

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5154656号
(P5154656)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl.	F 1
B 0 1 J 27/132 (2006. 01)	B 0 1 J 27/132 Z
C 0 7 C 17/20 (2006. 01)	C 0 7 C 17/20
C 0 7 C 19/10 (2006. 01)	C 0 7 C 19/10
C 0 7 B 61/00 (2006. 01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 16 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-532656 (P2010-532656)	(73) 特許権者	510127697
(86) (22) 出願日	平成20年11月10日 (2008. 11. 10)		メキシケム、アマンコ、ホールディング、
(65) 公表番号	特表2011-502760 (P2011-502760A)		ソシエタッド、アノニマ、デ、カピタル、
(43) 公表日	平成23年1月27日 (2011. 1. 27)		バリアブレ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2008/003775		MEXICHEM AMANCO HOL
(87) 国際公開番号	W02009/060221		DING S. A. DE C. V.
(87) 国際公開日	平成21年5月14日 (2009. 5. 14)		メキシコ国セ. ペ. 54060、エスタド
審査請求日	平成22年6月15日 (2010. 6. 15)		、デ、メヒコ、トラルネパントラ、ビペロ
(31) 優先権主張番号	0721991.8		ス、デル、リオ、フラクシオナミエント、
(32) 優先日	平成19年11月9日 (2007. 11. 9)		リオ、サン、ハビエル、ナンバー10
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2クロロ1, 1, 1, 2, 3, 3, 3ヘプタフルオロプロパンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2,2ジクロロヘキサフルオロプロパン (HFC-216aa) を2クロロ1,1,1,2,3,3,3ヘプタフルオロプロパン (HFC-217ba) に触媒作用により転化する方法であって、2,2ジクロロヘキサフルオロプロパンを、金属酸化物、ハロゲン化金属酸化物または金属オキシハライドを含んでなるクロム含有触媒に曝す工程を含み、前記クロム含有触媒が亜鉛または亜鉛化合物0.01～5.0重量%を含んでなる、方法。

【請求項 2】

前記方法が、HFの存在下で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記方法が、気相中で行われる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

クロム含有触媒が、クロムをクロミア、ハロゲン化クロミアまたはクロムオキシフルオライドの形態で含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記クロム含有触媒が担体を含んでなる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒中の前記亜鉛レベルが、前記触媒の少なくとも0.1重量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

10

20

前記触媒中の前記亜鉛レベルが、前記触媒の少なくとも0.5重量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

前記触媒が非晶質である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記触媒が部分的に結晶性である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記触媒の表面積が $70 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

前記触媒が、前記反応の前に予備フッ素化される、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記反応が温度 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ で行われる、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記反応が温度 $400 \sim 460^\circ\text{C}$ で行われる、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

前記反応が圧力 $0.1 \sim 30 \text{ barg}$ で行われる、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

前記反応が1秒間～60分間行われる、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

前記反応が連続的に行われる、請求項1～15のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2,2ジクロロヘキサフルオロプロパン(HFC-216aa)から2クロロ1,1,1,2,3,3,3ヘptaフルオロプロパン(HFC-217ba)を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

HFC-216aaは、公知のハロアルカンである。この物質は、ヘキサフルオロプロパンの公知の前駆物質として工業的に特に好適な場合があり、公知の反応、例えば高温で、水素の存在下での、触媒作用による水素化脱ハロゲン化、により、ヘキサフルオロプロパンに容易に転化される。ヘキサフルオロプロパンは、それ自体、有用な化合物であり、フルオロエチレン重合体の製造における共重合体として、及びHFC-227eaへ、及びヘキサフルオロプロピレンオキシドへ、及びそこからヘキサフルオロアセトン及びセボフルランへの前駆物質として、等の様々な用途がある。さらに、この物質は、公知の方法により、1,2,3,3,3ペンタフルオロプロパン(HFC-1225ye)に容易に転化することができ、この物質は、それ自体、特に自動車用空調に使用する冷媒ブレンドに使用できる。

