

(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2009-537316

(P2009-537316A)

(43) 公表日 平成21年10月29日(2009.10.29)

(51) Int.Cl.

B01J 35/02 (2006.01)
B01J 27/198 (2006.01)
C07D 307/89 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

B01J 35/02
B01J 27/198
C07D 307/89
C07B 61/00

テーマコード(参考)

P 4G169
Z 4HO39
A
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2009-511456 (P2009-511456)
(86) (22) 出願日 平成19年5月14日 (2007.5.14)
(85) 翻訳文提出日 平成20年12月19日 (2008.12.19)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2007/054621
(87) 國際公開番号 WO2007/135002
(87) 國際公開日 平成19年11月29日 (2007.11.29)
(31) 優先権主張番号 06114230.3
(32) 優先日 平成18年5月19日 (2006.5.19)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
BASF SE
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D-67056 Ludwigshaf
e
n, Germany
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルボン酸および／またはカルボン酸無水物を製造するための触媒系

(57) 【要約】

本発明は、反応管中に重ねて配置された少なくとも4つの触媒層を有する、カルボン酸および／またはカルボン酸無水物を製造するための触媒系に関し、この場合よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1.4～2である。更に、本発明は、炭化水素および分子状酸素を含むガス状の流れを、多数の触媒層に導通させる気相酸化法に関し、その際、よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1.4～2である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応管中に重ねて配置された少なくとも 4 つの触媒層を有する、カルボン酸および / またはカルボン酸無水物を製造するための触媒系であって、この場合よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1 . 4 ~ 2 である、前記触媒系。

【請求項 2】

よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1 . 5 ~ 1 . 8 である、請求項 1 記載の触媒系。

【請求項 3】

触媒系の堆積物の全厚が 2 . 5 ~ 4 m である、請求項 1 または 2 記載の触媒系。

10

【請求項 4】

活性の触媒層が活性材料含分に対して 0 . 1 質量 % 以下のセシウム含量を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 5】

4 層触媒系において、第 2 の触媒層が、ガス入口から見て、第 3 の触媒層および / または第 4 の触媒層よりも厚い、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の触媒系。

20

【請求項 6】

第 1 の触媒層が全触媒堆積物の 30 ~ 50 % の厚さを有し、第 2 の触媒層が全触媒堆積物の 18 ~ 25 % の厚さを有し、第 3 の触媒層および第 4 の触媒層がそれぞれ全触媒堆積物の 15 ~ 22 % の厚さを有する、請求項 5 記載の触媒系。

20

【請求項 7】

第 1 の触媒層の堆積厚と第 2 の触媒層の堆積厚との比が 2 . 4 未満である、請求項 5 または 6 記載の触媒系。

30

【請求項 8】

前記触媒系が重ねて配置された 4 つの触媒層を有し、その際、

a) 無孔性および / または多孔性の担体材料上の最も低い活性の触媒は、全触媒に対して活性材料を 7 ~ 11 質量 % 有し、前記活性材料は、 V_2O_5 4 ~ 11 質量 %、 Sb_2O_3 または Nb_2O_5 0 ~ 4 質量 %、P 0 ~ 0 . 5 質量 %、アルカリ (アルカリ金属として計算した) 0 . 1 ~ 1 . 1 質量 % および残分としてアナターゼ型の TiO_2 を含有し、

30

b) 直ぐ次の、流れ方向に配置された無孔性および / または多孔性の担体材料上の触媒は、全触媒に対して活性材料を 7 ~ 12 質量 % 有し、前記活性材料は、 V_2O_5 4 ~ 15 質量 %、 Sb_2O_3 または Nb_2O_5 0 ~ 4 質量 %、P 0 ~ 0 . 5 質量 %、アルカリ (アルカリ金属として計算した) 0 . 1 ~ 1 . 1 質量 % および残分としてアナターゼ型の TiO_2 を含有し、

30

c) 直ぐ次の、流れ方向に配置された無孔性および / または多孔性の担体材料上の触媒は、全触媒に対して活性材料を 7 ~ 12 質量 % 有し、前記活性材料は、 V_2O_5 5 ~ 13 質量 %、 Sb_2O_3 または Nb_2O_5 0 ~ 4 質量 %、P 0 ~ 0 . 5 質量 %、アルカリ (アルカリ金属として計算した) 0 ~ 0 . 4 質量 % および残分としてアナターゼ型の TiO_2 を含有し、

