	0.271	0.272	0.277	0.273	0.283	0.278	0.277	0.278
42	0.276	0.278	0.276	0.274	0.274	0.274	0.273	0.273	0.277	0.281	0.281	0.278	0.280
56	0.273	0.277	0.276	0.277	0.276	0.276	0.273	0.275	0.275	0.283	0.280	0.285	0.281
70	0.277	0.276	0.288	0.278	0.278	0.277	0.275	0.277	0.292	0.281	0.288	0.289	0.281
84	0.282	0.280	0.457	0.270	0.279	0.276	0.276	0.275	0.275	0.280	0.281	0.282	0.276
98	0.282	0.280	0.277	0.275	0.278	0.278	0.275	0.292	0.277	0.284	0.286	0.281	0.281
112	0.283	0.277	0.279	0.276	0.278	0.280	0.291	0.278	0.281	0.281	0.284	0.281	0.277
126	0.278	0.283	0.281	0.275	0.288	0.277	0.275	0.277	0.274	0.285	0.280	0.280	0.279
140	0.283	0.289	0.279	0.280	0.282	0.279	0.282	0.277	0.275	0.285	0.282	0.280	0.277
154	0.281	0.283	0.283		0.278	0.276	0.275	0.281	0.275	0.283	0.283	0.282	0.281
168	0.280	0.344	0.282	0.283	0.281	0.284	0.283	0.279	0.280	0.287	0.293	0.291	0.283
182	0.281	0.278	0.285	0.279	0.281	0.277	0.276	0.286	0.278	0.281	0.290	0.283	0.281

10

【0043】

第1のセットのランは、より高い温度（40℃）がTCPEの貯蔵と取り扱い（攪拌）に及ぼす影響を示す。40℃の不活性雰囲気下で維持されたTCPEの試料は、24週間の期間にわたって分解の兆候を示さなかった。さらに、未処理のTCPE（クーポン無し、抑制剤無し、ラン1）と処理されたTCPE（クーポン無し、抑制剤無し、ラン10）との間には測定可能な差異はなかった。

20

【0044】

実施例2：湿り空気中の1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペンの貯蔵

第2のセットの実験は、大気に頻繁に曝される材料を用いてフームフード内で実施された。未処理のTCPEのアリコート（30mL）を、ドライボックス内の40mLのFisher Scientific I-Chemバイアルに移した。試料を、以下の表4に示すように、そのまま、または実験表に従って改変して使用した。実験の期間（6ヶ月）のために、各試験は、試料数に対する適切な容積を可能にし、観察の再現性の一定の理解を得るために、二連で実施した（試料A及びB）。バイアルをドライボックスから取り出し、空気に曝した。続いて、40℃で操作し、バイアルをFisher Isotemp 205水浴中のラックに、バイアルをバイアル内部の液面まで沈めて入れた。GC分析のためのサンプリングの間、材料を水浴上の湿った空気に曝露して、周囲の貯蔵条件への曝露をシミュレートした。空気や湿気からエージングTCPEを保護する試みはなされなかった。

30

【0045】

【表 4】

表 4. 大気中のTCPEエージング研究に対する実験計画				
ラン番号	温度(℃)	MoC/クーポン	TCPE	抑制剤
14	40	plasite	未処理	無し
15	40	plasite	未処理	チモール10ppmw
16	40	無し	未処理	無し
17	40	無し	未処理	チモール20ppmw
18	40	plasite	未処理	チモール20ppmw

40

【0046】

このランのセットは、TCPEの安定性に対する温度及び空気の影響の観察を可能にし

50

た。このセットでは、未処理のTCPEのみが研究され、コーティングされたクーポンの存在が確立された。しかしながら、この限定されたセットは、チモール安定剤が空気中での貯蔵に及ぼす影響も含む。結果を以下の表5及び6に示す。

