

(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2005-511285

(P2005-511285A)

(43) 公表日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 29/80

C07C 6/12

C07C 15/085

// C07B 61/00

F 1

B01J 29/80

C07C 6/12

C07C 15/085

C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4G069

4G169

4H006

4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-550901 (P2003-550901)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月7日 (2002.10.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月26日 (2004.5.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/031993
 (87) 國際公開番号 WO2003/049857
 (87) 國際公開日 平成15年6月19日 (2003.6.19)
 (31) 優先権主張番号 60/338,352
 (32) 優先日 平成13年12月6日 (2001.12.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 502177071
 ダウ・グローバル・テクノロジーズ・イン
 コーポレーテッド
 アメリカ合衆国ミシガン州48674ミド
 ランド・ワシントンストリート・ビルデイ
 ング1790
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 バン・デル・アールスト, マシュー・ジエ
 イ
 オランダ・4535イーサー テルネウゼ
 ン・デインケルストラート36

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジイソプロピルベンゾールのトランスアルキル化用のゼオライト触媒

(57) 【要約】

本発明は酸形の12員環を有する第2のゼオライト成分と共に脱アルミニウムされたモルデナイト成分を含む触媒組成物を開示する。この触媒は、ジアルキル化ベンゼンをトランスアルキル化して、クメンを形成する方法において特段の有用性を有する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

50～95重量パーセントの脱アルミニウムされたモルデナイト成分および酸形の12員環を有する任意のゼオライトであることができる5～50重量パーセントの第2のゼオライト成分を含む触媒組成物。

【請求項 2】

前記第2のゼオライト成分がベータゼオライト、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、OmegaおよびYゼオライトからなる群から選択される請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

前記第2のゼオライト成分がベータゼオライトである請求項2に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

前記ベータゼオライト成分が前記触媒組成物の少なくとも15重量パーセントを占める請求項3に記載の触媒組成物。

【請求項 5】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が前記触媒組成物の少なくとも60重量パーセントを占める請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 6】

前記ベータゼオライト成分が酸形になっている請求項3に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

前記ベータゼオライト成分が無機バインダーと合体されている請求項3に記載の触媒組成物。

【請求項 8】

前記バインダーが酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、天然粘土、またはこれらの混合物からなる群から選択される請求項7に記載の触媒組成物。

【請求項 9】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が少なくとも30：1のシリカ／アルミナモル比を有する請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 10】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が少なくとも1.0の対称指数を有する請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 11】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が多孔性を有して、全細孔容積が約0.18cc/g～約0.45cc/gの範囲内にあり、そして前記全細孔容積に対する合体されたメソ細孔およびマクロ細孔の容積の比が好ましくは0.25～約0.75の範囲内にあるような請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 12】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が無機バインダーと合体されている請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 13】

触媒の存在下クメンを形成するのに充分な反応条件下でジアルキル化ベンゼンをベンゼンと接触させることを含むジアルキル化ベンゼンをトランスアルキル化する方法であって、前記触媒が5～50重量パーセントのゼオライトベータ成分と50～95重量パーセントの脱アルミニウムされたモルデナイト成分を含む方法。

【請求項 14】

前記ジアルキル化ベンゼンをベンゼンと連続流の固定床反応器中で接触させる請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

前記反応器経由の前記フィード重量の時間当たりの空間速度を0.5～5.0の範囲内の

10

20

30

40

50

値で維持する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記触媒成分を一緒に混合する請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記触媒成分を 2 つ以上の層に概ね分離する請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ベータゼオライト成分が前記触媒組成物の少なくとも 15 重量パーセントを占め、そして前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が前記触媒組成物の少なくとも 60 重量パーセントを占める請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が少なくとも 30 : 1 のシリカ / アルミナモル比、少なくとも 1.0 の対称指数、および前記全細孔容積が約 0.18 cc / g ~ 約 0.45 cc / g の範囲内にあり、そして前記全細孔容積に対する合体されたメソ細孔およびマクロ細孔の容積の比が好ましくは 0.25 ~ 約 0.75 の範囲内にあるような多孔性を有する請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 0】

