

(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2010-536776

(P2010-536776A)

(43) 公表日 平成22年12月2日(2010.12.2)

(51) Int.Cl.

C07C 17/358 (2006.01)
B01J 27/125 (2006.01)
C07C 21/04 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07C 17/358
B01J 27/125
C07C 21/04
C07B 61/00

テーマコード(参考)

4G169
4H006
4H039
300

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2010-521163 (P2010-521163)
(86) (22) 出願日 平成20年8月14日 (2008.8.14)
(85) 翻訳文提出日 平成22年3月30日 (2010.3.30)
(86) 國際出願番号 PCT/US2008/073085
(87) 國際公開番号 WO2009/026080
(87) 國際公開日 平成21年2月26日 (2009.2.26)
(31) 優先権主張番号 60/956,185
(32) 優先日 平成19年8月16日 (2007.8.16)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100127926
弁理士 結田 純次
100140132
(74) 代理人 弁理士 竹林 則幸
(72) 発明者 マリオ・ジョウゼフ・ナッパ
アメリカ合衆国デラウェア州 19711.
ニューアーク、オークリッジコート3
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミニウム触媒を用いた1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンのE異性体とZ異性体間での触媒異性化

(57) 【要約】

1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含む出発材料を、クロロフッ化アルミニウム($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$)触媒と接触させると、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンのZ/E比が、前記出発材料における1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンのZ/E比に対して増加または減少する最終生成物が得られる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比を高める方法であって、1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンを含む出発物質を、クロロフッ化アルミニウム (A 1 C 1 _x F _{3 - x}) 触媒と接触させて、最終生成物を得ることを含み、最終生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が、上記出発物質における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比に対して高められる、方法。

【請求項 2】

生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が、少なくとも 10 である請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が、少なくとも 20 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が、少なくとも 40 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

出発物質中の 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンが、E - 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

方法が、液相で行なわれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

接触が、約 - 20 ~ 約 150 の温度で行なわれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

接触が、約 - 10 ~ 約 100 の温度で行なわれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

接触が、約 0 ~ 約 50 の温度で行なわれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

接触が、ほぼ室温で行なわれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比を低下させる方法であって、1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンを含む出発物質を、クロロフッ化アルミニウム (A 1 C 1 _x F _{3 - x}) 触媒と接触させて、最終生成物を得ることを含み、最終生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が、上記出発物質における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比に対して低下させる、方法。 30

【請求項 12】

出発物質中の 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンが、Z - 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

接触が、高温で行なわれる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

接触が、約 300 ~ 約 450 の温度で行なわれる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

触媒が、クロロフッ化アルミニウム (A 1 C 1 _x F _{3 - x}) である請求項 1 または 11 に記載の方法。

【請求項 16】

\times が約 0 . 0 1 ~ 約 2 . 9 9 である請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

20

30

40

50

【0001】**関連出願の相互参照**

本出願は、2007年8月16日出願の米国仮出願第60/956,185号の優先権の利益を主張する。

【背景技術】**【0002】****背景****1. 開示の分野**

本開示内容は、概して、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-1225ye)のE異性体とZ異性体間での触媒異性化方法に関する。

10

2. 関連技術の説明

オゾンを破壊するクロロフルオロカーボン(CFC)およびハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)を段階的に全廃するモントリオール議定書により、業界では、過去数十年にわたって、代替冷媒を見出す取り組みがなされてきた。大半の冷媒製造業者の解決策は、ハイドロフルオロカーボン(HFC)冷媒の製品化であった。新たなハイドロフルオロカーボン冷媒、現時点で最も広く使われているHFC-134aは、オゾン層破壊係数がゼロであるため、モントリオール議定書により現在規制されている段階的全廃に影響されない。溶剤、発泡剤、洗浄剤、エアロゾル推進剤、熱移動媒体、誘電体、消火剤および動力サイクル作動流体等の用途の他のハイドロフルオロカーボンの製造も、かなり関心がもたれている。