40

d) 直ぐ次の、流れ方向に配置された無孔性および / または多孔性の担体材料上の触媒は、全触媒に対して活性材料を 8 ~ 12 質量 % 有し、前記活性材料は、 V_2O_5 10 ~ 30 質量 %、 Sb_2O_3 または Nb_2O_5 0 ~ 4 質量 %、P 0 ~ 0 . 5 質量 %、アルカリ (アルカリ金属として計算した) 0 ~ 0 . 1 質量 % および残分としてアナターゼ型の TiO_2 を含有する、請求項 5 から 7 までのいずれか 1 項に記載の触媒系。

40

【請求項 9】

少なくとも 1 つの炭化水素および分子状酸素を含むガス状の流れを、反応管中に重ねて配置された少なくとも 4 つの触媒層に導通させる気相酸化法において、よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1 . 4 ~ 2 であることを特徴とする、少なくとも 1 つの炭化水素および分子状酸素を含むガス状の流れを、反

50

応管中に重ねて配置された少なくとも 4 つの触媒層に導通させる気相酸化法。

【請求項 10】

キシレンおよび / またはナフタリンを、分子状酸素を含有するガスで接触気相酸化することにより、無水フタル酸を製造する、請求項 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応管中に重ねて配置された少なくとも 4 つの触媒層を有する、カルボン酸および / またはカルボン酸無水物を製造するための触媒系に関し、この場合よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1 . 4 ~ 2 である。更に、本発明は、炭化水素および分子状酸素を含むガス状の流れを多数の触媒層に貫流させる気相酸化法に関し、この場合よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1 . 4 ~ 2 である。10

【0002】

数多くのカルボン酸および / またはカルボン酸無水物は、工業的に炭化水素、例えばベンゼン、キシレン、ナフタリン、トルエンまたはズロールの接触気相酸化によって固定床反応器中で製造される。前記方法で、例えば安息香酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸または無水ピロメリット酸を得ることができる。一般に、酸素含有ガスと酸化すべき出発物質とからなる混合物は、触媒堆積物が存在する管に導通される。温度制御のために、前記管は、伝熱媒体、例えば塩溶融液によって包囲されている。20

【0003】

過剰の反応熱が伝熱媒体によって導出されるとしても、触媒堆積物中で局部的な温度最大（複数のホットスポット Hot Spots）が形成され、この場合この触媒堆積物中では、触媒堆積物の残りの部分よりも高い温度または触媒層の残りの部分よりも高い温度が支配している。この複数のホットスポットは、副反応、例えば出発物質の全体的な燃焼をまねき、一定のホットスポット温度から触媒を不可逆的に損なう。

【0004】

このホットスポットを減少させるために、種々の手段が講じられた。殊に、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4013051 号明細書中に記載されているように、種々の活性触媒を層状に触媒堆積物中に配置することに変わり、この場合には、一般に選択的な触媒は、ガス入口に向かって配置されており、および活性触媒は、ガス出口に向かって配置されている。30

【0005】

それに応じて、気相酸化に使用される触媒または触媒系の活性は、運転時間の増加と共に減少する。運転時間が増加するにつれて、反応されていない炭化水素または部分的に酸化された中間体は、さらに流れの下方にある、触媒堆積物の領域内、即ちよりいっそう活性の触媒層中に到達し、したがってこの反応は、増大して反応器出口に向かって移動し、ホットスポットは、流れの下方に移動する。後方へ移動された触媒層は、一般に実際によりいっそう活性的ではあるが、しかし、よりいっそう僅かに選択的であるので、望ましくない過剰酸化および別の副反応が増加する。2 つの記載された効果は、運転時間と共に生成物の収率が減少することを生じる。40

【0006】

経験によれば、記載された触媒は、2 ~ 5 年の運転寿命を有し、したがってこの触媒は、その作用の点で変換率ならびに選択性に関連して、後使用がもはや経済的でない限り、免除される。

【0007】

C N 1 6 1 6 1 4 8 には、無水フタル酸を製造するための触媒系が記載されている。この触媒は、主に V₂O₅、TiO₂、Sb₂O₃ および Cs から構成されている。この触媒系は、4 つの触媒層に区分されている。第 1 の最上方の選択的な触媒層は、0 . 9 ~ 1 . 5