【0047】

【表5】

表5. TCPEアッセイ					
時間(日)	ラン14	ラン15	ラン16	ラン17	ラン18
0	99.1	99.0	99.1	98.6	98.5
14	98.9	98.8	98.9	98.4	98.4
42	98.9	99.0	99.0	98.6	98.5
56	98.9	99.1	98.9	98.7	98.6
70	98.9	99.0	99.0	98.6	98.7
84	98.8	98.9	98.8	98.8	99.3
98	98.7	99.0	98.9	98.4	98.5
112	98.7	98.8	98.7	98.3	98.3
126	98.6	98.9	98.9	98.3	98.4
140	98.4	98.8	98.6	98.3	98.6
154	98.5	98.9	98.8	98.2	98.7
168	98.3	99.1	98.5	98.6	
182	98.5	99.2	98.9	98.8	98.8

10

20

【0048】

【表6】

表6. HCEアッセイ					
時間(日)	ラン14	ラン15	ラン16	ラン17	ラン18
0	0.278	0.276	0.275	0.273	0.271
14	0.274	0.273	0.273	0.273	0.273
42	0.275	0.277	0.274	0.279	0.270
56	0.276	0.276	0.280	0.273	0.282
70	0.279	0.277	0.274	0.282	0.275
84	0.279	0.274	0.273	0.276	0.281
98	0.282	0.275	0.277	0.276	0.274
112	0.275	0.278	0.276	0.274	0.272
126	0.277	0.276	0.284	0.274	0.274
140	0.276	0.276	0.278	0.272	0.279
154	0.279	0.276	0.280	0.274	0.276
168	0.281	0.290	0.286	0.280	0.284
182	0.280	0.275	0.287	0.280	0.274

30

40

【0049】

特に、ラン16は未処理のTCPEのみを含む試料であり、GCデータは実験の後期段階でわずかな変化を示す。TCPEの平均値は有意差を示さないが、標準偏差は標準結果と比較してより大きい。さらに重要なことは、ラン16とラン1のTCPE濃度の差プロットは、約12週後に傾向を示し始め（すべての値が負であり、大きさが増加する）、TCPEの損失が発生していることを示している。ただし、26週目までは、TCPE含量にわずかな損失（＜1%絶対）しかないことが注目される。この結果は、コーティングされたクーポンを含み、空気中で振とうされた試料であるラン14の観察によって補強される。差プロット（ラン14対ラン1）の同じ変化が約12週に現れ、差の増加傾向は26週に続く。また、26週でもTCPEの損失は約1%絶対に過ぎない。ラン15（コーテ

50

ィングされたクーポン、10 ppmwチモール）、18（コーティングされたクーポン、20 ppmwチモール）及び17（クーポン無し、20 ppmwチモール）の結果は有益である。TCPE濃度の損失は観察されず、標準に対する差プロットの傾向は観察されない。差プロットの推定の例を図1に示し、ここでは、一対の窒素／空気の試料についてのアッセイ結果の比較を示している。

【0050】

実施例3：炭素鋼の存在下での1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペンの貯蔵

40℃でのTCPEエージングが遅いことが観察で示された第14週に、第3のセットの実験が開始された。この最後のセットには、炭素鋼のクーポンの存在の影響を試験するための4つの条件が含まれていた。試料条件を表7に示す。

10

【0051】

【表7】

表7. 炭素鋼クーポンの存在におけるTCPEエージング研究に対する実験計画				
ラン番号	温度(℃)	MoC／クーポン	TCPE	抑制剤
19	40	N2下の炭素鋼	未処理	無し
20	40	N2下の炭素鋼	未処理	チモール10ppmw
21	40	空気下の炭素鋼	未処理	無し
22	40	空気下の炭素鋼	未処理	チモール10ppmw

【0052】

20

炭素鋼クーポンを用いた12週間の一連の実験は、これらの存在が不活性雰囲気下でのTCPEの安定性に影響しないことを示した。ラン1、3及び5の場合と同様に、TCPE及びHCEの濃度は実験の継続時間にわたって大きく変化しなかった。空気中で振とうさせた試料中の炭素鋼を用いた試験では、12週間の終わりまでにTCPEの変化は観察されなかった。各試料におけるTCPE及びHCEのレベルを、それぞれ表8及び9に示す。