【0003】

US-A-5057634(DuPont de Nemours)から、高温で、様々なクロミア触媒を包含する数多くの触媒により、HFC-216aaを触媒作用によりHFC-217baに転化できることが公知である。

【0004】

さらに、US-A-5043491(DuPont de Nemours)は、プロパンからヘキサフルオロプロピレンの多段階合成が記載されており、プロパン及び／またはプロピレンの塩素フッ素化用、及び得られたハロプロパンの水素化脱ハロゲン化用のクロミア触媒を包含する多くの好適な触媒を記載している。

【0005】

明らかに以前に公開されている文献を列挙または考察することは、現状技術水準の一部であるか、または一般的な常識であるので、本願では必要ない。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【0006】

我々は、特にプロセスの選択性及びそのプロセスを低い操作温度で操作でき、それによって、コスト節約できる能力に関して、特に満足できる結果をもたらす特別な触媒を使用し、HFC-216aaをHFC-217baに触媒作用により転化できる方法を発見した。

【0007】

従って、本発明の第一の態様により、2,2ジクロロヘキサフルオロプロパン(HFC-216aa)を2クロロ1,1,1,2,3,3,3ヘptaフルオロプロパン(HFC-217ba)に触媒作用により転化する方法であって、2,2ジクロロヘキサフルオロプロパンを、金属酸化物、ハロゲン化金属酸化物または金属オキシハライドを含んでなるクロム含有触媒に曝す工程を含み、該クロム含有触媒が亜鉛または亜鉛化合物0.01~5.0重量%を含んでなる、方法を提供する。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本方法は、HFの存在下で都合良く行われる。本方法は、好ましくは気相で行う。

【0009】

本発明の方法で使用する触媒は、ここにその内容を参考として含めるEP-A-666105(Imperial Chemical Industries plc)に一般的に記載されている。

【0010】

本発明で重要な点は、クロム含有触媒中の亜鉛または亜鉛含有化合物の量を注意深く調整することである。クロム含有触媒中に使用する亜鉛のレベルは、HFC-216aaからHFC-217baへの転化における活性助触媒として作用するようなレベルであるのが好都合である。

20

【0011】

好ましくは、クロム含有触媒は、クロムをクロミア、ハロゲン化クロミアまたはクロムオキシフルオライドの形態で含む。あるいは、クロム含有触媒は、クロム自体を含むこともできる。しかし、典型的には、触媒を使用するフッ素化工程で触媒を操作する際に、または以下に記載するような触媒の予備フッ素化処理の際に、クロムは、初期の触媒中にどのような形態にあっても、クロミア、ハロゲン化クロミアまたはクロムオキシフルオライドに転化される。

【0012】

さらに、クロム含有触媒は、クロミア、ハロゲン化クロミアまたはクロムオキシフルオライド以外の金属酸化物、ハロゲン化金属酸化物または金属オキシフルオライドも含んでなることができ、これらの物質は、クロミア、ハロゲン化クロミアまたはクロムオキシフルオライドに加えて、またはそれらの代わりに存在することができる。金属酸化物は、例えばアルミナ、マグネシアまたはジルコニア、特にマグネシア及びアルミナでよく、これらの物質は、触媒の操作中に少なくとも部分的に、フッ化アルミニウム及びフッ化マグネシウムにそれぞれ転化される。従って、クロム含有触媒は、金属フッ化物、例えばフッ化アルミニウム及びフッ化マグネシウム、も含んでなることができる。