10

20

30

40

50

mの厚さを有し、第2の触媒層は、0.2~1.0mの厚さを有し、第3の触媒層は、0.2~1.0mの厚さを有し、最後の最も活性の触媒層は、0.2~1.0mの厚さを有する。従って、よりいっそう選択的な触媒層の堆積物の厚さとよりいっそう活性の触媒層の堆積物の厚さとの比は、0.5~6.25である。実施例には、堆積物の厚さ135/55/80/80cmを有する触媒系が開示されている。よりいっそう選択的な触媒層の堆積物の厚さとよりいっそう活性の触媒層の堆積物の厚さとの比は、1.18である。無水フタル酸の初期収率は、114%であった。90gを負荷する場合には、なお1年後に113%の収率を達成することができた。

【0008】

WO 04/103944には、4つの触媒層を有する触媒系が使用される、無水フタル酸の製造方法が記載されており、この場合第1の最も選択的な触媒層は、触媒の堆積物の全厚の27~55%であり、第2の触媒層は、5~22%であり、第3の触媒層は、8~35%であり、および第4の触媒層は、16~40%である。従って、よりいっそう選択的な触媒層の堆積物の厚さとよりいっそう活性の触媒層の堆積物の厚さとの比は、0.4~3.5である。実施例には、堆積物の厚さ130/50/70/70cmを有する触媒系が開示されている。よりいっそう選択的な触媒層の堆積物の厚さとよりいっそう活性の触媒層の堆積物の厚さとの比は、1.3である。無水フタル酸の初期収率は、50日後にo-キシレン100g/Nm³の負荷の際に113.5%である。長時間試験は、開示されていない。

【0009】

高いo-キシレン負荷量の場合に無水フタル酸の長く続く高い収率に関連する、従来技術で達成された進歩にも拘わらず、高い炭化水素負荷量または高められた炭化水素負荷量の場合に改善されたかまたは不变の高い収率に関連する、不斷の最適化の要求は、存在する。

【0010】

従って、本発明は、触媒系のできるだけ均一な熱負荷を有する気相酸化のために触媒系を準備するという課題に基づく。それと共に、さらに、極めて高い負荷の際に長時間に亘って高い収率のカルボン酸および/または無水カルボン酸を供給する気相酸化のために、触媒系を準備するという課題が存在する。

【0011】

この課題は、反応管中に重ねて配置された少なくとも4つの触媒層を有する、カルボン酸および/またはカルボン酸無水物を製造するための触媒系によって解決され、この場合よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1.4~2である。

【0012】

好ましくは、よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1.4~2、遊離に1.5~1.8、殊に1.6~1.7である。

【0013】

触媒堆積物の全厚は、通常、2.5~4m、有利に2.8~3.4mである。

【0014】

本発明において、触媒層の活性は、次のように定義される：同じ塩浴温度の場合に特殊なエダクト混合物のための変換率が高ければ高いほど、活性は、ますます高くなる。

【0015】

更に、本発明において、触媒層の選択性は、次のように定義される：同じ塩浴温度の場合に特殊な生成物の収率が高ければ高いほど、選択性は、ますます高くなる。

【0016】

触媒の活性/選択性は、例えば活性材料中への促進剤の添加、触媒のBET表面積の調節、活性材料の含量、即ち管体積当たりの活性材料、個々の触媒成形体の間の空隙または不活性材料の含量によって変動しうる。

【0017】

10

20

30

40

50

酸化バナジウムおよび二酸化チタンを基礎とする気相酸化触媒の活性を制御するための手段は、当業者に公知であり、例えば欧州特許出願 06112510.0 の第 3 頁および第 4 頁に記載されている。

【0018】

好ましくは、全ての触媒の触媒活性材料は、少なくとも酸化バナジウムおよび二酸化チタンを含む。触媒の触媒活性成分の BET 表面積は、好ましくは $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利に $5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、殊に $9 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にある。活性材料含量は、特に全触媒物質に対して $3 \sim 15$ 質量%、殊に $4 \sim 12$ 質量% である。

【0019】

好ましくは、活性は、促進剤のセシウムにより制御される。活性の触媒層は、典型的には活性材料含分に対して 0.1 質量% 未満のセシウム含量を有する。選択的な触媒層は、典型的には活性材料含分に対して 0.1 質量% を上廻るセシウム含量を有する。

