

(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2010-509061

(P2010-509061A)

(43) 公表日 平成22年3月25日(2010.3.25)

| (51) Int.Cl.                 | F I         | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| <b>B01J 19/02 (2006.01)</b>  | B01J 19/02  | 4G075       |
| <b>C07C 17/087 (2006.01)</b> | C07C 17/087 | 4H006       |
| <b>C07C 19/08 (2006.01)</b>  | C07C 19/08  | 4H039       |
| <b>C07C 19/12 (2006.01)</b>  | C07C 19/12  |             |
| <b>C07C 17/20 (2006.01)</b>  | C07C 17/20  |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-536769 (P2009-536769)  
 (86) (22) 出願日 平成19年11月6日 (2007.11.6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年7月2日 (2009.7.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2007/052304  
 (87) 国際公開番号 W02008/059154  
 (87) 国際公開日 平成20年5月22日 (2008.5.22)  
 (31) 優先権主張番号 0654878  
 (32) 優先日 平成18年11月14日 (2006.11.14)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

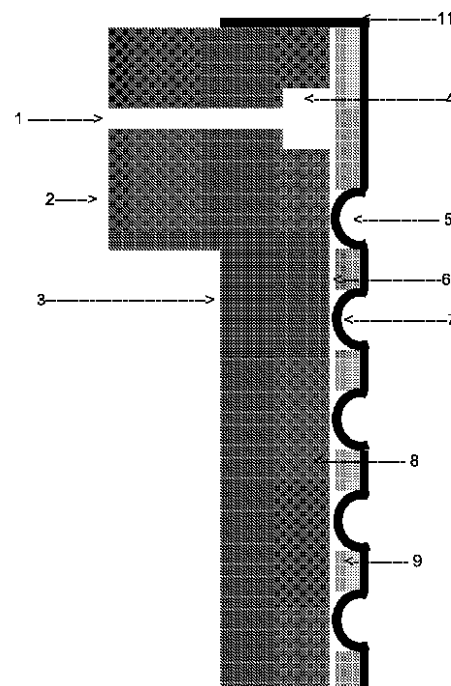
(71) 出願人 505005522  
 アルケマ フランス  
 フランス国エフ92700コロンプ、リュ  
 ・デスティエンヌ・ドルブ、420  
 (74) 代理人 100062007  
 弁理士 川口 義雄  
 (74) 代理人 100114188  
 弁理士 小野 誠  
 (74) 代理人 100140523  
 弁理士 渡邊 千尋  
 (74) 代理人 100119253  
 弁理士 金山 賢教  
 (74) 代理人 100103920  
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティングされた反応器、この製造方法、およびこの使用

(57) 【要約】

本発明は、酸腐食に耐性のコーティングされた反応器、この製造方法、および超酸溶媒中のプロセスにおけるこの使用に関する。より具体的には、本発明は、フルオロポリマーコーティングが固着された金属内壁を有する反応器に関し、この固着には、金属内壁とフルオロポリマーコーティングとの間に位置する穿孔シートが用いられる。反応器の金属壁と接触するシートの表面は、このシート表面と反応器の金属壁との間に(気体の)自由空間が形成されるのに十分な粗さを有する。さらに、反応器は、自由空間内の圧力を反応器内の圧力より低く維持する装置を備えている。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フルオロポリマーコーティングを固着させた金属内壁を有する、コーティングされた反応器であって、前記固着が前記金属内壁と前記フルオロポリマーコーティングとの間に位置する穿孔シートによって提供され、ならびに前記シートの、前記反応器の前記金属壁に接触する面が、前記シートおよび前記反応器の前記金属壁との間で（気体の）自由空間として働くのに十分な粗さを有し；前記反応器が、前記自由空間の圧力を前記反応器の圧力より低く維持することを可能にする装置を備えている、反応器。

## 【請求項 2】

フルオロポリマーがテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンのコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 に記載の反応器。 10

