

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2008年5月22日 (22.05.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/058444 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 17/278 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01)
C07C 19/01 (2006.01) B01J 31/30 (2006.01)
B01J 27/128 (2006.01)

国浙江省杭州市天目山路387号, Zhejiang 310023 (CN)。方小青(FANG, Xiaoqing) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路387号, Zhejiang 310023 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2007/002022

(22) 国际申请日: 2007年6月28日 (28.06.2007)

(74) 代理人: 北京北翔知识产权代理有限公司 (PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中国北京市海淀区学院路35号世宁大厦908室, Beijing 100083 (CN)。

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200610154742.5
2006年11月17日 (17.11.2006) CN

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, 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。

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 浙江蓝天环保高科技股份有限公司 (ZHE JIANG LANTIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION HI-TECH CO. LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市文二路391号西湖国际科技大厦A座24楼, Zhejiang 310012 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 韩国庆(HAN, Guoqing) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路387号, Zhejiang 310023 (CN)。吴江平(WU, Jiangping) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路387号, Zhejiang 310023 (CN)。杨箭(YANG, Jian) [CN/CN]; 中

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

(54) Title: PROCESS FOR PREPARATION OF 1,1,1,3,3-PENTACHLOROBUTANE

(54) 发明名称: 制备1,1,1,3,3-五氯丁烷的方法

(57) Abstract: A process for preparation of 1,1,1,3,3-pentachlorobutane comprises reacting carbon tetrachloride and 2-chloropropene, in which the catalyst includes main catalyst and co-catalyst. The said main catalyst is one or more catalysts selected from the group consisting of Fe (II) salt, Fe or Fe (III) salt, co-catalyst is one or more catalysts selected from the group consisting of alkyl phosphites, alkyl phosphates or aryl phosphates. The said process has high yield and selectivity, and the catalyst is conveniently separated from the product.

(57) 摘要:

本发明提供一种以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法, 其中, 催化剂包括主催化剂和助催化剂, 所述主催化剂选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种, 助催化剂选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或几种。本方法的转化率和产物选择性高, 并且催化剂与目的产物易于分离。

WO 2008/058444 A1

摘 要

5 本发明提供一种以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法, 其中, 催化剂包括主催化剂和助催化剂, 所述主催化剂选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种, 助催化剂选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或几种。本方法的转化率和产物选择性高, 并且催化剂与目的产物易于分离。

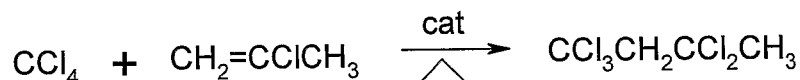
制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法

5 技术领域

本发明涉及制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法, 更具体而言, 涉及以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法。

背景技术

10 目前, 已有多种制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法, 其中包括以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料的制备方法:



15 例如, R. Freidlina 等人 (Bull. Acad. Sci, 1766-1769, 1979) 报道用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -乙醇或异丙醇作催化剂, 使四氯化碳和 2-氯丙烯反应制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷。但是, 采用该方法, 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的收率低, 而且所用催化剂毒性高, 影响其在工业上的应用。

20 中国发明专利申请 CN 1161319 (公开日为 1997 年 10 月 8 日) 《1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷和 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷》中, 公开了用铜盐、亚铜盐和胺做催化剂, 使四氯化碳和 2-氯丙烯反应制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷, 原料 2-氯丙烯的转化率达 95%, 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的选择性达 90%。然而, 该发明采用铜盐、亚铜盐和胺做催化剂, 在反应后会形成一种粘性半固体物, 在实际操作中除了用水进行洗涤外很难分离, 会
25 带来废水处理和铜离子的回收问题, 导致成本高。

中国发明专利申请 CN 1384812A (公开日为 2002 年 12 月 11 日) 公开了一种制备卤代化合物的连续方法, 其中采用沸点高于反应产物的催化剂络合物催化卤代烷烃和卤代烯烃的反应。更具体而言, 催化剂络合物由金属催化剂和有机配体形成, 其中金属催化剂指过渡金属的单质粉末、盐
30 和金属有机化合物; 金属催化剂优选包括铜和铁; 合适的有机配体包括胺类、腈类、酰胺类和磷酸酯类。但是, 该申请并未通过具体的反应示例这种催化剂络合物的效果。