【0020】

1つの4層触媒系においては、第2の選択的な層は、有利に第3の触媒層および/または第4の触媒層よりも長い。第2の触媒層は、有利に少なくとも 5%、殊に少なくとも 10% だけ、第3の触媒層および/または第4の触媒層よりも長い。

【0021】

1つの4層触媒系においては、第1の最も選択的な触媒層は、有利に全触媒堆積物の $30 \sim 50\%$ 、有利に $35 \sim 45\%$ の厚さを有し、第2の触媒層は、好ましくは全触媒堆積物の $18 \sim 25\%$ 、有利に $20 \sim 23\%$ の厚さを有し、第3の触媒層および第4の触媒層は、好ましくはそれぞれ全触媒堆積物の $15 \sim 22\%$ の厚さを有し、この場合特に有利には、第2の触媒層は、第3の触媒層および/または第4の触媒層よりも長い堆積物の厚さを有する。

【0022】

1つの4層触媒系においては、第1の触媒層と第2の触媒層との比は、好ましくは 2.4 未満、有利に $1.6 \sim 2.2$ 、殊に $1.8 \sim 2.0$ である。

【0023】

本発明による方法で使用される触媒は、一般に、触媒活性材料が外殻状で不活性担体上に施こされている外殻触媒である。触媒活性材料の層厚は、一般に $0.02 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、特に $0.05 \sim 0.15 \text{ mm}$ である。一般に、触媒は、実質的に均一な化学組成を有する外殻状で施こされた活性材料層を有する。更に、1つの担体上には、順次に2つまたはそれ以上の異なる活性材料層が施されていてよい。この場合には、2層触媒または多層触媒が挙げられる（例えば、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19839001 号明細書 A1 参照）。

【0024】

不活性の担体材料としては、実際に、好ましくは芳香族炭化水素をアルデヒド、カルボン酸および/またはカルボン酸無水物へ酸化するための外殻触媒の製造の場合のような従来技術の全ての担体材料を使用することができる。例えば、WO 2004/103561 の第 5 頁および第 6 頁に記載のものが使用される。好ましくは、ステアタイトは、 $3 \sim 6 \text{ mm}$ の直径を有する球の形または $5 \sim 9 \text{ mm}$ の外径、 $4 \sim 7 \text{ mm}$ の厚さおよび $3 \sim 7 \text{ mm}$ の内径を有するリングの形で使用される。

【0025】

外殻触媒の個々の層の施与は、任意の自体工程の方法で、例えば WO 2005/030388、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4006935 号明細書 A1、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19824532 号明細書 A1、欧州特許出願公告第 0966324 号明細書 B1 の記載と同様に、施糖衣用ドラム中での溶液または懸濁液の噴霧、または渦動層中での溶液または懸濁液の被覆によって行なうことができる。

【0026】

触媒層の活性は、好ましくは最上方の触媒層（ガス入口側）から不活性の触媒層（ガス出口側）へ増加する。場合によっては、よりいっそう高い活性を有する予め堆積されたか

10

20

30

40

50

または中間堆積された触媒（欧洲特許出願第06112510.0号）または1つ以上の調節剤層（欧洲特許出願第06008816.8号）を使用することができる。好ましくは、触媒層の活性は、連続的にガス入口側からガス出口側へ増加する。

【0027】

無水フタル酸を製造するための4層触媒系の好ましい実施態様によれば、

a) 無孔性および／または多孔性の担体材料上の最も低い活性の触媒は、全触媒に対して活性材料を7～11質量%有し、前記活性材料は、V₂O₅ 4～11質量%、Sb₂O₃またはNb₂O₅ 0～4質量%、P 0～0.5質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算した）0.1～1.1質量%および残分としてアナターゼ型のTiO₂を含有し、

b) 直ぐ次の、流れ方向に配置された無孔性および／または多孔性の担体材料上の触媒は、全触媒に対して活性材料を7～12質量%有し、前記活性材料は、V₂O₅ 4～15質量%、Sb₂O₃またはNb₂O₅ 0～4質量%、P 0～0.5質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算した）0.1～1.1質量%および残分としてアナターゼ型のTiO₂を含有し、

