

(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2005-538842

(P2005-538842A)

(43) 公表日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**B01J 35/10**  
**B01J 21/08**  
**B01J 23/26**  
**B01J 23/50**  
**B01J 23/52**

F 1

B01J 35/10  
B01J 21/08  
B01J 23/26  
B01J 23/50  
B01J 23/52

テーマコード(参考)

4C048  
4G169  
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-538457 (P2004-538457)  
(86) (22) 出願日 平成15年9月17日 (2003.9.17)  
(85) 翻訳文提出日 平成17年5月11日 (2005.5.11)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2003/030009  
(87) 國際公開番号 WO2004/026473  
(87) 國際公開日 平成16年4月1日 (2004.4.1)  
(31) 優先権主張番号 10/246,495  
(32) 優先日 平成14年9月18日 (2002.9.18)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

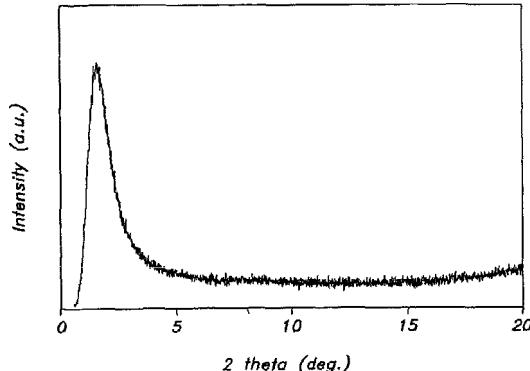
(71) 出願人 391011227  
エービービー ルマス グローバル イン  
コーポレイテッド  
A B B L U M M U S C R E S T I N  
C O R P O R A T E D  
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07  
003-3096 ブルームフィールド  
プロード ストリート 1515  
(74) 代理人 100087550  
弁理士 梅村 華爾  
(72) 発明者 シャン ジッピング  
アメリカ合衆国、N J 07003、ブル  
ームフィールド、ダーベイ ストリート  
156

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】中細孔物質および有機化合物の選択的酸化用のその使用

## (57) 【要約】

炭化水素および他の有機化合物の選択的酸化に特に有用な物質は、微細孔および中細孔に基づく少なくとも9.7体積パーセントの中細孔を有する非結晶性多孔質無機酸化物と、一つまたは複数の遷移金属および一つまたは複数の貴金属から成る群より選択される少なくとも一つの触媒活性金属とを含む。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

a) 微細孔および中細孔に基づく少なくとも 97 体積パーセントの相互に接続した中細孔を有する非結晶性多孔質無機酸化物と、

b) 一つまたは複数の遷移金属および一つまたは複数の貴金属から成る群より選択される少なくとも一つの触媒活性金属と、

を含むことを特徴とする物質。

**【請求項 2】**

遷移金属は、チタン、バナジウム、銅、ジルコニウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル、コバルト、クロム、モリブデン、およびタンクスチタンから成る群より選択されることを特徴とする請求項 1 記載の物質。 10

**【請求項 3】**

貴金属は、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム、およびオスミウムから成る群より選択されることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 4】**

触媒活性金属は、金または銀であることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 5】**

触媒活性金属は、クロムであることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 6】**

触媒活性金属は、チタンであることを特徴とする請求項 1 記載の物質。 20

**【請求項 7】**

非結晶性多孔質無機酸化物は、0.5°と 2.5°との間に 2 のピークを有する X 線回折パターンによって特徴付けられる請求項 1 記載の物質。 20

**【請求項 8】**

非結晶性多孔質無機酸化物は、少なくとも 98 体積パーセントの中細孔を含有することを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 9】**

中細孔は、約 2 nm から約 25 nm の範囲の大きさを有することを特徴とする請求項 1 記載の物質。 30

**【請求項 10】**

無機酸化物は、酸化ケイ素であることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 11】**

無機酸化物は、酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 12】**

遷移金属の重量組成百分率は、約 60 % 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 13】**

遷移金属の重量組成は、約 0.001 % から約 20 % の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 14】**