20

【0003】

モバイル空調市場で、温暖化係数の減じた新たな冷媒を開発することにも関心が集まっている。

【0004】

ゼロオゾン層破壊および低地球温暖化係数を有するHFC-1225yeは、潜在的な冷媒と認識されている。HFC-1225yeはまた、溶媒、洗浄剤、泡膨張剤、エアロゾル推進剤、伝熱媒体、誘電体、消化剤、滅菌剤および動力サイクル作動流体等の他の用途における使用も見出されている。HFC-1225yeを用いてポリマーを生成することができる。HFC-1225yeは、異なる温度で沸騰する2つの立体配置異性体EまたはZの1つとして存在する。用途に応じて、HFC-1225yeは、好ましくは、Z-異性体またはE-異性体またはこれらの混合物として用いられる。Z-HFC-1225yeは、E-HFC-1225yeより熱力学的により安定であることが知られている。

30

【0005】

E-HFC-1225yeからZ-HFC-1225yeへの異性化を触媒する液相S_bF₅は、非特許文献1に記載されている。この記事には、E-HFC-1225yeとZ-HFC-1225ye間の異性化が平衡反応であることが示されている。

【0006】

E-HFC-1225yeとZ-HFC-1225ye間の異性化の新たな触媒異性化方法が必要とされている。

40

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0007】**

【非特許文献1】Burtonら、Journal of Fluorine Chemistry, 44, 167-174(1989年)

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0008】**

出願人は、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパンのZ/E比を、クロロフッ化アルミニウム(AlCl_xF_{3-x})触媒の存在下、HFC-1225yeの温度を下げ

50

ることにより増加できること、またはZ/E比を、クロロフッ化アルミニウム触媒の存在下、HFC-1225yeの温度を上げることにより減少できることを見出した。

【0009】

従って、本発明によれば、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を増加する方法が提供される。本方法は、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンを含む出発材料を、クロロフッ化アルミニウム(A1C1_xF_{3-x})触媒と接触させて、最終生成物を得ることを含み、最終生成物における1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比が、前記出発材料の1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比に対して増加する。

【0010】

1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を減少する方法も提供される。本方法は、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンを含む出発材料を、クロロフッ化アルミニウム(A1C1_xF_{3-x})触媒と接触させて、最終生成物を得ることを含み、最終生成物における1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比が、前記出発材料における1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比に対して減少する。

【0011】

いずれの方法においても、異性体の比は、出発材料が平衡となる温度によって異なる。このように、クロロフッ化アルミニウム触媒の存在下、この温度を変えることにより、出願人は、Z/E比を増加あるいは減少できることを見出した。

10

20

【0012】

以上の概要および以下の詳細な説明は、あくまで例示および説明のためのものであり、添付の特許請求の範囲に定義される本発明を限定しない。

【発明を実施するための形態】

【0013】

後述する実施形態の詳細を述べる前に、いくつかの用語を定義または明瞭にする。

【0014】

HFC-1225yeとも呼ばれる1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン(CF₃C₂F = CHF)は、2つの立体配置異性体EまたはZの1つとして存在する。本明細書で用いるHFC-1225ye(異性体の指定のない)とは、E-1225ye(CAS登録番号5595-10-8)かZ-1225ye(CAS登録番号5528-43-8)のいずれか、およびかかる異性体の組み合わせまたは混合物を指す。HFC-1225yeは、米国特許第5,396,000号明細書、米国特許第5,679,875号明細書、米国特許第6,031,141号明細書および米国特許第6,369,284号明細書に記載されているような当該技術分野において公知の方法により作製される。

30

【0015】

「異性化プロセス」という用語は、HFC-1225yeのZ/E比を、増加か減少により変える任意の方法を意味するものとする。

【0016】

「Z/E比」という用語は、オレフィンのZ異性体対E異性体のモル比を意味するものとする。例えば、「HFC-1225yeのZ/E比」という用語は、Z-1225ye対E-1225yeのモル比を意味するものとする。