c) 直ぐ次の、流れ方向に配置された無孔性および／または多孔性の担体材料上の触媒は、全触媒に対して活性材料を7～12質量%有し、前記活性材料は、V₂O₅ 5～13質量%、Sb₂O₃またはNb₂O₅ 0～4質量%、P 0～0.5質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算した）0～0.4質量%および残分としてアナターゼ型のTiO₂を含有し、

d) 直ぐ次の、流れ方向に配置された無孔性および／または多孔性の担体材料上の触媒は、全触媒に対して活性材料を8～12質量%有し、前記活性材料は、V₂O₅ 10～30質量%、Sb₂O₃またはNb₂O₅ 0～4質量%、P 0～0.5質量%、アルカリ（アルカリ金属として計算した）0～0.1質量%および残分としてアナターゼ型のTiO₂を含有し、

その際、アルカリ金属として、有利にセシウムが使用される。

【0028】

更に、本発明は、少なくとも1つの炭化水素および分子状酸素を含むガス状の流れを、反応管中に重ねて配置された少なくとも4つの触媒層に導通させる気相酸化法に関し、この場合よりいっそう選択的な触媒層の堆積厚とよりいっそう活性の触媒層の堆積厚との比は、1.4～2である。

【0029】

本発明による方法は、好ましくは、芳香族C₆～C₁₀-炭化水素、例えばベンゼン、キシレン、トルエン、ナフタリンまたはズロール（1,2,4,5-テトラメチルベンゼン）をカルボン酸および／またはカルボン酸無水物、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、安息香酸および／または二無水ピロメリット酸へ気相酸化するために適している。

【0030】

この方法は、特にo-キシレンおよび／またはナフタリンへの無水フタル酸の製造に好適である。無水フタル酸を製造するための気相反応は、一般に公知であり、例えばWO2004/103561、第6頁に記載されている。

【0031】

本発明により、よりいっそう長い触媒使用時間を達成することができる。o-キシレン100g/Nm³の高い負荷量の場合にも、なお1年後に113を上廻る収率が達成される。これは、o-キシレン90g/Nm³の負荷量で反応が実施されたにすぎないCN1616148と比較して、10%を上廻る処理能力の上昇に相当した。

【0032】

実施例

例：

触媒の製造

触媒K L 1：

触媒を欧洲特許出願第06112510.0号の実施例の記載と同様に製造する。

10

20

30

40

50

【0033】

触媒を450で1時間か焼した後、ステアタイト上に施こされた活性材料は、8.0%であった。活性材料の分析された組成は、 V_2O_5 7.1%、 Sb_2O_3 1.8%、 Cs 0.36%、残分 TiO_2 から成り立っていた。

【0034】

触媒KL2：

懸濁液の組成を変更してKL1と同様に製造した。触媒を450で1時間か焼した後、ステアタイト上に施こされた活性材料は、8.0%であった。活性材料の分析された組成は、 V_2O_5 7.1%、 Sb_2O_3 2.4%、 Cs 0.24%、残分 TiO_2 から成り立っていた。

10

【0035】

触媒KL3：

懸濁液の組成を変更してKL1と同様に製造した。

【0036】

触媒を450で1時間か焼した後、ステアタイト上に施こされた活性材料は、8.5%であった。活性材料の分析された組成は、 V_2O_5 7.1%、 Sb_2O_3 2.4%、 Cs 0.1%、残分 TiO_2 から成り立っていた。

【0037】

触媒KL4：

懸濁液の組成を変更してKL1と同様に製造した。触媒を450で1時間か焼した後、ステアタイト上に施こされた活性材料は、9.0%であった。活性材料の分析された組成は、 V_2O_5 20%、 P 0.38%、残分 TiO_2 から成り立っていた。

20

【0038】

無水フタル酸の製造方法

A) 本発明による

触媒を25mmの内径の反応管中に装入した。反応器の入口から出発して、触媒床は、次のように構成されていた：KL1 / KL2 / KL3 / KL4 = 130 / 70 / 60 / 60cm。

【0039】

B) 本発明によらない

触媒を25mmの内径の反応管中に装入した。反応器の入口から出発して、触媒床は、次のように構成されていた：KL1 / KL2 / KL3 / KL4 = 130 / 50 / 70 / 70cm。