貴金属の重量百分率組成は、約 60 % 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の物質。 40

**【請求項 15】**

貴金属の重量百分率組成は、約 0.1 % から約 40 % の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の物質。

**【請求項 16】**

a) 少なくとも一つの無機酸化物の供給源と、少なくとも一つの中細孔形成剤と、任意選択的な一つまたは複数の触媒活性遷移金属の供給源とを組み合わせて合成混合物を形成し、

b) 合成混合物を乾燥し、 50

c ) 乾燥した合成混合物を、少なくとも 97 体積パーセントの中細孔を有する非結晶性担体構造を形成するのに十分な長さの時間、か焼温度に加熱し、

d ) 少なくとも一つの触媒的に活性な貴金属と遷移金属の一方または両方を触媒内に組み込む、

工程を有することを特徴とする、触媒を作成する方法。

【請求項 17】

無機酸化物は、酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素から成る群より選択されることを特徴とする請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

無機酸化物の供給源は、ケイ素アルコキシドおよびアルミニウムアルコシキドから成る群より選択されることを特徴とする請求項 17 記載の方法。 10

【請求項 19】

ケイ素アルコキシドは、オルトケイ酸テトラエチルであり、アルミニウムアルコキシドは、アルミニウムイソプロポキシドであることを特徴とする請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

触媒的に活性な遷移金属は、工程 (a) において遷移金属を含有する化合物を無機酸化物の供給源と組み合わせて合成混合物を形成することによって触媒内に組み込まれることを特徴とする請求項 16 記載の方法。

【請求項 21】

触媒的に活性な遷移金属は、乾燥した合成混合物をか焼温度に加熱する工程 (c) の後において遷移金属を含有する化合物を触媒内に組み込むことによって触媒内に組み込まれることを特徴とする請求項 16 記載の方法。 20

【請求項 22】

遷移金属は、チタン、バナジウム、銅、ジルコニウム、マンガン、亜鉛、クロム、モリブデン、タングステン、ニッケル、コバルト、および鉄から成る群より選択されることを特徴とする請求項 16 記載の方法。

【請求項 23】

遷移金属を含有する化合物は、チタンのアルコキシドであることを特徴とする請求項 20 記載の方法。

【請求項 24】

チタンのアルコキシドは、チタン<sub>n</sub>-ブトキシドであることを特徴とする請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

乾燥した合成混合物をか焼温度に加熱することは、乾燥した合成混合物を、約 2 時間から約 96 時間の長さの時間、約 120 から約 200 の温度に加熱することを含むことを特徴とする請求項 16 記載の方法。

【請求項 26】

貴金属は、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム、およびオスミウムから成る群より選択されることを特徴とする請求項 16 記載の方法。

【請求項 27】

少なくとも一つの触媒的に活性な貴金属または遷移金属を触媒内に組み込む工程 (d) は、貴金属と遷移金属の一方または両方の可溶性で分解可能な化合物の溶液で非結晶性担体構造を含浸させ、その後、貴金属化合物と遷移金属化合物の一方または両方を分解することを含むことを特徴とする請求項 16 記載の方法。 40

【請求項 28】

貴金属化合物と遷移金属化合物の一方または両方を分解する工程は、貴金属と遷移金属の一方または両方を含浸させた非結晶性担体を、貴金属化合物と遷移金属化合物の一方または両方を分解するのに十分な温度でか焼することを含むことを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

50

貴金属は、金または銀であることを特徴とする請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 0】

中細孔形成剤は、グリセロール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエタノールアミン、スルホラン、テトラエチレンペントアミン、およびジエチルグリコール=ジベンゾアートから成る群より選択されることを特徴とする請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 3 1】