## 【請求項 3】

フルオロポリマーコーティングの厚さが 1 から 10 mm および好ましくは 1.5 から 5 mm であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の反応器。

## 【請求項 4】

穿孔シートの厚さが 1 から 10 mm および好ましくは 3 から 6 mm であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の反応器。

## 【請求項 5】

孔が穿孔シートの全表面の 10 から 50 % および好ましくは 30 から 40 % を占めることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の反応器。 20

## 【請求項 6】

反応器の金属内壁に開口部が設けられていることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の反応器。

## 【請求項 7】

穿孔シートが垂直なリブを備えていることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の反応器。

## 【請求項 8】

反応器の内壁に 1 つ以上の円形の溝が機械加工されていることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の反応器。

## 【請求項 9】

コーティングにカーボンナノチューブが充填されていることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の反応器。 30

## 【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の反応器の製造方法であって、前記反応器の金属内壁を穿孔シートの粗面に接触させ、および前記シートの空いている他方の面をフルオロポリマーコーティングに接触させるステップに続き、熱および圧力の作用下で前記フルオロポリマーコーティングが前記シートの孔中を沈んで前記反応器の前記内壁上に定着する固着ステップを含むことを特徴とする、方法。

## 【請求項 11】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の反応器が使用されることを特徴とする、液相フッ素化方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、酸腐食に耐性のコーティングされた反応器、この製造方法、および超酸溶媒中で行われるプロセスにおけるこの使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来技術および技術的問題点

超酸溶媒中での反応、特に液相でのフッ素化反応は、反応が効率的であるためには、H 50

FおよびSbCl<sub>5</sub>（またはSbCl<sub>x</sub>F<sub>y</sub>）を多く含む高温（80から120）の反応溶媒を使用する必要がある。液相の無水HFは、SbCl<sub>5</sub>と共に非常に腐食性の高い超酸溶媒を形成する。ステンレス鋼、インコネル、ニッケル、ハステロイ等の通常の耐食金属および耐食合金は、産業用の反応器を製造するのに十分な耐性を有しない。

【0003】

1つの解決方法（JP 07-233102）は、ステンレス鋼製の反応器の内側にフルオロポリマーコーティングを塗布することを含む。別の解決方法（US 4166536、US 3824115）には、シリカ、グラファイトまたは炭素等の無機物質の粒子を含有するフルオロポリマーを使用することが含まれる。

【0004】

しかし、このような種類のコーティングを反応器の内側に塗布することには、WO 99/00344に強調されているような多くの技術的問題がある。

【0005】

ポリマー粉末を噴霧および溶融して得られるポリマー堆積物が多孔性であり、金属がHFの攻撃を受け、コーティングが剥離する。

【0006】

溶融および回転成形により得られる堆積物は、より厚く、より不浸透性であるが、この技術は小型の反応器（3785リットル）に限定され、さらにこれらのコーティングは、厚いコーティングであっても、依然としてわずかに透過性があり、最後にはポリマー層と反応器の金属壁との間に酸が浸透して過度の圧力が生じ、フルオロポリマーコーティングに相当の膨潤および変形をもたらす。

【0007】

WO 99/00344は、このような過度の圧力を反応器の壁に小さな孔（直径0.31cmから1.27cm）を開けることで逃がすことを提案している。

【0008】

さらに、フルオロポリマーの膨張係数が鋼の膨張係数よりもはるかに大きいため、産業用反応器でのフルオロポリマーコーティングの使用は現時点において低温（20から40）でのみ可能である。液相でのクロロアルカンのフッ素化に必要な温度（80から120）において、コーティングの膨張が非常に大きく、高温時にポリマーの機械的強度が低いことにより悪化する構造的損傷（しわ（fold）、伸長、変形、裂け目、剥がれ（stripping））が生じる。