因此，对于以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法，仍希望有进一步的改进。

发明内容

5 本发明的目的是提供一种制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法，包括在一种催化剂存在下，使 2-氯丙烯和四氯化碳反应，其中所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，其中主催化剂为选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质，助催化剂为选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或几种物质。

10 本发明还提供下列催化剂在以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷中的应用：所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，其中主催化剂为选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质，助催化剂为选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或几种物质。

15 具体实施方式

本发明制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法，包括在一种催化剂存在下，使 2-氯丙烯和四氯化碳反应，其中所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，其中主催化剂为选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质，助催化剂为选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或

20 几种物质。

在本发明的方法中，原料 2-氯丙烯和四氯化碳为已知的物质。

本发明的方法所用的催化剂中，主催化剂为选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质，即可以单独使用铁(II)盐、铁或铁(III)盐中的任何一种，也可以使用它们的混合物；在使用混合物时，选自铁(II)盐、铁或

25 铁(III)盐的几种物质之间的比例可以采用任何比例。对于铁(II)盐、铁或铁(III)盐的形状没有特别的规定。

优选的是，铁(II)盐和铁(III)盐为卤化物。

进一步优选的是，铁(II)盐为氯化亚铁，铁(III)盐为氯化铁或溴化铁。

优选的是，铁为铁的细粉；进一步优选的是，铁的颗粒大小为 20 目

30 - 300 目。

本发明方法所用的催化剂中，助催化剂为选自亚磷酸烷基酯、磷酸烷

基酯和磷酸芳基酯的一种或一种以上的物质,即可以单独使用亚磷酸烷基酯、磷酸烷基酯和磷酸芳基酯中的任何一种,也可以使用它们的混合物;在使用混合物时,选自亚磷酸烷基酯、磷酸烷基酯和磷酸芳基酯的物质之间的比例可以采用任何比例。

5 亚磷酸烷基酯优选为亚磷酸 C_{1-8} 烷基酯,进一步优选为亚磷酸 C_{1-4} 烷基酯;再进一步优选的是,亚磷酸烷基酯为亚磷酸三(C_{1-8} 烷基)酯,进一步优选为亚磷酸三(C_{1-4} 烷基)酯,特别是亚磷酸三乙酯。

磷酸烷基酯优选为磷酸 C_{1-8} 烷基酯,进一步优选为磷酸 C_{1-4} 烷基酯;再进一步优选的是,磷酸烷基酯为磷酸三(C_{1-8} 烷基)酯,进一步优选为磷酸三(C_{1-4} 烷基)酯——特别是磷酸三甲酯、磷酸三乙酯或磷酸三丁酯。

磷酸芳基酯优选为磷酸 C_{6-10} 芳基酯;再进一步优选的是,磷酸烷基酯为磷酸三(C_{6-10} 芳基)酯,进一步优选为磷酸三苯酯。

15 在一种优选的催化剂中,主催化剂为选自铁或铁(III)盐的一种或几种物质,助催化剂为选自亚磷酸烷基酯、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或一种以上的物质。

在又一种优选的催化剂中,主催化剂为选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质,助催化剂为选自磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或一种以上的物质。

20 在本发明方法的一种特别优选实施方式中,催化剂不是仅仅由铁(II)盐和亚磷酸烷基酯组成;换言之,在这种优选的实施方式中,催化剂可以包括选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质,以及选自亚磷酸烷基酯、磷酸烷基酯和磷酸芳基酯的一种或一种以上的物质,但是排除催化剂包括仅铁(II)盐,以及仅亚磷酸烷基酯的情形。

25 本发明的催化剂可以通过混合选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质,以及选自亚磷酸烷基酯、磷酸烷基酯和磷酸芳基酯的一种或一种以上的物质而制得,必要时可以进行搅拌。