少なくとも一つの触媒的に活性な貴金属と遷移金属の一方または両方を組み込む工程 (d) は、触媒的に活性な貴金属と遷移金属の両方を触媒内に組み込むことを含むことを特徴とする請求項 1 6 記載の方法。

10

【請求項 3 2】

有機化合物を、触媒の存在下、部分酸化反応条件下、酸化剤と接触させる、ことを含む、有機化合物の選択的酸化のためのプロセスであって、

触媒は、微細孔および中細孔に基づく少なくとも 97 体積パーセントの中細孔を有する非結晶性多孔質無機酸化物と、一つまたは複数の遷移金属および一つまたは複数の貴金属から成る群より選択される少なくとも一つの触媒活性金属とを含むことを特徴とするプロセス。

【請求項 3 3】

有機化合物は、アルケンであり、選択的酸化プロセスは、対応するエポキシドを製造するためのアルケンのエポキシ化を含むことを特徴とする請求項 3 2 記載のプロセス。

20

【請求項 3 4】

アルケンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ブタジエン、ペンテン、ヘキセン、1-オクテン、およびシクロヘキセンから成る群より選択され、酸化剤は、酸素、酸素含有气体、過酸化水素、窒素酸化物、有機ヒドロペルオキシド、および有機過酸から成る群より選択され、反応条件は、約 50 から約 250 の温度、ほぼ大気圧から約 60 バールの圧力、および約 10 W H S V から約 2000 W H S V の空間速度を含むことを特徴とする請求項 3 3 記載のプロセス。

【請求項 3 5】

触媒活性金属は、チタン、クロム、バナジウム、金、および銀から成る群より選択されることを特徴とする請求項 3 2 記載のプロセス。

30

【請求項 3 6】

有機化合物は、アルカンであり、選択的酸化プロセスは、対応するケトンまたはアルコールを製造するためのアルカンの部分酸化であることを特徴とする請求項 3 2 記載のプロセス。

【請求項 3 7】

アルカンは、プロパン、ブタン、ペンタン、およびシクロヘキサンから成る群より選択され、酸化剤は、酸素、酸素含有气体、過酸化水素、窒素酸化物、有機ヒドロペルオキシド、および有機過酸から成る群より選択され、反応条件は、約 0 から約 200 の温度、約 1 バールから約 30 バールの圧力、および約  $100 \text{ hr}^{-1}$  から約  $1000 \text{ hr}^{-1}$  の空間速度を含むことを特徴とする請求項 3 6 記載のプロセス。

40

【請求項 3 8】

有機化合物は、ケトンであり、選択的酸化プロセスは、対応するオキシムを製造するためのケトンのアンモオキシム化であることを特徴とする請求項 3 2 記載のプロセス。

【請求項 3 9】

ケトンは、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサン、およびシクロドデカノンから成る群より選択され、酸化剤は、アンモニアと混合された過酸化水素または窒素酸化物であり、反応条件は、約 25 から約 150 の温度、約 1 気圧から約 10 気圧の圧力を含むことを特徴とする請求項 3 8 記載のプロセス。

【請求項 4 0】

有機化合物は、芳香族化合物であり、選択的酸化プロセスは、少なくとも一つのヒドロ

50

キシリル基を芳香環構造に付加するための芳香族化合物のヒドロキシリル化であることを特徴とする請求項 3 2 記載のプロセス。

【請求項 4 1】

芳香族化合物は、ベンゼンおよびトルエンから成る群より選択され、酸化剤は、酸素、酸素含有気体、過酸化水素、窒素酸化物、有機ヒドロペルオキシド、および有機過酸から成る群より選択され、反応条件は、125から約500の温度、および65以下の圧力を含むことを特徴とする請求項 4 0 記載のプロセス。

【請求項 4 2】

触媒活性遷移金属は、チタン、バナジウム、およびクロムから成る群より選択されることを特徴とする請求項 3 2 記載のプロセス。

10

【請求項 4 3】

触媒活性貴金属は、金または銀であることを特徴とする請求項 3 2 記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中細孔物質、特に触媒物質に関し、さらに、有機化合物、特に炭化水素の選択的酸化のための中細孔物質の使用に関する。