【0009】

さらに、反応器内でポリマーと金属の膨張度が異なるためにコーティングの剥離および剥がれが生じる問題が知られている。フルオロポリマーの多層コーティングならびに樹脂（US 3779854）およびガラス繊維の多層コーティングを使用する解決方法が存在するが、これらはHF等の超酸溶媒中で反応を行うためには全く不適當である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平07-233102号公報

【特許文献2】米国特許出願公開第4166536号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第3824115号明細書

【特許文献4】国際公開第99/00344号パンフレット

【特許文献5】米国特許出願公開第3779854号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、今日まで、超酸腐食溶媒に対して化学的および機械的に耐性の反応器を製造するための満足のいく解決方法は見つかっていない。

【0012】

10

20

30

40

50

本発明の課題は、酸腐食溶媒に対して化学的および機械的に耐性のコーティングされた反応器を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

従って、本発明は、フルオロポリマーコーティングが固着された金属内壁を有する反応器であって、固着が、金属内壁とフルオロポリマーコーティングとの間に位置する穿孔金属シートによって提供され、反応器の金属壁に接触する前記シートの面が、このシートと反応器の金属壁との間で（気体の）自由空間として働くのに十分な粗さを有し；反応器が、自由空間内の圧力を反応器の圧力より低く維持することを可能にする装置を備えた、反応器に関する。

10

【0014】

前記圧力を制御するために、反応器の金属壁に開口部を設けてもよい。

【0015】

フルオロポリマーコーティングに接触するシートの孔の縁は、コーティングに損傷を与えることのある剪断を防ぐために、わずかに丸みを帯びていることが好ましい。

【0016】

穿孔シートは、垂直なリブを備えてもよく、このリブは均一に配置されていることが好ましい。

【0017】

好ましくは半円形または台形の断面を有する、有利には $0.1$ から $1\text{ cm}^2$ のリブが、特に穿孔シートの製造中に絞り加工する、または曲げることで、シートの孔のない区域に作製される。リブ間の間隔は $10$ から $50\text{ cm}$ が好ましい。

20

【0018】

フルオロポリマーコーティングの厚さは $1$ から $10\text{ mm}$ 、好ましくは $1.5$ から $5\text{ mm}$ であってよい。

【0019】

本発明に使用されるフルオロポリマー（FP）は、酸性溶媒に耐性の熱可塑性ポリマーであり、特に、ポリクロロ-トリフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレンとパーフルオロプロペン（FEP）のコポリマー、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PFA）のコポリマー、テトラフルオロエチレンとエチレンのコポリマー（ETFE）、トリフルオロクロロエチレンとエチレンのポリマー（E-CTFE）、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

30

【0020】

使用されるフルオロポリマーは、ポリマー中にアンチモン（Sb）が拡散されないという性質から、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン（FEP）のコポリマーが好ましい。使用されるFEPは、 $10$ から $15$ 重量%、好ましくは $12$ 重量%のヘキサフルオロプロピレンを含む。

【0021】

穿孔シートの厚さは、 $1$ から $10\text{ mm}$ 、好ましくは $3$ から $6\text{ mm}$ であってよい。有利には、この厚さはフルオロポリマーコーティングの厚さに近い。

40

【0022】

穿孔シート中の孔の直径は、孔が円形の場合、 $10$ から $50\text{ mm}$ 、好ましくは $15$ から $30\text{ mm}$ であってよい。

【0023】

孔は、長円形、正方形または長方形の形状であってよい。

【0024】

孔の作製は、孔開け（drilling）および縁の面取り、パンチングまたは型打ちで行うことができる。

【0025】

孔は穿孔シートの全表面の $10$ から $50\%$ 、好ましくは $30$ から $40\%$ を占めてもよい

50

。

## 【0026】

穿孔金属シートは、ステンレス鋼製であることが好ましい。

## 【0027】

コーティングされた反応器の製造方法は、反応器の金属内壁を穿孔シートの粗面に接触させ、シートの空いている他方の面をフルオロポリマーコーティングに接触させるステップと、その後、熱および圧力の作用下でフルオロポリマーコーティングがシートの孔を洗いで反応器の内壁上に定着する固着ステップとを含む。