30

【0013】

よって、クロム含有触媒は、ある量の亜鉛または亜鉛化合物を、担体、例えば混合金属酸化物担体、例えばクロミア/マグネシア、の中及び／または上に、あるいは亜鉛化合物を、クロムも含んでなる金属酸化物担体の中及び／または上に、例えばクロム含有アルミナまたはマグネシア上の亜鉛、も含んでなることができる。後者の場合、クロムは、触媒を使用するプロセスを操作する際に、クロミア、ハロゲン化クロミアまたはクロムオキシフルオライドに転化することができる。さらに、クロム含有触媒は、ある量の亜鉛を混合金属酸化物/フッ化物担体、例えばアルミナ/フッ化クロムまたはクロミア/フッ化マグネシウム、の中及び／または上に、あるいはある量の亜鉛を金属フッ化物、例えばフッ化クロム、フッ化マグネシウムまたはフッ化アルミニウム、もしくは混合金属フッ化物担体、例えばフッ化クロム/フッ化アルミニウムまたはフッ化クロム/フッ化マグネシウム、の上に含んでなることができるが、但し、これらの全ての場合で、触媒はクロムを一つ、または別の形態で含んでなる。

40

50

【0014】

その上、クロム含有触媒は、活性炭担体を含んでなることもできる。

【0015】

亜鉛を過剰に導入すると、好ましくない結果が生じるので、触媒中に存在する亜鉛の量は重要である。しかし、非常に低いレベルの亜鉛を使用することは、亜鉛を全く含まない場合よりも有益であることが示されている。触媒の亜鉛含有量は、好ましくは触媒の重量の0.01%~5.0%である。特定の好ましい実施態様では、亜鉛は触媒重量の少なくとも0.5%のレベルで存在する。本明細書に記載する亜鉛の量は、元素状亜鉛として、または亜鉛の化合物として存在しても、亜鉛の量を意味するのであり、亜鉛が亜鉛の化合物として使用される場合、この量は、亜鉛化合物の量ではなく、亜鉛の量だけを指すものとする。

10

【0016】

亜鉛は、使用する触媒調製技術に応じて少なくともある程度、化合物、例えばハロゲン化物、オキシハライド、酸化物または水酸化物、の形態で触媒の中及び／または上に導入することができる。触媒調製がクロミア、ハロゲン化クロミアまたはクロムオキシハライドの含浸による場合、その化合物は、好ましくは水溶性の塩、例えばハロゲン化物、硝酸塩または炭酸塩、であり、水溶液またはスラリーの形態で使用する。あるいは、助触媒及びクロムの水酸化物を共沈させ、次いで酸化物に転化し、触媒、例えば混合酸化物または亜鉛及びクロムを含んでなる触媒、を製造することができる。不溶性亜鉛化合物を塩基性触媒と共に混合及び粉碎することにより、別の触媒調製方法が得られる。クロムオキシハライドを基剤とする触媒の製造方法は、助触媒の化合物を水和ハロゲン化クロムに加え、その混合物をか焼することを含んでなる。

20

【0017】

別の触媒調製方法としては、クロム(VI)化合物、例えばクロム酸塩、二クロム酸塩、特に二クロム酸アンモニウム、を、亜鉛金属によりクロム(III)に還元し、続いて、共沈、洗浄及びか焼すること、あるいは固体の、クロム(VI)化合物及び酸化し得る亜鉛化合物、例えば酢酸亜鉛またはシュウ酸亜鉛、を混合し、その混合物を高温に加熱し、クロム(VI)化合物をクロム(III)酸化物に、亜鉛塩を酸化亜鉛に還元することが挙げられる。

【0018】

上記方法のいずれか、または他の方法を使用し、本発明のクロム含有亜鉛促進(promoted)触媒を製造することができる。

30

【0019】

触媒中に導入される亜鉛の量は、触媒製造方法によって異なる。実用的な触媒は、クロム含有触媒、例えばクロムの酸化物、オキシハライド、またはハロゲン化物格子、中に位置する亜鉛陽イオンを含む表面を有し、そのような表面亜鉛の量が、触媒の活性を決定すると考えられている。従って、必要な亜鉛の量は、含浸により製造される触媒では、他の方法により製造され、表面ではない場所に助触媒を含む触媒よりも、低くてよい。