【0002】

(関連出願の相互参照)

本願は、優先権の主張を受けている、米国特許第 6,358,486 号として既に発行された1999年9月7日に出願された米国特許出願番号第 09/390,276 号の一部継続出願である2001年11月27日に出願され参照することにより本願に組み込まれる米国特許出願番号第 09/995,227 号の一部継続出願である。

20

【背景技術】

【0003】

有機化合物の選択的酸化のためのさまざまなプロセスおよび触媒が知られている。例えば、米国特許第 5,948,683 号(ケーマー (Koermer) ら)には、炭化水素の存在下の不飽和炭化水素の選択的酸化のための触媒物質が開示されている。この触媒物質は、セリア粒子をリン酸塩溶液と混合し、次いで溶液から分離後に粒子をか焼することによって作成されたリン酸塩処理セリアを含む。

30

【0004】

米国特許第 5,811,599 号(アリブ (Alive) ら)には、ケイ酸チタン触媒の存在下、過酸化水素の水溶液を用いる炭化水素の酸化のためのプロセスが開示されている。

【0005】

米国特許第 5,707,917 号(ジウス (Gues) ら)には、一つまたは複数の金属酸化物に基づく担体と、この担体の表面上に分散されたバナジウム-リン酸化物とを含む炭化水素の選択的酸化のための触媒が開示されている。このプロセスは、酸化および還元相を含む。炭化水素は、還元相において触媒と接触し、酸化または非酸化形態において触媒上に吸収される。付加された触媒は次いで、酸化相にされ、所望の生成物が、気体状酸素の存在下、形成されて、次いで分離される。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

依然として、炭化水素およびその他の有機化合物の選択的酸化のための改良されたプロセスおよび触媒が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

ここでは、微細孔 (micro pore) および中細孔 (mesopore) に基づく少なくとも 97 体積パーセントの中細孔と、一つまたは複数の遷移金属および一つまたは

50

複数の貴金属から選択された少なくとも一つの触媒活性金属とを有する非結晶性多孔質無機酸化物を含む物質が提供される。さらにここでは、この物質を作成する方法と、有機化合物の選択的酸化のための触媒としてのこの物質の使用とが提供される。

【0008】

上記のプロセスおよび触媒はここでは、非常に高い選択性を有する炭化水素およびその他の有機化合物の選択的酸化に備える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図面を参照して以下にさまざまな実施態様を説明する。

【0010】

本発明の触媒は、構造が実質的に中細孔である三次元の安定した多孔質無機酸化物物質を含む。この物質は、非結晶性の構造であるが、規則的な（擬結晶性）構造を有する。中細孔物質は、米国特許第6,358,486B1号に記載されており、この特許は、参照によりその全体がここに組み込まれる。触媒はさらに、一つまたは複数の貴金属および一つまたは複数の遷移金属の一方または両方を含む。

【0011】

本発明の非晶質無機酸化物物質は一般に、中細孔（mesopore）および微細孔（micropore）を含む。微細孔は、約2nm未満の直径を有する細孔として定義される。中細孔は、約2nmから約50nmの直径を有する細孔として定義される。本発明の無機酸化物物質は、少なくとも約97%、好ましくは少なくとも約98%の中細孔の体積百分率を有する。

【0012】

好ましい多孔質シリカ含有触媒担体を作成する方法は、米国特許第6,358,486B1号に記載されている。N<sub>2</sub>多孔度測定法で測定された好ましい触媒の平均中細孔径は、約2nmから約25nmの範囲である。一般に中細孔無機酸化物は、（1）水中の無機酸化物の前駆物質と、（2）酸化物前記物質とまたは前駆物質から生成される酸化物化学種とよく混合し好ましくはそれと水素結合を形成する有機錫型剤と、の混合物を加熱することによって調製される。