## 【0028】

反応器の内壁は、全体がコーティングされてもよく、腐食溶媒（液相）と接触する部分だけがコーティングされてもよい。有利には、内壁は、反応器のチャンバ上でのみコーティングされる。

10

## 【0029】

コーティングは、慣用の装置を用いてチャンバの最上部に不浸透性の様式で付着され、例えば、コーティングの上縁を、反応器の蓋の位置決めによって圧縮された1または2つのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）封止部の間に、好ましくは角度が45°から90°の張出しフランジとして形成されてもよい。

## 【0030】

カバーの内壁はまた、FEPコーティングまたは超酸反応溶媒に耐性を有するその他の任意のフルオロポリマーのコーティングを含んでもよい。このコーティングは、従来の手段または反応器チャンバについて記載されている固着法によって簡単に付着させることができる。

20

## 【0031】

好ましくは断面が0.2から2cm<sup>2</sup>である1つ以上の円形の溝を、反応器の内壁に機械加工してよく、この溝は、リブで回収された気体を収集するために、好ましくは穿孔シートのリブに垂直である。反応器の金属壁を貫通して作製された開口部により、これらの溝を、コーティングと反応器の金属内壁との間の圧力を制御する装置にパイプを介して接続することが可能となる。有利には、液体凝縮物を回収するために、開口部は反応器の底部に作製される。

## 【0032】

有利には、溝はチャンバ封止部の締め具と同じ高さに機械加工される。

30

## 【0033】

上述のコーティングされた反応器は、超酸溶媒中の反応、特に液相フッ素化反応の条件（例えば0から150、好ましくは60から120の温度および1から15バールの絶対圧力）に耐えることができる。

## 【0034】

このような反応器の熱伝導性を向上させるために、フルオロポリマーコーティングにカーボンナノチューブを充填してもよい。

## 【0035】

「ナノチューブ」という用語は、直径が約5から20ナノメートル（nm）、長さが直径の約100から1000倍のチューブまたは中空繊維を意味すると理解される。

40

## 【0036】

炭素には、無定形炭素、グラファイト、およびダイヤモンドの3つの周知の同素体がある。グラファイトは、非常に軽くて強度の高い炭素繊維に見られる。ダイヤモンドは、この非常に優れた機械的性質およびこの高い熱伝導性から、一般的に使用されている。炭素の新しい同素体であるカーボンナノチューブは、従来の炭素繊維とフラーレン等の新規な形態の炭素との間の中間に位置する固有の種類炭素含有系であると考えられている。カーボンナノチューブの長さおよび直径の比率は、特定の性質に関して一次元構造とみなすことができるほど大きい。カーボンナノチューブには、単層ナノチューブおよび多層ナノチューブの2種類がある。

50

## 【0037】

直径：単層ナノチューブにおいて数 ( a few ) ナノメートル、多層ナノチューブにおいて約 10 から数十ナノメートル。

## 【0038】

長さ：数 ( several ) ミクロン。

## 【0039】

単層カーボンナノチューブは、完全なものである場合、グラフェンのシートを丸めてこれ自体で閉じ、炭素原子のみで構成される円筒状に形成させたものとして定義することができる。末端は炭素をベースとする 2 つの半球から形成される。

## 【0040】

多層ナノチューブは、単層ナノチューブを同軸で重ねたものである。

## 【0041】

本発明の別の主題は、カーボンナノチューブを充填したフルオロポリマーから作製されたコーティングを有する反応器である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0042】

【図 1】コーティングされた反応器の垂直断面図である。

【図 2】使用可能な状態にされた後のコーティングされた反応器の垂直断面図である。

【図 3】リブを備えた穿孔シートを有する反応器チャンバの水平断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0043】