ジアルキル化ベンゼンをトランスアルキル化してクメンを生成させる方法であって、
a) ベータゼオライト、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、Omega および Y ゼオライトから選択される 5 ~ 50 重量パーセントのゼオライトであって、前記ゼオライト成分が酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、天然粘土、またはこれらの混合物からなる群から選択されるバインダーを更に含むもの、および

b) 少なくとも 30 : 1 のシリカ / アルミナモル比、少なくとも 1.0 の対称指数、および全細孔容積が約 0.18 cc / g ~ 約 0.45 cc / g の範囲内にあり、そして前記全細孔容積に対する合体されたメソ細孔およびマクロ細孔の容積の比が好ましくは 0.25 ~ 約 0.75 の範囲内にあるような多孔性を有する 50 ~ 95 重量パーセントの脱アルミニウムされたモルデナイト成分

の触媒の存在下で連続流の固定床反応器中で前記ジアルキル化ベンゼンをベンゼンと接触させ、前記反応器を 1 ~ 5 のフィード重量の時間当たりの空間速度で 140 ~ 180 の温度に保持することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一つが脱アルミニウムされたモルデナイトゼオライト触媒である 2 つ以上のゼオライトの混合物をジイソプロピルベンゼンをクメンに転化するトランスアルキル化法で使用することに関する。

【背景技術】

【0002】

クメンは、イソプロピルベンゼンとしても知られているが、例えばフェノールとアセトンの製造における商品として重要な化合物である。クメンは、通常、ゼオライト、無水塩化アルミニウム [AlCl₃] またはリン酸触媒上で種々の条件下でベンゼンをプロピレンによりアルキル化することにより製造される。モノアルキル芳香族製品、例えばクメンを比較的高収率で製造する種々の工程スキームが知られている。しかしながら、これらの現行の方法は、望ましくない副生成物の生成などの問題無しとはしない。特に、このような反応において普通に起こるポリアルキル化は望ましくないジ - およびトリイソプロピルベンゼンを生じる。これらのポリアルキル化物の生成を低減させるために、高プロピレン対ベンゼン比をこのフィードで使用することができ、そしてある場合には希釈プロピレンフィードストックも使用することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0003】

これらのポリアルキル化ベンゼンとベンゼンとを別のトランスアルキル化反応器中で反応させて、クメンを生成させ、それによりクメン生成量を増加させることができている。これを行うためには、クメンに対する高選択性とポリイソプロピルベンゼンの高転化率を示す触媒が必要とされる。

【0004】

このような反応で使用するための種々の触媒が当業界で提案されてきた。これらは、酸性モルデナイトゼオライト(米国特許第5,243,116号)、ゼオライトベータ(米国特許第4,891,458号、EP 0 687 500)、およびモレキュラーシーブ(EP 0 467 007)を包含する。これらの触媒に改良を加えて、クメンへの選択性および/またはこのポリイソプロピルベンゼンの転化率を改善することが望まれる。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、ジイソプロピルベンゼンをクメンに転化するためのトランスアルキル化段階での使用に好適な触媒を提供する。この触媒は、一つが脱アルミニウムされたモルデナイトゼオライトである、2つ以上のゼオライトの混合物を含む。この脱アルミニウムされたモルデナイトは、少なくとも30:1のシリカ/アルミナモル比を有する酸性モルデナイトゼオライトを含む。この触媒のこの成分は、その中に分散したCmmm対称の領域を有するCmcmm対称のマトリックスを有するとX線回折により決定される結晶構造を有しなければならない。この対称指数はこのモルデナイト試料中に存在する結晶の対称性に関連する。

20

【0006】

この第2のゼオライト成分は酸形の12員環を有する任意のゼオライトとすることができる。この好ましい第2のゼオライト成分は、ベータゼオライト、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、OmegaおよびYゼオライトの1つ以上から選択され、ベータゼオライトが最も好ましい。ゼオライトMCM-22は米国特許第4,992,606号に記述され、ゼオライトYは米国特許第3,130,007号に記述され、そしてこれらの変形は米国特許第4,459,426号と米国特許第4,798,816号に記述されている。このゼオライトベータ成分は、存在する場合には