【0013】

出発物質は一般に、非晶質物質であり、酸化ケイ素または酸化アルミニウムなどの一つまたは複数の無機酸化物から構成でき、付加的な金属酸化物を含むかあるいは含まない。ケイ素原子またはアルミニウム原子は、チタン、バナジウム、銅、ジルコニウム、マンガン、亜鉛、クロム、モリブデン、タンゲステン、ニッケル、コバルト、および鉄、および同様のものなどの触媒活性遷移金属原子によって部分的に置換され得る。遷移金属の重量による組成は好ましくは、触媒の全体重量に基づいて約60%以下、より好ましくは約0.001%から約20%である。付加的な金属は、任意選択的に、中細孔を含有する構造を製造するプロセスを開始する前に物質内へ組み込むことができる。例えば、遷移金属アルコキシド、ケイ素またはアルミニウムアルコキシド（例えば、オルトケイ酸テトラエチル「TEOS」、またはアルミニウムイソプロポキシド）、および有機錫型剤を含有する均一合成混合物が、調製され得る。合成混合物は次いで、熟成し、乾燥し、およびか焼して中細孔構造を生成することができる。合成混合物の乾燥は、合成混合物を、水を追い出すことと有機液体を蒸発させることの一方または両方を行うのに十分な長さの時間、約50から約150、好ましくは60から約120の乾燥温度に加熱することによって実施できる。乾燥混合物のか焼は、乾燥混合物を、中細孔構造を形成するのに十分な長さの時間、約300から約1,000、好ましくは約400から約700のか焼温度に加熱することによって実施できる。か焼時間は一般に、少なくとも一部はか焼温度に依存して、約2時間から約40時間の範囲である。

【0014】

水の除去および有機化合物の蒸発の一方または両方のための加熱後でか焼前、乾燥混合物を、約2時間から約96時間の長さの時間、約130から約200の温度におい

10

20

30

40

50

て容器内で加熱する任意選択的な工程がある。この工程は、最終組成物の中細孔径、表面積、および細孔体積を操作するために使用できる。

【0015】

物質の調製後に、系内の陽イオンが、任意選択的に、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、その他）のイオンなどの他のイオンと置換され得る。

有機中細孔形成鋳型剤は好ましくは、グリセロール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、および同様のものなどのグリコール（2つまたはそれを超えるヒドロキシル基を含む化合物）を含み、あるいは、トリエタノールアミン、スルホラン、テトラエチレンペニタアミン、およびジエチルグリコール＝ジベンゾアートから成る群の1つまたは複数の要素を含む。好ましくは鋳型剤は、少なくとも約150の沸点を有する。

10

【0016】

中細孔性触媒担体は、擬結晶性物質（すなわち、現在利用可能なX線回折技術によって結晶性が観察されない）である。中細孔の壁厚は、好ましくは約3nmから約25nmである。BET（N<sub>2</sub>）によって決定された触媒担体の表面積は、好ましくは約400m<sup>2</sup>/gから約1200m<sup>2</sup>/gの範囲である。触媒細孔体積は、好ましくは約0.3cm<sup>3</sup>/gから約2.2cm<sup>3</sup>/gの範囲である。

20

【0017】

混合時、適切に選択された活性金属が、鋳型（例えば、トリエタノールアミンすなわち「TEA」と）と錯体を形成する。乾燥後、遊離の有機化合物（TEAなど）と一緒に錯体は、中細孔のための鋳型剤として作用する。次に、か焼時に錯体は分解し、どのような有機化学種も除去される。その結果として、遷移金属が、中細孔の内部表面を被覆する。遷移金属の付加に応じて、これら遷移金属の配位状態を制御できる。大部分の活性点は、中細孔表面上に選択的に富化されているので、容易に接近できる。さらに、三次元の中細孔系は、粒子内物質移動も容易にする。