本発明の特定の一実施形態を図 1 から図 3 を用いて説明する。

図 1 はコーティングされた反応器の垂直断面図である。

図 2 は使用可能な状態にされた後のコーティングされた反応器の垂直断面図である。

図 3 はリブを備えた穿孔シートを有する反応器チャンバの水平断面図である。

## 【0044】

穿孔シート ( 9 ) のリブ ( 10 ) を有する面は、反応器のチャンバ ( 3 ) の金属内壁 ( 8 ) に、複数の溶接点を介して調整および固定されており、反応器には管路で接続された開口部が設けられている。

## 【0045】

このようにして固定された穿孔シートの空いた面に、まとめて溶接された F E P プレートで構成されるコーティング ( 7 ) が配置される。

## 【0046】

チャンバ封止部 ( 2 ) の締め具と同じ高さに溝 ( 4 ) を機械加工する。これにより、内壁 ( 8 ) と孔 ( 5 ) を有する穿孔シート ( 9 ) との間の自由空間 ( 6 ) で発生する気体の収集、およびこの自由空間を開口部 ( 1 ) を介して圧力制御装置に接続することが可能になる。

## 【0047】

コーティングの上縁は、90°の張出しフランジ ( 11 ) として形成される。

## 【0048】

次いで反応器の金属内壁の間に設けられた自由空間の圧力を、開口部 ( 1 ) を介した真空ポンプの使用または不活性気体の導入によって制御し、この圧力が反応器内部の圧力よりも低い値に確実に維持されるようにする。

## 【0049】

反応器は、反応器を加圧し ( 絶対圧力 1 から 10 パール )、その後加熱ジャケットによって 130 から 160 の温度にすることで使用可能になる。この加熱によって、コーティングが柔軟になり、穿孔シートの孔中のコーティングのはめ込みを確実にすることができる。最後に、反応器を冷却するが、圧力は同じ圧力に維持する。

## 【実施例】

## 【0050】

10

20

30

40

50

コーティングを試験するための試験材料：

- 厚さ 2 . 3 mm、大きさ 2 1 c m × 3 0 c m の F E P プレート
- 内面を熱油が循環しているジャケット（反応器内壁のシミュレーション）と真空ポンプに接続された中央開口部とを有する、厚さ 5 mm、大きさ 2 5 c m × 3 6 c m の 3 1 6 L ステンレス鋼プレート
- ステンレス鋼プレートの上面に複数箇所ねじ留めすることができる内部寸法 1 9 c m × 2 8 c m（外部寸法 2 5 × 3 6 c m）の金属枠
- ガントワ（G a n t o i s）社から参照番号 R 2 5 T 3 3 で市販されている鋼で作製された、以下の特徴を有する穿孔シート金属プレート

寸法： 2 1 c m × 3 0 c m

厚さ： 3 mm

孔の直径： 2 . 5 c m

孔の数（枠の内側）： 4 8

10

#### 【 0 0 5 1 】

ステンレス鋼プレート上に配置した F E P プレートの周囲を、前記ステンレス鋼プレートに、金属枠を F E P プレートにねじ留めすることでしっかりと不浸透性の様式で固定する。

#### 【 0 0 5 2 】

ステンレス鋼プレートの内面に、熱油が循環するジャケットを取り付ける。これによってステンレス鋼プレートを加熱することができる。ステンレス鋼プレートの中央の開口部はパイプに接続され、これによって F E P プレートとステンレス鋼プレートとの間に真空を引くことができる。

20

#### 【 0 0 5 3 】

比較試験

上記のように配置した F E P プレートを、真空下で 1 6 0 まで加熱したところ、膨張の影響による変形が観察された。F E P プレートの縁は締着されているため、枠と平行にしわが現れた。さらに、これらのしわは加圧下で冷却した後まで残った。