30 本发明的催化剂可以在制备后直接使用,也可以在原料中混合选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质,以及选自亚磷酸烷基酯、磷酸烷基酯和磷酸芳基酯的一种或一种以上的物质而制备催化剂,然后再升温至反应温度。但是,优选的是,先制备催化剂之后再将催化剂用于反应体系。

在本发明的方法中，主催化剂与原料四氯化碳的摩尔比率范围是 0.005 - 0.5: 1，优选 0.01 - 0.1: 1。

在本发明的方法中，助催化剂相对于原料四氯化碳的摩尔比率范围是 0.005 - 0.5: 1，优选范围是 0.01 - 0.1: 1。

5 在本发明的方法中，反应原料四氯化碳和 2-氯丙烯之间的摩尔比一般是 0.5 - 10: 1，优选 1.5 - 4: 1。

本发明方法的反应温度为 50°C - 130°C，优选 70°C - 120°C，特别优选 75°C - 105°C。

10 本发明方法在液相中进行，必要时可以加压，以使反应原料保持在液相中。关于这一点，所属领域的普通技术人员可以很容易确定所需的压力范围。

本发明方法的反应时间取决于各种参数，如反应温度、催化剂浓度、反应物摩尔配比等，所属领域的普通技术人员可以根据具体的情况确定。但是，优选的是，反应时间为 0.5 - 15 小时，优选 3 - 12 小时，更优选 15 4.5 - 10.5 小时。

本发明的方法可以采用连续、半连续或间歇方式进行。采用连续方式时，可以在反应器中连续加入 2-氯丙烯、四氯化碳和催化剂；采用半连续或间歇方式时，可以在反应器中例如先加入四氯化碳和催化剂，然后连续地或分批次加入 2-氯丙烯。

20 反应结束后，反应混合物可以通过过滤或沉降进行处理，分离包括催化剂的固相和有机相；有机相可以通过蒸馏分离或采用色谱技术进行分离，得到原料与产品。未反应的原料和回收的催化剂可以循环使用。

本发明的制备方法中，催化剂与目的产物分离容易，并且 2-氯丙烯的转化率高，对于产物 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的选择性好。

25 为此，本发明还提供下列催化剂在以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷中的应用：所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，其中主催化剂为选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质，助催化剂为选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或几种物质。其中，前述关于铁(II)盐、铁或铁(III)盐，以及亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的所有描述均适用于这种应用。

30

下面以实施例说明本发明，但它们仅用于示例本发明，而不以任何方

式限定本发明。

各实施例中，如无特别说明，则均采用密闭体系，先将所用的所有主催化剂、助催化剂和四氯化碳加入反应器，然后再连续加入 2-丙烯；反应过程中不主动控制压力。

5 各实施例中，如无特别说明，则主催化剂铁采用 50-200 目颗粒。

各实施例中，反应结束后的反应混合物经沉降后，取液体部分用气相色谱分析，以此确定 2-氯丙烯的转化率和 1,1,1,3,3-五氯丁烷的选择性，其中：

10 2-氯丙烯的转化率 = (原料 2-氯丙烯的摩尔量 - 未反应的 2-氯丙烯的摩尔量) / 原料 2-氯丙烯的摩尔量 × 100%；

1,1,1,3,3-五氯丁烷的选择性 = 生成的 1,1,1,3,3-五氯丁烷的摩尔量 / (原料 2-氯丙烯的摩尔量 - 未反应的 2-氯丙烯的摩尔量) × 100%

实施例 1

15 以氯化亚铁为主催化剂，亚磷酸三乙酯为助催化剂，反应温度是 95℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳：2-氯丙烯：氯化亚铁：亚磷酸三乙酯 = 1 : 0.4 : 0.02 : 0.02，总的物料量为 1.44 摩尔；反应时间 5 小时，反应压力 ≤ 0.45MPa。反应结束后 2-氯丙烯转化率 98%，基于 2-氯丙烯的 1,1,1,3,3-五氯丁烷的选择性是 90%。