30

、

$$[(x/n)M(1 \pm 0.1 - x)TEA]AlO_2 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$$
 の組成を有する。ここで、xは1未満であり、yは5~100の範囲内にあり、wは0~4の範囲内にあり、Mは周期律表のIA、IIIA、IIIA族に属する金属であるか、あるいは遷移金属であり、そしてTEAはテトラエチルアンモニウムである。

、

【0007】

本発明のもう一つの局面は、形状選択性反応が重要な役割を演じる任意のトランスアルキル化反応を改善するための方法、またはある異性体の形成がもう一方を超えて好ましい反応、特にジイソプロピルトルエン、ジイソプロピルビフェニルまたはジイソプロピルナフタレンのトランスアルキル化反応である。この好ましい方法は、このベンゼンとジイソプロピルベンゼンをこの触媒の存在下クメンが生成する条件下で接触させることを含む。好ましくは、この方法はベンゼンとプロピレンとのアルキル化反応と同時に行われる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の触媒は、少なくとも50、好ましくは60と80重量パーセントの間の脱アルミニウムされたモルデナイト成分、および酸形の12員環を有する任意のゼオライトであることができる、少なくとも5~50、好ましくは20~40重量パーセントの第2のゼオライトを含む。この好ましい第2のゼオライト成分は、ベータゼオライト、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、OmegaおよびYゼオライト(またはこれらのゼオライトの混合物)からなる群から選択される。

50

【0009】

ゼオライトMCM-22は米国特許第4,992,606号に記述され、ゼオライトYは米国特許第3,130,007号に記述され、そしてこれらの変成形は米国特許第4,459,426号と米国特許第4,798,816号に記述されている。ゼオライトベータは、変成形を含めて当業界で既知であり、最初に米国特許第3,308,069号とU.S. Re 28,341に記述され、後に米国特許第4,891,458号とEPO432814に記述されている通りである。このゼオライトベータ成分は、存在する場合には、次の組成を有する。



ここで、xは1未満であり、yは5~100の範囲内にあり、wは0~4の範囲内にあり、Mは周期律表のIA、IIA、IIA族に属する金属であるか、あるいは遷移金属であり、そしてTEAはテトラエチルアンモニウムである。 10

【0010】

場合によっては、この触媒の強度と耐磨減性を増大させる目的で、このトランスアルキル化触媒を任意の担体材料に結合するか、あるいはその上に担持、あるいはそれと共に押し出してもよい。好適な担体は、アルミナ、シリカ、アルミノシリケート、チタニア、ジルコニア、マグネシウムおよび粘土を包含する。好ましくは、この担体はアルミナまたはシリカである。この第2のゼオライト触媒成分は、どのような形状が所望であろうとも、例えば円筒形の押し出し物にも圧縮可能である。この第2のゼオライト成分は当業界で既知のいかなる手段、例えばEP 0 432 814に記述されているものによっても20 製造可能である。

【0011】

本発明の触媒の好ましい脱アルミニウムされたモルデナイト成分も当業界で既知であり、例えば米国特許第5,243,116号を参照のこと。この好ましい脱アルミニウムされたモルデナイト成分は、少なくとも30:1のシリカ/アルミナモル比、米国特許第5,243,116号に定義されるような少なくとも1.0の対称指数(SI)、および前記全細孔容積が約0.18cc/g~約0.45cc/gの範囲内にあり、そして前記全細孔容積に対する合体されたメソ細孔およびマクロ細孔の容積の比が好ましくは0.25~約0.75の範囲内にあるような多孔性を有する。本発明の目的には、メソ細孔は3-10の範囲の半径を有し、そしてマクロ細孔は100-1000の範囲内の半径を有する。好ましくは、本発明のモルデナイトは、その中に分散したCmm对称性の領域を有するCmc对称性のマトリックスを含む結晶構造を有するが、これらの用語はJ.D.Sherman and J.M.Bennett, 'Framework Structures Related to the Zeolite Mordenite', Molecular Sieves, J.W.Meier and J.B.Uyiterhoeven, eds. Advances in Chemistry Series, 121, 1973, p. 53に定義されるようである。 30