#### 【 0 0 5 4 】

本発明に準拠した試験

鋼で作製された穿孔シート金属プレートを、F E P プレートと堅いステンレス鋼プレートとの間に挟み、この組立体を金属枠内で締着した。

30

#### 【 0 0 5 5 】

試験は前述のように行った（即ち、真空下でステンレス鋼プレートを 1 6 0 に加熱して行った。）。

#### 【 0 0 5 6 】

（F E P とステンレス鋼プレートの間でできた空間の）真空作用および高温での F E P の柔軟化作用によって、F E P プレートが、ステンレス鋼シートに接触するまでシートの孔中に沈みこむことが観察された。さらに、これ以外の変形は見られず、枠の縁にしわが現れることもなかった。

40

#### 【 0 0 5 7 】

真空下で冷却した後、F E P プレートは完全に平坦であり、各孔はわずかにはめ込まれていた。

#### 【 0 0 5 8 】

真空下での 1 6 0 の加熱およびその後の冷却のサイクルを 3 回連続して行った後においても、損傷は観察されなかった。

#### 【 0 0 5 9 】

従って、膨張の作用による F E P の変形は明らかに孔の周辺に限定され、プレートの表面全体への拡大（これは先の試験で見られたように、しわの形成につながる。）はなかった。

#### 【 0 0 6 0 】

50

従って、F E P プレートの固着は非常に効果的であり、高温での正確なコーティング操作を確実にすることができる。

【 0 0 6 1 】

実験室でフッ素化反応を実施するための材料

3 1 6 L ステンレス鋼製のチャンバを有し、チャンバの最上部（蓋を締める締め具と同じ高さ）に幅 5 mm、深さ 2 mm の円形の溝を機械加工した、内径 1 0 0 mm、高さ 1 5 3 mm の 1 リットルの反応器。締め具に直径 2 mm の孔を設け、溝をチャンバの外側に接続した。

【 0 0 6 2 】

穿孔ステンレス鋼シート（厚さ 2 mm、孔の直径 3 mm、 $1 \text{ cm}^2$  当たり孔 4 個）で作製した外径 1 0 0 mm、高さ 1 1 0 mm のシリンダー。このシリンダーはチャンバの内側に適合する。

【 0 0 6 3 】

厚さ 1 . 5 mm の F E P プレートを溶接して得られるシリンダーと、シリンダーの下端に溶接された湾曲した 1 . 5 mm の F E P 基体と、シリンダーの上端を熱成形して得られる 4 5 ° の張出しフランジと、から構成される F E P コーティング。このコーティングは、穿孔シートで作製したシリンダーの内側に合わせて調整した。

【 0 0 6 4 】

全ての試験中、コーティングの裏の圧力は大気圧に維持した。反応器の壁に設けられた開口部出口での漏洩は観察されなかった。

【 0 0 6 5 】

ジクロロメタンのバッチフッ素化反応

このようにして形成した反応器に、 $\text{SbCl}_5$  1 2 0 g、無水 HF 1 6 0 g、および  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 7 0 g を入れ、9 0 ° で 5 時間加熱した。HCl を放出し、圧力を 9 バールに設定した。

【 0 0 6 6 】

DC（ジクロロメタンの変換率）は 8 3 % であり、F 3 1（クロロフルオロメタン）選択率は 9 . 4 %、F 3 2（ジフルオロメタン）選択率は 9 0 . 5 % であった。

【 0 0 6 7 】

パークロロエチレン（PER）のバッチフッ素化反応

このようにして形成した反応器に、 $\text{SbCl}_5$  1 5 0 g、HF 3 0 0 g、および PER 8 3 g を入れた。これを、圧力 1 3 バールの下、HCl を放出しながら 1 0 0 ° で 6 時間加熱した。

【 0 0 6 8 】

DC（PER の変換率）は 9 9 . 9 % であり、F 1 2 3（ジクロロトリフルオロエタン）選択率は 9 6 . 3 % であった。

【 0 0 6 9 】

これらの試験は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  については 1 8 回、PER については 8 回行った。反応器および穿孔シートを分解した後、反応器の内壁に腐食は観察されなかった。