【0020】

本発明で使用する亜鉛/クロミア触媒は、非晶質でよい。つまり、触媒は、例えばX線回折分析により分析した時に、実質的に結晶性の特徴を示さない。

【0021】

40

あるいは、触媒は部分的に結晶性でもよい。これは、触媒の0.1~50重量%が、クロムの一種以上の結晶性化合物及び／または亜鉛の一種以上の結晶性化合物の形態にあることを意味する。部分的に結晶性の触媒を使用する場合、その触媒は、触媒の0.2~25重量%、より好ましくは0.3~10重量%、さらに好ましくは0.4~5重量%を、クロムの一種以上の結晶性化合物及び／または亜鉛の一種以上の結晶性化合物の形態で含む。

【0022】

脱ハロゲン化水素反応に使用する際、結晶化度は変化することがある。従って、本発明の触媒が、脱ハロゲン化水素反応に使用する前には上記の結晶化度を有し、脱ハロゲン化水素反応に使用する最中に、または使用の後に、これらの範囲外の結晶化度を有することがあり得る。

50

【0023】

本発明の触媒における結晶性材料の百分率は、この分野で公知のいずれかの好適な方法により測定することができる。好適な方法としては、X線回折(XRD)分析技術がある。X線回折を使用する場合、結晶性材料の量、例えば結晶性酸化クロムの量、は、触媒中に存在する既知量のグラファイト(例えば触媒ペレット製造に使用するグラファイト)を基準にして、あるいは、より好ましくは、試料材料のXRDパターンの強度を、好適な国際的に認められている標準から調製された基準材料、例えばNIST(National Institute of Standards and Technology) 基準材料、と比較することにより、決定することができる。

【0024】

本発明の触媒は、典型的には表面積が、フッ素含有化学種、例えばフッ化水素またはフッ素化炭化水素、で前処理する前に、少なくとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $70 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この前処理の際に、触媒中の酸素原子の少なくとも一部がフッ素原子により置換される。

10

【0025】

フッ素化触媒は、通常、フッ素化反応の触媒作用に使用する前に、フッ化水素、及び所望により不活性希釈剤による予備フッ素化処理にかける。典型的な前処理は、触媒を、フッ化水素、好ましくはフッ化水素と窒素の混合物または純粋フッ化水素、と接触させて、 $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ で加熱することを含んでなる。従って、実用触媒は、少なくとも一部、フッ素化されたクロム含有触媒、例えばフッ素化クロミアまたはクロムオキシフルオライド、の中及び／または上にフッ化亜鉛を含んでなることができる。

20

【0026】

触媒は、固定床または流動床で使用するのに好適なサイズのペレットまたは顆粒の形態でよい。触媒は、空気中、温度約 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で加熱することにより、定期的に再生または再活性化させるとよい。空気を、不活性ガス、例えば窒素、との混合物として、または触媒処理工程から高温で出るフッ化水素との混合物として使用する、及び再活性化された触媒を使用するフッ素化工程に直接使用することができる。

【0027】

所望により、触媒は、亜鉛以外の一種以上の金属、例えばニッケルまたはコバルト、を含むことができるか、または他の2価金属を含むことができるが、一般的には、触媒は他の金属、例えばニッケル、コバルトまたは他の2価金属、を含まないのが好ましい。

30

【0028】

使用するフッ素化条件は、クロム含有触媒を使用する時に使用できることが分かっている条件、例えば大気圧または超大気圧のフッ化水素、及び実行する特定のフッ素化反応に応じて温度 $180^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、でよい。

【0029】

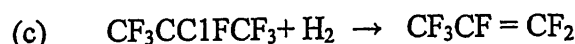
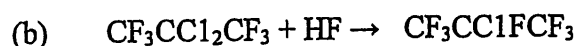
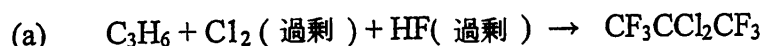
本明細書に記載する触媒を本発明の方法で使用するにより、異なった触媒による温度と比較して、本方法を比較的低い温度で実行することができるか、または同じ処理温度を使用する場合には、上記の触媒を使用して、必要な接触時間がより短くて済む。