【0012】

この好ましい脱アルミニウムされたモルデナイト成分は、米国特許第5,243,116号に記述されているように製造可能である。 40

【0013】

このトランスアルキル化反応は、当業界で既知の条件、例えば米国特許第5,243,116号、またはEP 0 467 007に記述されている条件の下で実施可能である。好ましくは、この材料を連続流の固定床反応器中で接触させるが、他の反応器タイプ、例えば反応蒸留またはモノリス反応器も使用してもよい。この第2のゼオライトと脱アルミニウムされたモルデナイト触媒成分を充分に混合するか、あるいは個別の成分が2つ以上の層中に濃縮されるように構成してもよい。

【0014】

この反応条件は当業界でこのようなトランスアルキル化反応に通常使用するものである。一般に、この反応器は、120と210の間の、更に好ましくは140と180の50

間の温度になければならない。最も好ましい温度は、触媒混合物の全体的活性、及び特に *n* - プロピルベンゼンの生成における関連する不純物の生成に依存する。この後者の成分の生成は望ましくなく、そして最低の許容可能なレベルで制御されなければならない。圧力は、液相反応条件を維持するようなものなければならない。このフィード重量の時間当たりの空間速度 (WHSV) は、0.5 ~ 5.0 の、更に好ましくは 1 ~ 10 の、最も好ましくは 1 ~ 5 の範囲内とすることができます。

【実施例】

【0015】

本発明を次の実施例により例示する。これらのトランスアルキル化実験のすべてを 18.9 mm の内径を有する連続流の固定床管状反応器中で行った。この反応器に底部と頂部でカーボランダム (SiC) を充填し、各実施例で述べる特定の触媒をこのカーボランダム層の間に配置した。この第 2 のゼオライト成分はベータゼオライト (Zeolite, CP861DL-25) であり、そして 24:1 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有し、そしてアルミナ (20 パーセント) と結合するものであった。この脱アルミニウムされたモルデナイトは 224:1 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有し、そしてアルミナ (20 パーセント) と結合するものであった。液相反応条件を 165 の反応温度、32 バールの圧力および 1.0 時⁻¹ のフィード重量の時間当たりの空間速度 (WHSV) で維持した。このフィードはジイソプロピルベンゼン (DIPB) に対するベンゼンの 8:1 のモル比であった。この DIPB は、40.1 重量パーセントのメタ、22.4 重量パーセントのオルト、および 37.5 重量パーセントのパラの異性体組成を有していた。生成物をオンラインガスクロマトグラフィにより分析した。

【0016】

実施例 1 においては触媒床配置を混合し、実施例 2 においてはベータゼオライトを反応器の入口に層で配置し、そして脱アルミニウムされたモルデナイトを反応器の出口に層で配置し、そして実施例 3 に対しては脱アルミニウムされたモルデナイトを反応器の入口に配置し、そしてベータゼオライトを出口に配置した。触媒成分の量ならびに結果を表 1 に示す。

【0017】

【表 1】

10

20

20

30

表 1

実施例番号	ベータゼオライト	脱アルミニウムされたモルデナイト	DIPB 転化率 %	転化率 % メタ-DIPB	転化率 % オルト-DIPB	転化率 % パラ-DIPB	ケンへの選択率 (モル %)
A (比較例)	40 g	0	50	14	84	66	89
B(比較例)	0	40 g	52	48	25	72	95
1	8 g	32 g	62	46	75	71	93
2	8 g	32 g	60	47	64	71	91
3	8 g	32 g	62	40	79	75	94

40

【0018】

表 1 から判るように、本発明の触媒組成物は、成分単独よりも同等のあるいは良好な選択率で高い転化率を生じる。

【手続補正書】

【提出日】平成 15 年 4 月 23 日 (2003.4.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

50～95重量パーセントの脱アルミニウムされたモルデナイト成分、およびベータゼオライト、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、およびYゼオライトからなる群から選択される5～50重量パーセントの第2のゼオライト成分を含む触媒組成物。

【請求項 2】

前記第2のゼオライト成分がベータゼオライトである請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

前記ベータゼオライト成分が前記触媒組成物の少なくとも15重量パーセントを占める請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が前記触媒組成物の少なくとも60重量パーセントを占める請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 5】