20 实施例 2

以铁和氯化铁为主催化剂，磷酸三甲酯为助催化剂，反应温度是 85℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳：2-氯丙烯：铁和氯化铁：磷酸三甲酯 = 1 : 0.4 : 0.03 : 0.02，先将主催化剂和助催化剂混合、加入反应器，然后再加入四氯化碳，总的物料量为 1.45 摩尔；反应时间 6 小时，反应压力 ≤ 25 0.40MPa。反应结束后 2-氯丙烯转化率 98%，基于 2-氯丙烯的 1,1,1,3,3-五氯丁烷的选择性是 93%。

实施例 3

以铁和氯化铁为主催化剂，磷酸三乙酯和磷酸三丁酯的混合酯为助催化剂，反应温度是 85℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳：2-氯丙烯：铁和氯化铁：磷酸混酯 = 1 : 0.4 : 0.03 : 0.02，总的物料量为 1.45 摩尔；反应 30 时间 6 小时，反应压力 ≤ 0.35MPa。反应结束后 2-氯丙烯转化率 99%，基

于 2-氯丙烯的 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的选择性是 95%。

实施例 4

以铁和氯化铁为主催化剂，亚磷酸三乙酯和磷酸三乙酯的混酯为助催化剂，反应温度是 85℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳:2-氯丙烯:铁和氯化铁:磷酸混酯=1 : 0.4 : 0.03 : 0.02，总的物料量为 1.45 摩尔；总的反应时间 6 小时，其中 2-氯丙烯分三等份，于反应开始时、反应 2 小时、反应 4 小时时通入反应体系；反应压力 ≤ 0.45MPa。反应结束后，2-氯丙烯转化率 99%，基于 2-氯丙烯的 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的选择性是 95%。

实施例 5

以氯化亚铁为主催化剂，磷酸三丁酯为助催化剂，反应温度是 80℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳:2-氯丙烯:氯化亚铁:磷酸三丁酯=1 : 0.4 : 0.035 : 0.025，总的物料量为 1.46 摩尔；反应时间 6 小时，反应压力 ≤ 0.35MPa。反应结束后 2-氯丙烯转化率 98%，基于 2-氯丙烯的 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的选择性是 96%。

实施例 6

以实施例 2-4 中回收的固体物为主催化剂，磷酸三丁酯为助催化剂，反应温度是 80℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳:2-氯丙烯:回收铁盐:磷酸三丁酯=1 : 0.4 : 0.025 : 0.025，总的物料量为 1.45 摩尔；反应时间 8 小时，反应压力 ≤ 0.35MPa。反应结束后，2-氯丙烯转化率 98%，基于 2-氯丙烯的 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的选择性是 95%。

实施例 7

以溴化铁为主催化剂，磷酸三丁酯和磷酸三苯酯为助催化剂，反应温度是 90℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳:2-氯丙烯:溴化铁:磷酸混酯=1 : 0.5 : 0.01 : 0.01，总的物料量为 1.52 摩尔；反应时间 5 小时，调聚反应时压力范围是 0.3Mpa-0.5Mpa。反应结束后，2-氯丙烯转化率 97.6%，基于 2-氯丙烯的 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的选择性是 95%。

实施例 8

以铁和氯化亚铁为主催化剂，铁为纯金属铁的细粉，其颗粒大小为 100 目，亚磷酸三丁酯为助催化剂，反应温度是 100℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳:2-氯丙烯:铁和氯化亚铁:亚磷酸三丁酯=1 : 0.6 : 0.01 : 0.01，总的物料量为 1.62 摩尔；反应时间 9 小时，反应压力 ≤ 0.5Mpa。