【0030】

本発明の方法は、多段階製法の一部でよく、例えば以下に記載するより一般的な方法の第二段階でよい。

40

【化1】



【0031】

得られる $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ には可能な多くの用途があるが、好ましい実施態様では、水素化して $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ を形成し、続いて脱フッ化水素し、1,2,3,3,3ペンタフ

50

ルオロプロペン(HFC-1225ye)を得ることができる。

【0032】

本発明の好ましい方法では、通常、少なくとも化学量論的量のフッ化水素を使用する。典型的な(topical)量は、HFC-216aa1モルあたりフッ化水素1～10モルであり、1～6モルが好都合である。従って、反応生成物は、通常、HFC-217ba及び副生成物に加えて、未反応フッ化水素を含む。

【0033】

本方法は、温度350℃～500℃、好ましくは400℃～460℃で行うのが好都合である。

【0034】

好ましくは、本方法は、圧力0.1～30 bargで行い、10～20 bargが好都合である。

10

【0035】

好ましくは、本方法は、反応時間1秒間～60分間、好ましくは1秒間～10分間、好ましくは10秒間～5分間で行う。

【0036】

本発明の仕上げに行う反応及び全ての分離工程を、従来の装置及び技術を使用して行うことができる。

【0037】

本発明の方法は連続的に操作するのが好ましい。しかし、実際には、定期的な触媒再生または再活性化を必要とする触媒失活により、本方法の連続的な操作が中断されることがある。

20

【0038】

本方法の操作中に、触媒に空気を供給することにより、触媒失活に対処することができ、触媒再生または再活性化するためのプロセス中断の頻度を下げることができる。

【0039】

HFC-217baの製造で本発明の方法を使用することにより、操作温度で20℃以上の有益性及び選択性の改良が得られることが分かった。さらに、有利なことに、製造されるほとんどの副生成物を循環使用することができ、それによって、選択性(有益であるが)が重大ではなくなることが分かった。

【実施例】

【0040】

30

例1

様々な処方各種触媒試料を試験した。装填(2～6 g)後、触媒を乾燥させ(250℃で1時間)、予備フッ素化した(N_2 : HFを6にして250℃で1時間、温度を380℃に上げ、窒素希釈剤を停止し、一晩放置した)。市販の予備フッ素化された触媒試料も試験した。この場合、触媒を、使用の前に、予備フッ素化プロセスの乾燥工程だけにかけた。予備フッ素化に続いて、反応器を冷却し、原料流(HFおよびHFC-216aa)を確立し、設定した。両原料を、窒素で液体を散布することにより、供給した。安定してから、原料を反応器に向け、温度走査実験を行った。排出ガス試料を各温度で採取し、GC及びGC-MSにより分析した。

【0041】

結果を表1に示す。

40

【0042】

【表 1】

表1

触媒		H F 原料 (ml/min)	216aa 流 (ml/min)	温度 (℃)	接触時間 (s)	転化率 (%)	選択性 (%)
種類	装填量 (g)						
5.2% Zn	2	6.4	1.5	360	6.0	1.4	59.0
		6.4	1.5	380	5.8	2.1	81.9
		6.4	1.5	400	5.6	4.1	82.6
		6.4	1.5	420	5.4	10.1	74.9
		6.4	1.5	440	5.3	19.1	68.8
		6.4	1.5	460	5.1	20.0	82.7
		6.4	1.5	460	5.1	19.7	85.4
0% Zn (商業的 予備フッ 素化)	2	8.5	1.5	250	5.7	0.8	3.2
		8.5	1.5	300	5.2	0.8	6.0
		8.5	1.5	400	4.4	5.9	89.8
		8.5	1.5	420	4.3	12.7	90.3
		8.5	1.5	420	4.3	12.1	89.9
		8.5	1.5	440	4.2	19.2	90.0
		8.5	1.5	460	4.1	28.0	89.3
	6	8.5	1.5	300	15.6	0.9	8.2
		8.5	1.5	360	14.1	2.1	30.0
		8.5	1.5	380	13.7	5.0	26.6
		8.5	1.5	400	13.3	16.6	52.8
		8.5	1.5	420	12.9	40.0	64.3
		8.5	1.5	440	12.5	63.0	60.7
		8.5	1.5	460	12.2	69.2	87.1
0.137% Zn	6	8.6	1.5	340	14.4	1.3	52.4
		8.6	1.5	360	14.0	2.7	66.3
		8.6	1.5	380	13.5	21.7	71.1
		8.6	1.5	400	13.1	37.9	71.0
		8.6	1.5	420	12.8	56.2	65.5
		8.6	1.5	440	12.4	69.8	74.2
		8.6	1.5	460	12.1	79.8	69.4