前記ベータゼオライト成分が酸形になっている請求項2に記載の触媒組成物。

【請求項 6】

前記ベータゼオライト成分が無機バインダーと合体されている請求項2に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

前記バインダーが酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、天然粘土、またはこれらの混合物からなる群から選択される請求項6に記載の触媒組成物。

【請求項 8】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が少なくとも30：1のシリカ／アルミニナモル比を有する請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 9】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が少なくとも1.0の対称指数を有する請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 10】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が多孔性を有して、全細孔容積が約0.18cc/g～約0.45cc/gの範囲内にあり、そして前記全細孔容積に対する合体されたメソ細孔およびマクロ細孔の容積の比が好ましくは0.25～約0.75の範囲内にあるような請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 11】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が無機バインダーと合体されている請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 12】

触媒の存在下クメンを生成させるのに充分な反応条件下で前記ジアルキル化ベンゼンをベンゼンと接触させることを含むジアルキル化ベンゼンをトランスアルキル化する方法であって、前記触媒が5～50重量パーセントのゼオライトベータ成分と50～95重量パーセントの脱アルミニウムされたモルデナイト成分を含む方法。

【請求項 13】

前記ジアルキル化ベンゼンをベンゼンと連続流の固定床反応器中で接触させる請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

前記反応器経由の前記フィード重量の時間当たりの空間速度を0.5～5.0の範囲内の値で維持する請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

前記触媒成分を一緒に混合する請求項12に記載の方法。

【請求項 16】

前記触媒成分を2つ以上の層に概ね分離する請求項12に記載の方法。

【請求項 17】

前記ベータゼオライト成分が前記触媒組成物の少なくとも15重量パーセントを占め、そして前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が前記触媒組成物の少なくとも60重量パーセントを占める請求項12に記載の方法。

【請求項 18】

前記脱アルミニウムされたモルデナイト成分が少なくとも30:1のシリカ/アルミナモル比、少なくとも1.0の対称指数、および前記全細孔容積が約0.18cc/g～約0.45cc/gの範囲内にあり、そして前記全細孔容積に対する合体されたメソ細孔およびマクロ細孔の容積の比が好ましくは0.25～約0.75の範囲内にあるような多孔性を有する請求項12に記載の方法。

【請求項 19】

ジアルキル化ベンゼンをトランスアルキル化してクメンを生成させる方法であって、

a) ベータゼオライト、MCM-22、MCM-36、MCM-49、ERB-1、SSZ-25、およびYゼオライトから選択される5～50重量パーセントのゼオライトであって、前記ゼオライト成分が酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、天然粘土、またはこれらの混合物からなる群から選択されるバインダーを更に含むもの、および

b) 少なくとも30:1のシリカ/アルミナモル比、少なくとも1.0の対称指数、および全細孔容積が約0.18cc/g～約0.45cc/gの範囲内にあり、そして前記全細孔容積に対する合体されたメソ細孔およびマクロ細孔の容積の比が好ましくは0.25～約0.75の範囲内にあるような多孔性を有する50～95重量パーセントの脱アルミニウムされたモルデナイト成分