【 0 0 7 0 】

これらの試験は、加圧高温下の液相におけるフッ素化反応条件下で、非常に腐食性の高い反応溶媒に対して F E P コーティングが不浸透性であることを示している。

【 0 0 7 1 】

このようにして形成された反応器は、フッ素化反応の効率的な実施を可能にする。

10

20

30

40

【 図 1 】

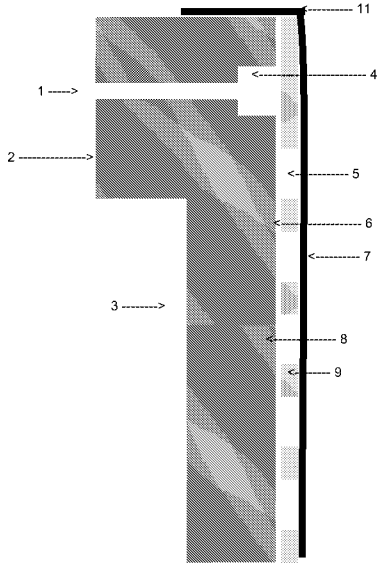


FIGURE 1

【 図 2 】

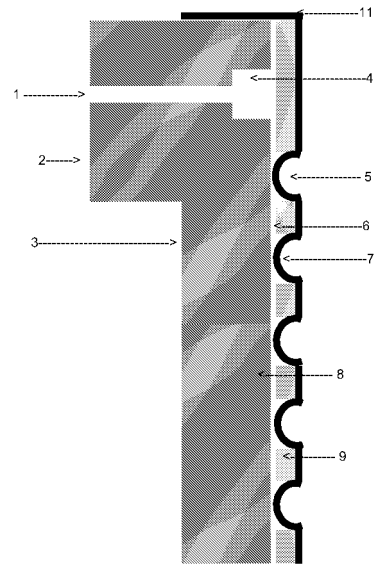


FIGURE 2

【 図 3 】

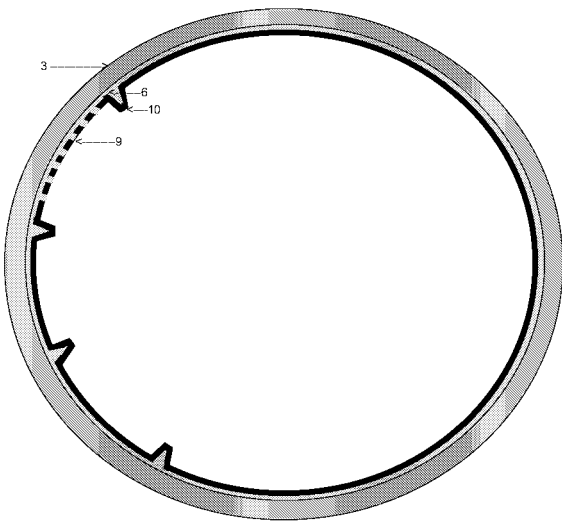


FIGURE 3

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |   | International application No<br>PCT/FR2007/052304                    |
|---|---|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. B01J19/02<br>ADD. C07B39/00<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B01J<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal   |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| A   | US 2004/101448 A1 (YUICHI IKUBO [US] ET AL) 27 May 2004 (2004-05-27)<br>page 1, paragraph 8<br>page 1, paragraph 10<br>page 2, paragraph 20; figure 2<br>page 2, paragraph 21<br>page 2, paragraph 24 | 1-11   |
| A   | FR 2 374 433 A1 (LORRAINE CARBONE [FR] LORRAINE CARBONE) 13 July 1978 (1978-07-13)<br>page 1, line 1 - line 5<br>claim 1; figure 1  | 1-11   |
| A   | FR 2 277 004 A (CARBORUNDUM CO [US]) 30 January 1976 (1976-01-30)<br>page 1, line 1 - line 9<br>claim 1; figures 1,4  | 1-11   |
| -/-   |   |  |
| <input checked="" 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 :<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*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)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*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<br>*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<br>*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.<br>*Z* document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>12 mars 2008   |   | Date of mailing of the International search report<br><br>25/03/2008 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Authorized officer<br><br>Thomasson, Philippe                        |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2007/052304

| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Category  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A   | FR 1 376 529 A (DU PONT)<br>31 October 1964 (1964-10-31)<br>claim 1<br>page 2<br>page 4, paragraph 1; figures 1,3<br>page 4, paragraph 3; figure 2<br>----- | 1-11                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/052304