40

【0017】

「高温」という用語は、室温より高い温度を意味するものとする。

【0018】

本明細書で用いる「含む」、「含んでいる」、「有する」、「有している」、「持つ」、「持っている」という用語またはこれらのその他の変形は、非排他的な包含をカバーするものである。例えば、要素のリストを含むプロセス、方法、物品または装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明らかにリストされていない、またはかかるプロセス、方法、物品または装置に固有のその他の要素を含む。さらに、相反する記載が特にない

50

限り、「または」とは、包含的なまたはであり、排他的なまたはではない。例えば、条件AまたはBとは、以下のいずれか1つを満たすものである。Aが真（または存在する）かつBは偽（または存在しない）、Aは偽（または存在しない）かつBは真（または存在する）、およびAとBの両方が真（または存在する）である。

【0019】

同様に、単数形は、本明細書に記載した要素および成分を説明するのに用いられる。これは、単に、便宜上であり、本発明の範囲の一般的な意味を与えるためである。この説明は、1つまたは少なくとも1つを含むと考えるものとし、複数でないことを意味することが明らかでない限り、単数には複数も含まれる。

【0020】

特に他に定義されていない限り、本明細書で用いる全ての技術および科学用語は、本発明の属する当業者により一般的に理解されるのと同じ意味を持つ。本明細書に記載したものと同様または等価の方法および材料を、本発明の実施形態の実施または試験に用いることができるが、好適な方法および材料について後述する。文献、特許出願、特許およびその他の本明細書に記載のその他の参考文献は、特に断りのない限り、その全内容が参照により援用される。矛盾がある場合には、定義を含めた本明細書が優先される。さらに、材料、方法および例は、あくまで例示のためのものであり、限定しようとするものではない。

【0021】

本開示内容は、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を増加するための方法を提供する。本方法は、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンを含む出発材料を、クロロフッ化アルミニウム(A1C1_xF_{3-x})触媒と接触させて、最終生成物を得ることを含み、最終生成物における1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比が、前記出発材料における1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比に対して増加する。

【0022】

1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を増加する方法において、出発材料は、E-HFC-1225yeか、E-HFC-1225yeとZ-HFC-1225yeの混合物のいずれかである。出発材料中のHFC-1225yeは、生成物中のHFC-1225yeよりも小さいZ/E比を有する。

【0023】

1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を増加する方法の一実施形態において、接触は、約-20 ~ 約150 の温度で実施される。他の実施形態において、接触は、約-10 ~ 約100 の温度で実施される。他の実施形態において、接触は、約0 ~ 約50 の温度で実施される。他の実施形態において、接触は、ほぼ周囲、すなわち、室温で実施される。

【0024】

1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を増加する方法の一実施形態において、方法は液相で実施される。

【0025】

本開示内容はまた、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を減少する方法も提供する。この方法は、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンを含む出発材料を、クロロフッ化アルミニウム(A1C1_xF_{3-x})触媒と接触させて、最終生成物を得ることを含み、最終生成物の1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比が、前記出発材料における1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比に対して減少する。

【0026】

1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンのZ/E比を減少するこの方法において、出発材料中のHFC-1225yeは、Z-HFC-1225yeか、E-HFC-1225yeとZ-HFC-1225yeの混合物のいずれかである。出発材料中のHFC

10

20

30

40

50

- 1 2 2 5 y e は、生成物中の H F C - 1 2 2 5 y e よりも大きい Z / E 比を有する。

【 0 0 2 7 】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比を減少するこの方法において、接触は、高温で実施する。他の実施形態において、接触は、約 3 0 0 ~ 約 4 5 0 の温度で実施する。

【 0 0 2 8 】

異性化プロセスの一実施形態において、1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比は増加あるいは減少し、触媒は、クロロフッ化アルミニウム (A l C l _x F _{3-x}) (以降、 A C F とする) であり、 x は約 0 . 0 1 ~ 約 2 . 9 9 の範囲である。 A C F 触媒は、米国特許第 5 , 1 5 7 , 1 7 1 号明細書または米国特許第 5 , 1 6 2 , 5 9 4 号明細書または P C T 公開特許出願 W O 第 9 4 / 0 3 4 1 7 号パンフレットに記載されたとおりにして、 A l C l ₃ を、フルオロトリクロロメタン (C F C - 1 1) または 1 , 1 , 2 - トリクロロ - 1 , 2 , 2 - トリフルオロエタン (C F C - 1 1 3) 等のフッ化炭素で処理することにより作製される。
10