【0053】

【表8】

表8. TCPEアッセイ						
時間 (日)	ラン19	ラン20	ラン21	ラン22	TCPE－ 未処理－ 1209	TCPE－ 未処理－ 0110
2	99.0	98.6	99.0	98.5	99.0	99.0
9	98.9	98.8	98.9	98.6		
16	99.0	98.6	98.9	98.6	99.1	99.1
30	99.2	98.8	98.9	98.9	99.2	99.2
44	99.1	98.9	98.8	98.8	99.2	99.1
58	99.1	98.7	98.9	99.1	99.1	99.1
72	99.1	98.8	98.9	99.0	99.1	99.2
86	99.2	99.1	98.7	99.3	99.2	99.3

30

40

【0054】

【表 9】

表9. HCEアッセイ						
時間 (日)	ラン19	ラン20	ラン21	ラン22	TCPE－ 未処理－ 1209	TCPE－ 未処理－ 0110
2	0.276	0.275	0.275	0.276	0.275	0.240
9	0.278	0.285	0.276	0.280		
16	0.278	0.279	0.278	0.277	0.283	0.240
30	0.279	0.279	0.280	0.277	0.282	0.244
44	0.279	0.282	0.278	0.279	0.278	0.245
58	0.277	0.275	0.279	0.275	0.279	0.238
72	0.278	0.277	0.279	0.275	0.276	0.241
86	0.280	0.277	0.281	0.279	0.280	0.238

10

【0055】

例4：エージング試料における発色

試料の色は、エージングの経過中にSherwin-Williams標準カラーホイール(CS1/09)と相関していた。このカラーセットは、色の発色及び色調及び強度の相対的变化を記録するためのガイドとして用いられた。窒素下で実施した貯蔵された試料(すなわち実施例1)では、処理されたまたは未処理のTCPEのいずれも、40℃で30週間の間に色が発色しなかった。さらに、処理されたものと未処理の両方のPlasitコーティングされたクーポンに曝露されたTCPEは、実験期間中無色のままであった。ステンレス鋼に曝露された未処理のTCPEは、明るい黄褐色の色合いの出現で8週目にいくらかの着色を生じた。10週目で、色はわずかしき増強されなかった。12週目までに、色は暗い黄褐色に変わり、24週目までさらにゆっくりと暗くなっていた。材料は26週目で冴えない褐色に変わり、30週目まで薄茶色になった。実施例3からの試料は同じ色の生成と変化のパターンに従ったことに留意されたい。炭素鋼に曝露された未処理のTCPEを有する窒素下でエージングした試料の最後のものの、ラン19では、40℃でのエージングの10週目に非常に薄いオフホワイト(茶色)色合いを発色した。

20

【0056】

空气中でエージングした未処理のTCPE試料(実施例2)もまた、ある程度の着色を示した。Plasitに曝露された材料の、ラン14については、淡黄色の着色が第24週目に現れ、続いて4週間にわたって黄緑色に、次に緑色黄色に遷移し、最終的に第30週目までに非常に淡い黄色に変化した。炭素鋼に暴露された材料の、ラン21は、10週目に非常に淡い黄緑色の色合いを示した。

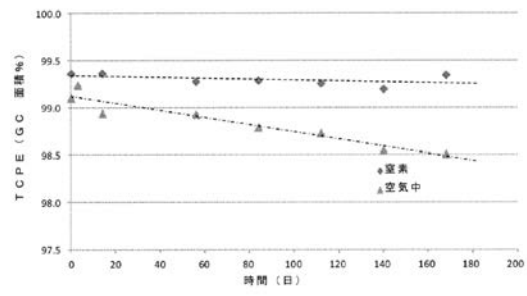
30

【0057】

チモール安定剤で改変され、窒素下または空气中で貯蔵された未処理のTCPEはすべて、安定剤の存在により着色を維持した。これらの色は、30週目の実験の過程で淡赤～黄色から暗い黄橙色までの範囲であり、クーポンへの曝露からは幾分独立しているようであった。もちろん、より高いチモール濃度20ppmw対10ppmw)は、より暗い色を溶液に与えた。興味深いことに、THYMOLを添加した場合、処理されたTCPE材料は着色を生じず、未処理のランで発生した色はTHYMOLとアルミナによって除去された不純物との相互作用の結果であることを示した(ラン12及びラン13)。