10

20

30

40

触媒		H F 原料 (ml/min)	216aa 流 (ml/min)	温度 (℃)	接触時 間 (s)	転化率 (%)	選択性 (%)
種類	装填量 (g)						
0. 537% Zn	6	8. 6	1. 5	340	14. 4	1. 2	63. 3
		8. 6	1. 5	360	14. 0	2. 3	83. 6
		8. 6	1. 5	380	13. 5	5. 9	83. 7
		8. 6	1. 5	400	13. 1	39. 5	81. 4
		8. 6	1. 5	420	12. 8	68. 7	77. 2
		8. 6	1. 5	440	12. 4	82. 4	70. 0
		8. 6	1. 5	460	12. 1	79. 2	79. 8
0% Zn	6	10	1. 5	340	12. 7	1. 1	67. 7
		10	1. 5	360	12. 3	1. 5	74. 6
		10	1. 5	380	11. 9	0. 7	27. 8
		10	1. 5	400	11. 5	2. 3	86. 4
		10	1. 5	420	11. 2	45. 7	88. 8
		10	1. 5	440	10. 9	71. 0	79. 7
		10	1. 5	460	10. 6	84. 0	63. 2

10

20

【0043】

最初の2実験では、共沈及びその場で予備フッ素化することにより調製した5.2% Zn / クロミアを、市販の予備フッ素化した純粋クロミアと比較した。これらの実験では丁度2 gの触媒を使用したので、接触時間が比較的短かった。HFC-216aaからHFC-217baへの重大な転化は、400℃まで観察されなかった。その後、転化率は温度と共に増加したが、両方の触媒の性能は非常に類似しており、Znが助触媒として作用していないことを示唆している。反応器から出るガスのGC-MSによる分析により、下記の副生成物：

HFC-115(クロロペンタフルオロエタン)、ヘキサフルオロプロピレン、HFC-1215類、及びHFC-1214及びHFC-1213を含むクロロフルオロプロペンが確認された。

30

【0044】

HFC-115を例外として、これらの化合物は全て容易に循環使用可能である。これらの結果から、2種類の低Zn含有触媒(0.137% Zn及び0.537% Zn)は、純粋なクロミア(すなわち亜鉛を含まない)を含んでなる触媒、5.2%亜鉛/クロミアを含んでなる触媒よりも明らかに優れていることが分かる。これらの2種類の低Zn触媒で、HFC-216aaの約40%転化を、420℃の代わりに400℃で、改良された選択性(約65%の代わりに70~80%)で達成することができた。

フロントページの続き

(74)代理人 100107342

弁理士 横田 修孝

(74)代理人 100111730

弁理士 伊藤 武泰

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 アンドリュー、ポール、シャラット

イギリス国チェシャー、ノースウィッチ、ハートフォード、ホワイトホール、ドライブ、11

(72)発明者 ジョン、チャールズ、マッカーシー

イギリス国ワーリントン、ペンケス、ショアハム、ドライブ、12

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特表2005-504824 (JP, A)

特開平05-220400 (JP, A)

特開平04-145033 (JP, A)

特開平05-097723 (JP, A)

特表2007-508376 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C07C 17/20

C07C 19/10

C07B 61/00