【 0 0 2 9 】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が、増加あるいは減少するいずれかの方法において、前記生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比は、少なくとも 1 0 である。他の実施形態において、前記生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比は、少なくとも 2 0 である。他の実施形態において、前記生成物における 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比は、少なくとも 4 0 である。
20

【 0 0 3 0 】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が増加または減少するいずれかの方法において、1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの触媒との接触時間は重要ではない。滞留時間は、生成物と触媒の反応が生じないよう十分短くしなければならない。1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペン生成物は、部分フッ化塩化アルミニウム (少なくともある程度残っている塩素がある) と反応すると、触媒を完全にフッ素化し、 H C F C - 1 2 2 4 (C ₃ H F ₄ C l) 等の塩素化不純物を生成する。

【 0 0 3 1 】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が増加または減少するいずれかの方法において、異性化プロセスに用いる圧力は、大気圧より低いか、大気圧か、または大気圧より高くすることができる。本発明の一実施形態において、異性化圧力はほぼ大気圧である。本発明の他の実施形態において、異性化圧力は自己生成のものである。
30

【 0 0 3 2 】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が増加または減少するいずれかの方法の特定の実施形態において、接触は、任意の好適な気相反応容器でなされる。特定の一実施形態において、反応容器は、ガス状 H F C - 1 2 2 5 y e が流れる触媒で充填された管であってもよい。

【 0 0 3 3 】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が増加または減少するいずれかの方法の特定の実施形態において、異性化プロセスのための反応容器、それに付随する供給ライン、流出ラインおよび本発明の実施形態の方法を適用するのに用いられる付随するユニットは、耐食性材料で構築されていなければならない。構築に典型的な材料としては、ステンレス鋼、特に、オーステナイト系のもの、周知の高ニッケル合金、例えば、 M o n e l (商標) という商標で市販されているニッケル - 銅合金、 H a s t e l l o y (商標) という商標で市販されているニッケル系合金および I n c o n e l (商標) という商標で市販されているニッケル - クロム合金が挙げられる。
40

【 0 0 3 4 】

1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロペンの Z / E 比が増加または減少するいずれかの方法において、異性体の比率は、出発材料が平衡となる温度によって異なる。例えば

、E-異性体が必要で、出発材料がZ-異性体の場合、出発材料を約350で平衡にすると、約10%のE-異性体が生成される。出発材料が10%のE-異性体および90%のZ-異性体の実施形態においては(2つの異性体が、約350で作製される場合)、Z-異性体は、25でそれらを相互変換することにより、99%まで増加させることができる。従って、平衡組成は、いずれかの側に進む。

【実施例】

【0035】

本明細書に記載した概念を、以下の実施例によりさらに説明する。これらは、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を限定しない。

【0036】

実施例1

E-1225yeのZ-1225yeへの異性化

ドライボックス中のクロロフッ化アルミニウム($\text{AlCl}_3 \cdot x$ 、1.0g m)を、攪拌子、圧力ゲージ、熱電対および試料管を備えたFisher Porter圧力容器に加え、液位のすぐ上で止めた。E/Z-1225ye(26%Z)(5.0g m, 0.038モル)の混合物を、真空移動により容器へ移した。混合物を16まで8分間温めて、液体層の上から抽出したガスのGCMSによれば、98.8%のZ-1225yeおよび1.2%のE-1225yeを示した。混合物を周囲温度で、約23時間保持し、その時点で観察したところ、ある量のHClC-1224(C_3HClF_4)が、HFC-1225yeによる触媒のフッ素化から生成された。