の触媒の存在下で連続流の固定床反応器中で前記ジアルキル化ベンゼンをベンゼンと接触させ、前記反応器を1～5のフィード重量の時間当たりの空間速度で140～180の温度に保持することを含む方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/31993
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J35/00 C07C6/12 B01J29/80 B01J29/18		
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) IPC 7 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		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 919 995 A (ALARIO FABIO ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) claims 1,2,4,5; examples 1,2,5 ----	1,2,5, 9-12 13-20
X	US 5 243 116 A (VAN DER AALST MATHEUS J M ET AL) 7 September 1993 (1993-09-07) cited in the application claims 1-38 ----	1,2,5, 9-12,20
A	WO 97 45384 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 4 December 1997 (1997-12-04) claims 1,8,16,17,20-22 ----	1-20
A	EP 0 687 500 A (ENICHEM SINTESI) 20 December 1995 (1995-12-20) cited in the application claims 1-20 ----	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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		
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		
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		
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.		
& document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 January 2003	30/01/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Veeffkind, V	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/31993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5919995	A 06-07-1999	FR 2744650 A1 BR 9700923 A CN 1164440 A EP 0788837 A1 ES 2158457 T3 JP 9225315 A ZA 9701013 A	14-08-1997 01-09-1998 12-11-1997 13-08-1997 01-09-2001 02-09-1997 07-08-1998
US 5243116	A 07-09-1993	US 4891448 A US 5004841 A AT 142187 T AU 2561788 A BR 8806201 A CA 1322744 A1 CN 1042897 A ,B DE 3855508 D1 DE 3855508 T2 DK 649188 A EP 0317907 A2 ES 2091182 T3 FI 885405 A ,B, IL 88425 A JP 1165531 A JP 2688430 B2 KR 9106253 B1 KR 9406189 B1 NO 885197 A ,B, NZ 226979 A US 5015797 A US 5175135 A US 5198595 A US 5202516 A	02-01-1990 02-04-1991 15-09-1996 25-05-1989 15-08-1989 05-10-1993 13-06-1990 10-10-1996 27-03-1997 24-05-1989 31-05-1989 01-11-1996 24-05-1989 15-07-1992 29-06-1989 10-12-1997 19-08-1991 11-07-1994 24-05-1989 25-06-1991 14-05-1991 29-12-1992 30-03-1993 13-04-1993
WO 9745384	A 04-12-1997	AU 3227897 A AU 737003 B2 AU 3228997 A BR 9709381 A BR 9709620 A CA 2255873 A1 CA 2256509 A1 CN 1224408 A ,B CN 1222898 A ,B EA 2376 B1 EP 0914310 A1 EP 0912473 A1 JP 2000511194 T JP 2001504084 T KR 2000016114 A US 2002137977 A1 WO 9745384 A1 WO 9745387 A1 US 6111157 A US 5994603 A	05-01-1998 09-08-2001 05-01-1998 10-08-1999 10-08-1999 04-12-1997 04-12-1997 28-07-1999 14-07-1999 25-04-2002 12-05-1999 06-05-1999 29-08-2000 27-03-2001 25-03-2000 26-09-2002 04-12-1997 04-12-1997 29-08-2000 30-11-1999
EP 0687500	A 20-12-1995	IT 1270230 B AT 189862 T AU 2165295 A CA 2151889 A1	29-04-1997 15-03-2000 04-01-1996 17-12-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/31993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0687500	A	DE 69515142 D1	30-03-2000
		DE 69515142 T2	24-08-2000
		DK 687500 T3	05-06-2000
		EP 0687500 A1	20-12-1995
		ES 2142972 T3	01-05-2000
		JP 8103658 A	23-04-1996
		RU 2147929 C1	27-04-2000
		US 6084143 A	04-07-2000
		US 5811612 A	22-09-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI, GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU, ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,O M,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 サムソン , モハメド・エス

オランダ・4504エイエル ニーウブリート・プリンセスウイルヘルミナストラート 5 1

(72)発明者 メイマ , ガルムト・アール

オランダ・テルネウゼン 4535ジエイビー・フェルレマンストラート 7 5

F ターム(参考) 4G069 AA02 BA07A BA07B BC51A BD01A BD01B CB25 CB43 CB62 DA06
EC06X EC06Y EC07X EC07Y EC18X EC18Y ZA06A ZA06B ZA09A ZA19A
ZA19B ZA32A ZC01 ZC04 ZC07 ZD01 ZD04 ZE05 ZF02A ZF03A
ZF07A ZF07B
4G169 AA02 BA07A BA07B BC51A BD01A BD01B CB25 CB43 CB62 DA06
EC06X EC06Y EC07X EC07Y EC18X EC18Y ZA06A ZA06B ZA07A ZA07B
ZA09A ZA19A ZA19B ZA32A ZC01 ZC04 ZC07 ZD01 ZD04 ZE05
ZF02A ZF03A
4H006 AA02 AC29 BA55 BA71 BA85 BC18 DA15 DA25 DA30 DA46
4H039 CA19 CJ90 CL60