40

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2017/021631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C17/42
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)

C07C

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, CHEM ABS Data, 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	US 2012/190902 A1 (NYBERG JANICE M [US]) 26 July 2012 (2012-07-26) [0006], [0059]; claims 1, 11-15 -----	1-20
X	US 2014/215970 A1 (BEKTESEVIC SELMA [US] ET AL) 7 August 2014 (2014-08-07) [0026] -----	1-20
X	WO 2008/127940 A1 (OCCIDENTAL CHEM CO [US]; NYBERG JANICE M [US]) 23 October 2008 (2008-10-23) claims 1, 2, 11, -----	1-20
A	US 2014/275659 A1 (YANG TERRIS [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) claim 14 ----- -/-	1-20

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2017

Date of mailing of the international search report

26/05/2017

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

Hacking, Michiel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2017/021631

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/015317 A1 (HONEYWELL INT INC [US]; MERKEL DANIEL C [US]; TUNG HSUEH SUNG [US]) 29 January 2009 (2009-01-29) claim 9 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/021631

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012190902 A1	26-07-2012	NONE	
US 2014215970 A1	07-08-2014	CN 105026311 A EP 2951124 A1 JP 2016515069 A US 2014215970 A1 WO 2014120865 A1	04-11-2015 09-12-2015 26-05-2016 07-08-2014 07-08-2014
WO 2008127940 A1	23-10-2008	CN 101687735 A EP 2144861 A1 US 2011196178 A1 US 2014213831 A1 US 2015105594 A1 WO 2008127940 A1	31-03-2010 20-01-2010 11-08-2011 31-07-2014 16-04-2015 23-10-2008
US 2014275659 A1	18-09-2014	CN 105121395 A EP 2970063 A1 JP 2016516687 A US 2014275659 A1 WO 2014158785 A1	02-12-2015 20-01-2016 09-06-2016 18-09-2014 02-10-2014
WO 2009015317 A1	29-01-2009	CN 101874009 A EP 2170786 A1 JP 5498381 B2 JP 2010534680 A KR 20100039352 A US 2009030244 A1 US 2011004035 A1 US 2012136182 A1 US 2013197282 A1 US 2015105595 A1 US 2016194261 A1 WO 2009015317 A1	27-10-2010 07-04-2010 21-05-2014 11-11-2010 15-04-2010 29-01-2009 06-01-2011 31-05-2012 01-08-2013 16-04-2015 07-07-2016 29-01-2009

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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72)発明者 ティルトウィドジョジョ, マックス
アメリカ合衆国 48674 ミシガン州, ミッドランド, ダウ センター 2030, ブルー
キューブ アイピー エルエルシー内

(72)発明者 キャンベル, スーザン
アメリカ合衆国 48674 ミシガン州, ミッドランド, ダウ センター 2030, ブルー
キューブ アイピー エルエルシー内

(72)発明者 スタンフォード, グレグ
アメリカ合衆国 48674 ミシガン州, ミッドランド, ダウ センター 2030, ブルー
キューブ アイピー エルエルシー内

(72)発明者 クーパー, ジュニア., ウィリアム ジェイ.
アメリカ合衆国 48674 ミシガン州, ミッドランド, ダウ センター 2030, ブルー
キューブ アイピー エルエルシー内

(72)発明者 コルスアマー, ブライアン
アメリカ合衆国 48674 ミシガン州, ミッドランド, ダウ センター 2030, ブルー
キューブ アイピー エルエルシー内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AD40 BB61