10

20

【0037】

実施例2

E-1225yeのZ-1225yeへの異性化

液体を、実施例1で用いたのと同じ触媒で気化して、E/Z-1225ye(26%Z)の混合物を、真空移動により容器へ移した。混合物を0まで温め、液体層の上から抽出したガスのGCMSによれば、E-1225yeからZ-1225yeへ完全に変換されていた。72分後の試料は、1.0%のE-1225yeおよび98.9%のZ-1225yeの平衡濃度を示した。

30

【0038】

実施例3

E-1225yeのZ-1225yeへの異性化

ドライボックス中のクロロフッ化アルミニウム($\text{AlCl}_3 \cdot x$ 、0.1g m)を、攪拌子、圧力ゲージ、熱電対および試料管を備えたFisher Porter圧力容器に加え、液位のすぐ上で止めた。E/Z-1225ye(26%Z)(5.0g m, 0.038モル)の混合物を、真空移動により容器へ移した。混合物を-1まで温めたら、試料をすぐに取り出し、GCMSにより分析したところ、99.1%のZ-1225yeおよび0.9%のE-1225yeを示した。

40

【0039】

概要または実施例において上述した動作の全てが必要なわけではなく、特定の動作の一部は必要ない場合もあり、記載したものに加えて、1つ以上のさらなる動作を実施する場合もあることに留意されたい。さらに、動作をリストした順番は、必ずしも、実施する順番とは限らない。

【0040】

前述の明細書において、概念を、具体的な実施形態を参照して説明してきた。しかしながら、当業者であれば、特許請求の範囲に規定された本発明の範囲から逸脱することなく、様々な修正および変更を行えることが分かる。従って、明細書および図面は、限定する意味でなく、例示とみなすべきであり、かかる修正は全て、本発明の範囲内に含まれるものとする。

【0041】

利点、その他の長所および問題解決策を、具体的な実施形態に関して上述してきた。し

50

かしながら、利点、長所または解決策が生じるか、またはより顕著となる利点、長所、問題解決策は、特許請求の範囲の重大な、必要な、または必須の構成とは解釈されないものとする。

【0042】

明瞭にするために別個の実施形態の文脈で本明細書に記載された特定の特徴は、単一の実施形態において、組み合わせて提供されてもよいものと考えられる。反対に、簡潔にするために、単一の実施形態の文脈で記載された様々な特徴は、別個に、または任意の下位の組み合わせで提供されてもよい。さらに、範囲で記載した値には、その範囲内のそれぞれの全ての値が含まれる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2008/073085
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C17/358 C07C21/18		
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 practical, 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.
A	BURTON D J ET AL: "PREPARATION OF E-1,2,3,3,3-PENTAFLUOROPROPENE, Z-1,2,3,3,3-PENTAFLUOROPROPENE AND E-1-IODOPENTAFLUOROPROPENE" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 44, no. 1, 1 July 1989 (1989-07-01), pages 167-174, XP000008378 ISSN: 0022-1139 cited in the application page 169	1-16
P, Y	EP 1 918 269 A (HONEYWELL INT INC [US]) 7 May 2008 (2008-05-07) ex 2	1-16 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 18 December 2008	Date of mailing of the international search report 19/01/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bueno Torres, Pilar	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2008/073085

C(Continuation) . . DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	WO 2008/008351 A (DU PONT [US]; NAPPA MARIO JOSEPH [US]; TOTON DONALD J [US]; RAO VELLIY) 17 January 2008 (2008-01-17) the whole document	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2006)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/073085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1918269	A 07-05-2008	CA 2608611 A1		27-04-2008
		CN 101177378 A		14-05-2008
		DE 07119344 T1		18-12-2008
		JP 2008110979 A		15-05-2008
		KR 20080038073 A		02-05-2008
		US 2008103342 A1		01-05-2008
WO 2008008351	A 17-01-2008	NONE		

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,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),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,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA06 BA42A BC16A BC16B BD12A BD12B BD15A BD15B BE33A
BE33B BE34A BE34B BE45A BE45B BE46A BE46B CB41 DA01 DA02
FC02 FC07
4H006 AA02 AC14 BA09 BA37 BC10 BC14 EA03
4H039 CA99 CJ10