反应结束后，2-氯丙烯转化率 98.5%，基于 2-氯丙烯的 1,1,1,3,3-五氯丁烷的选择性是 95%。

实施例 9

以铁、氯化亚铁和氯化铁三者的混合物作为主催化剂，铁为纯金属铁的细粉，其颗粒大小为 80 目，亚磷酸二乙酯为助催化剂，反应温度是 100℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳:2-氯丙烯:铁、氯化亚铁和氯化铁:亚磷酸二乙酯=1:0.5:0.01:0.02，总的物料量为 1.53 摩尔；反应时间 8 小时，反应压力 ≤ 0.5Mpa。反应结束后，2-氯丙烯转化率 99%，基于 2-氯丙烯的 1,1,1,3,3-五氯丁烷的选择性是 95%。

10 实施例 10

以溴化铁和氯化铁混合物作为主催化剂，亚磷酸三苯酯为助催化剂，反应温度是 90℃，物料的摩尔配比是：四氯化碳:2-氯丙烯:溴化铁和氯化铁:亚磷酸三苯酯=1:0.5:0.04:0.01，总的物料量为 1.55 摩尔；反应时间 8 小时，反应压力 ≤ 0.3Mpa。反应结束后，2-氯丙烯转化率 98%，基于 2-氯丙烯的 1,1,1,3,3-五氯丁烷的选择性是 95.5%。

权利要求书

1. 一种制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷的方法, 包括在一种催化剂存在下使 2-氯丙烯和四氯化碳反应, 其中所述催化剂包括主催化剂和助催化剂, 所述主催化剂选自铁(II)盐、铁和铁(III)盐的一种或几种, 助催化剂选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类中的一种或几种。
2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于主催化剂中的铁(II)盐和铁(III)盐为卤化物, 优选为氯化亚铁, 氯化铁或溴化铁。
3. 权利要求 1 的方法, 其特征在于铁为纯金属铁的颗粒大小为 20-300 目的细粉。
4. 权利要求 1 的方法, 其特征在于所述亚磷酸烷基酯为亚磷酸 C₁₋₈烷基酯, 优选为亚磷酸 C₁₋₄烷基酯, 更优选为亚磷酸三乙酯。
5. 权利要求 1 的方法, 其特征在于所述磷酸烷基酯为磷酸三(C₁₋₈烷基)酯, 优选为磷酸三(C₁₋₄烷基)酯, 更优选为磷酸三甲酯、磷酸三乙酯或磷酸三丁酯。
6. 权利要求 1 的方法, 其特征在于所述磷酸芳基酯为磷酸三苯酯。
7. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 催化剂不是仅仅由铁(II)盐和亚磷酸烷基酯组成。
8. 权利要求 1-7 之一的方法, 其特征在于所述催化剂与四氯化碳摩尔配比范围是:
主催化剂: 四氯化碳=0.005-0.5:1; 优选为 0.01-0.1:1;
助催化剂: 四氯化碳=0.005-0.5:1, 优选为 0.01-0.1:1。
9. 权利要求 1-7 之一的方法, 其特征在于反应温度为 50-130℃, 优选 70-120℃, 更优选 75-105℃。
10. 下列催化剂在以 2-氯丙烯和四氯化碳为原料制备 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷中的应用: 所述催化剂包括主催化剂和助催化剂, 其中主催化剂为选自铁(II)盐、铁或铁(III)盐的一种或几种物质, 助催化剂为选自亚磷酸烷基酯类、磷酸烷基酯类和磷酸芳基酯类的一种或几种物质。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC C07C, B01J

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)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ, WPI: pentachlorobutane, carbon tetrachloride, chloropropene, phosphite, phosphate, Fe, iron

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN1958541A (LANTIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION HIGH TECH CO LTD ZHEJIAN) 09 May 2007 (09.05.2007) claims	1-10
Y	JP2001213820A (CENTRAL GLASS CO LTD) 07 Aug. 2001 (07.08.2001) claims, column 3, line 31-column 5, line 25, column 7, line 19-29, examples	1-10
Y	CN1161319A (ELF ATOCHEM CO LTD) 08 Oct. 1997 (08.10.1997) claims	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 application or patent 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>
--	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">18 Sep. 2007(18.09.2007)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">11 Oct. 2007 (11.10.2007)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/CN</p> <p>The State Intellectual Property Office, the P.R.China</p> <p>6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China</p> <p>100088</p> <p>Facsimile No. 86-10-62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Wangjing</p> <p>Telephone No. (86-10)62083472</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002022