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)        | Publication date         |
|--|------------------|--------------------------------|--------------------------|
| US 2004101448 A1                       | 27-05-2004       | KR 20040044600 A               | 31-05-2004               |
| FR 2374433 A1                          | 13-07-1978       | DE 2755737 A1<br>JP 53080815 A | 15-06-1978<br>17-07-1978 |
| FR 2277004 A                           | 30-01-1976       | DE 2529553 A1                  | 22-01-1976               |
| FR 1376529 A                           | 31-10-1964       | NONE                           |                          |

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

|   |  | Demande internationale n°<br>PCT/FR2007/052304   |
|---|--|--|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. B01J19/02<br>ADD. C07B39/00   |  |  |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB   |  |  |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>B01J   |  |  |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche   |  |  |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal   |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>   |  |  |
| Catégorie*  | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées  |
| A   | US 2004/101448 A1 (YUICHI IKUBO [US] ET AL) 27 mai 2004 (2004-05-27)<br>page 1, alinéa 8<br>page 1, alinéa 10<br>page 2, alinéa 20; figure 2<br>page 2, alinéa 21<br>page 2, alinéa 24 | 1-11   |
| A   | FR 2 374 433 A1 (LORRAINE CARBONE [FR] LORRAINE CARBONE) 13 juillet 1978 (1978-07-13)<br>page 1, ligne 1 - ligne 5<br>revendication 1; figure 1  | 1-11   |
| A   | FR 2 277 004 A (CARBORUNDUM CO [US]) 30 janvier 1976 (1976-01-30)<br>page 1, ligne 1 - ligne 9<br>revendication 1; figures 1,4   | 1-11   |
| -/-   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents  |  | <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<br>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets |  |  |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée   |  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale                                 |
| 12 mars 2008  |  | 25/03/2008   |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2,<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Fonctionnaire autorisé<br><br>Thomasson, Philippe  |

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/052304

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |   |                               |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents.   | no. des revendications visées |
| A   | FR 1 376 529 A (DU PONT)<br>31 octobre 1964 (1964-10-31).<br>revendication 1<br>page 2<br>page 4, alinéa 1; figures 1,3<br>page 4, alinéa 3; figure 2 | 1-11                          |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/052304

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|---|--------------------------|
| US 2004101448 A1                                | 27-05-2004             | KR 20040044600 A                        | 31-05-2004               |
| FR 2374433 A1                                   | 13-07-1978             | DE 2755737 A1<br>JP 53080815 A          | 15-06-1978<br>17-07-1978 |
| FR 2277004 A                                    | 30-01-1976             | DE 2529553 A1                           | 22-01-1976               |
| FR 1376529 A                                    | 31-10-1964             | AUCUN                                   |                          |

## フロントページの続き

|               |           |               |       |            |
|---------------|-----------|---------------|-------|------------|
| (51)Int.Cl.   |           | F I           |       | テーマコード(参考) |
| C 0 7 B 61/00 | (2006.01) | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |            |
|               |           | C 0 7 B 61/00 | C     |            |

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ドウビツク, ミシエル

フランス国、エフ - 6 9 1 1 0 ・ サント・ホワイ・レ・リヨン、リュ・ジヨルジュ・クレマンソー、2 2

Fターム(参考) 4G075 AA13 AA53 BA10 DA02 DA18 FA01 FA08 FB02 FB03 FB12  
FC09  
4H006 AA02 AA04 AC30 BA13 BA37 BA67 BC14 BD83 BE01 EA02  
4H039 CA51 CD20