30

【0040】

触媒による結果

同じ体積流(4Nm³/h)の際に、100g/Nm³への高負荷処理(Hochfahren)後に次の結果が達成された：

【表1】

触媒	塩浴温度 °C	PSAの収率 m/m%	PSAの収率 m/m%
		(30日後)	(300日後)
A (本発明による)	356	114,6	113,1
B(本発明によらない)	355	114,4	112,2

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT											
		International application No PCT/EP2007/054621									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31 C07D307/89											
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) B01J 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											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2005/011862 A1 (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; STORCK SEBASTIAN) 10 February 2005 (2005-02-10) page 6, line 34 - line 44 page 9, line 5 - line 10 claim 9 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3 August 1982 (1982-08-03) figure 3 column 14, line 33 - line 41 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-7,9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2005/011862 A1 (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; STORCK SEBASTIAN) 10 February 2005 (2005-02-10) page 6, line 34 - line 44 page 9, line 5 - line 10 claim 9 -----	1-10	X	US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3 August 1982 (1982-08-03) figure 3 column 14, line 33 - line 41 -----	1-7,9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	WO 2005/011862 A1 (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; STORCK SEBASTIAN) 10 February 2005 (2005-02-10) page 6, line 34 - line 44 page 9, line 5 - line 10 claim 9 -----	1-10									
X	US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3 August 1982 (1982-08-03) figure 3 column 14, line 33 - line 41 -----	1-7,9									
<input 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 : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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											
Date of the actual completion of the international search 4 September 2007		Date of mailing of the international search report 17/09/2007									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Besselmann, Sonja									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/054621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005011862	A1 10-02-2005	AT 360480 T BR PI0413184 A CN 1832803 A DE 10335346 A1 EP 1654061 A1 JP 2007500592 T KR 20060056974 A MX PA06001043 A US 2006235232 A1	15-05-2007 03-10-2006 13-09-2006 24-02-2005 10-05-2006 18-01-2007 25-05-2006 24-04-2006 19-10-2006
US 4342699	A 03-08-1982	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/054621

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV. B01J23/22 B01J27/198 C07C51/265 C07C51/31 C07D307/89				
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C07C				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Stichbegriffe) EPO-Internal				
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	WO 2005/011862 A1 (BASF AG [DE]; NETO SAMUEL [DE]; ZUEHLKE JUERGEN [DE]; STORCK SEBASTIAN) 10. Februar 2005 (2005-02-10) Seite 6, Zeile 34 – Zeile 44 Seite 9, Zeile 5 – Zeile 10 Anspruch 9	1-10		
X	US 4 342 699 A (PALMER DAVID A ET AL) 3. August 1982 (1982-08-03) Abbildung 3 Spalte 14, Zeile 33 – Zeile 41	1-7,9		
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die als einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist				
*T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendeadatum des Internationalen Recherchenberichts			
4. September 2007	17/09/2007			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Besselmann, Sonja			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054621

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005011862	A1 10-02-2005	AT 360480 T BR PI0413184 A CN 1832803 A DE 10335346 A1 EP 1654061 A1 JP 2007500592 T KR 20060056974 A MX PA06001043 A US 2006235232 A1	15-05-2007 03-10-2006 13-09-2006 24-02-2005 10-05-2006 18-01-2007 25-05-2006 24-04-2006 19-10-2006
US 4342699	A 03-08-1982	KEINE	

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,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,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

(74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 ハーゲン ヴィルマー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン エルンスト・クンツ・シュトラーセ 33
(72)発明者 コーネリア ドブナー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン プファラー・フリードリヒ・シュトラーセ 2ア
ー
(72)発明者 フランク ロソウスキ
ドイツ連邦共和国 マンハイム ゼッケンハイマー ハウプトシュトラーセ 137
(72)発明者 ゼバスティアン シュトルク
ドイツ連邦共和国 マンハイム ウーラントシュトラーセ 37ア
ー
(72)発明者 ユルゲン チュールケ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー ザンクト-クラーラ-クロースター-ヴェーク 23
F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA11 BA04A BA04B BA13B BB04A BB04B BC01A BC06A
BC06B BC26A BC26B BC54A BC54B BC55A BD07A BD07B CB15 DA06
EA02Y EA04Y EB15X EB15Y EC22X EE06 EE09 FC08
4H039 CA65 CC30 CC50