Continuation of: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/278(2006.01)i

C07C19/01(2006.01)n

B01J27/128(2006.01)n

B01J31/18(2006.01)n

B01J31/30(2006.01)n

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International application No.
 PCT/CN2007/002022

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1958541A	09.05.2007	None	
JP2001213820A	07.08.2001	None	
CN1161319A	08.10.1997	EP0787707A1	06.08.1997
		FR2744442A1	08.08.1997
		AU1245297A	07.08.1997
		JP9208504A	12.08.1997
		CA2196586A	02.08.1997
		KR970061836A	12.09.1997
		US5917098A	29.06.1999
		TW438740A	07.06.2001
		EP0787707B1	18.09.2002
		DE69715482E	24.10.2002
		ES2183093T3	16.03.2003
		CN1077871C	16.01.2002
		INCHE9700198A	11.08.2006
		KR100490001B	05.08.2005

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2007/002022

<p>A. 主题的分类 参见附加页</p> <p>按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC C07C, B01J</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CPRS, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ, WPI: 五氯丁烷, 卤代烃, 四氯化碳, 氯丙烯, 磷酸酯, 亚磷酸酯, 铁, pentachlorobutane, carbon tetrachloride, chloropropene, phosphite, phosphate, Fe, iron</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN1958541A (浙江蓝天环保高科技股份有限公司) 09.5月2007 (09.05.2007) 权利要求</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP2001213820A (CENTRAL GLASS CO LTD) 07.8月2001 (07.08.2001) 权利要求, 说明书第3栏第31行—第5栏第25行, 说明书第7栏第19行—29行, 实施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN1161319A (埃勒夫阿托化学有限公司) 08.10月1997 (08.10.1997) 权利要求</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN1958541A (浙江蓝天环保高科技股份有限公司) 09.5月2007 (09.05.2007) 权利要求	1-10	Y	JP2001213820A (CENTRAL GLASS CO LTD) 07.8月2001 (07.08.2001) 权利要求, 说明书第3栏第31行—第5栏第25行, 说明书第7栏第19行—29行, 实施例	1-10	Y	CN1161319A (埃勒夫阿托化学有限公司) 08.10月1997 (08.10.1997) 权利要求	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	CN1958541A (浙江蓝天环保高科技股份有限公司) 09.5月2007 (09.05.2007) 权利要求	1-10												
Y	JP2001213820A (CENTRAL GLASS CO LTD) 07.8月2001 (07.08.2001) 权利要求, 说明书第3栏第31行—第5栏第25行, 说明书第7栏第19行—29行, 实施例	1-10												
Y	CN1161319A (埃勒夫阿托化学有限公司) 08.10月1997 (08.10.1997) 权利要求	1-10												
<p>国际检索实际完成的日期 18.9月2007 (18.09.2007)</p>	<p>国际检索报告邮寄日期 2007年11月10日 (11.10.2007)</p>													
<p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号: (86-10)62019451</p>	<p>受权官员 王静 电话号码: (86-10) 62085581</p>													

续：主题的分类

C07C17/278(2006.01)i

C07C19/01(2006.01)n

B01J27/128(2006.01)n

B01J31/18(2006.01)n

B01J31/30(2006.01)n

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002022

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1958541A	09.05.2007	无	
JP2001213820A	07.08.2001	无	
CN1161319A	08.10.1997	EP0787707A1	06.08.1997
		FR2744442A1	08.08.1997
		AU1245297A	07.08.1997
		JP9208504A	12.08.1997
		CA2196586A	02.08.1997
		KR970061836A	12.09.1997
		US5917098A	29.06.1999
		TW438740A	07.06.2001
		EP0787707B1	18.09.2002
		DE69715482E	24.10.2002
		ES2183093T3	16.03.2003
		CN1077871C	16.01.2002
		INCHE9700198A	11.08.2006
		KR100490001B	05.08.2005