20

【0018】

無機酸化物担体は、遷移金属を含むものもまたは含まないものも、その内部に触媒有効量の一つまたは複数の、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、イリジウム（Ir）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、レニウム（Re）、またはオスミウム（Os）などの貴金属を組み込むことによってさらに修飾できる。これらの貴金属は、中細孔内に10nmまたはそれより小さい直径を有するナノの大きさの粒子を形成する。貴金属の重量百分率は、触媒全体の重量に基づいて、約60%以下、好ましくは約0.1%から約40%の範囲とすることができる。

30

【0019】

貴金属は、イオン交換などの任意の適切な方法によって、あるいは、貴金属の可溶性で分解可能な化合物の溶液で無機酸化物を含浸させ、次いで、含浸させた無機酸化物を洗浄し、乾燥し、さらにか焼などのプロセスに掛けて貴金属化合物を分解し、それによって、無機酸化物の細孔内に遊離の貴金属を有する活性化触媒を製造することによって、無機中細孔酸化物内へ組み込むことができる。適切な貴金属化合物としては、硝酸塩、塩化物、アンモニウム錯体、および同様のものなどの塩が挙げられる。

40

【0020】

貴金属含浸無機酸化物触媒の洗浄は、任意選択的に、いくつかの陰イオンを除去するために水で実施される。水およびその他の揮発性化合物の一方または両方を除去するための触媒の乾燥は、触媒を、約50から約190の乾燥温度に加熱することによって達成できる。触媒を活性化させるためのか焼は、十分な長さの時間、約150から約600の温度で実施できる。一般にか焼は、少なくとも一部はか焼温度に依存して、2から40時間で実施できる。

【0021】

結果として得られた触媒は、以下に記載するものなどの選択的酸化プロセスにおいて使用できる。

50

## 【0022】

A) エポキシドを製造するためのアルケンのエポキシ化。適切なアルケンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン（1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン）ブタジエン、ペンテン、直鎖または分枝鎖ヘキセン、1-オクテン、シクロヘキセン、および同様のものなどのC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>不飽和炭化水素化合物が挙げられる。酸化剤としては、酸素、酸素含有気体、過酸化水素（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）、窒素酸化物、有機ヒドロペルオキシド、有機過酸、および同様のものを挙げることができる。エポキシ化は一般に、約300から約3000、好ましくは約500から約2500の温度、ほぼ大気圧から約40バールの圧力、および約10WHSVから約2000WHSVの空間速度で行われる。反応は、気相、液相、または混合（気体／液体）相で行うことができる。

10

## 【0023】

B) ケトン誘導体またはアルコール誘導体を製造するためのアルカンの部分酸化。適切なアルカンとしては、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン、および同様のものが挙げられる。適切な酸化剤としては、酸素、酸素含有気体、過酸化水素、窒素酸化物、有機ヒドロペルオキシド、および有機過酸を挙げることができる。アルカンのケトンへの部分酸化は一般に、約0から約200の温度、約1バールから約30バールの圧力、および約100hr<sup>-1</sup>から約100,000hr<sup>-1</sup>の空間WHSV速度で行われる。アルコール生成は一般に、約60から約450の温度、および約60バール以下の圧力下で行われる。反応は、気相、液相、または混合相で行うことができる。

20

## 【0024】

C) アルコールの部分酸化。適切なアルコールとしては、例えば、ベンジルアルコール、フェニルエタノール、フェノール、桂皮アルコールが挙げられる。適切な酸化剤としては、酸素、酸素含有気体、過酸化水素、窒素酸化物、有機ヒドロペルオキシド、および有機過酸を挙げることができる。たとえば、ベンズアルデヒドは、たとえば銅（Cu）を含む、本発明の開示の触媒を用いて、約300から約500で約20バール以下の圧力でベンジルアルコールを部分酸化することによって得ることができる。

30

## 【0025】

D) ヒドロキシル基を芳香環構造に付加するための芳香族化合物のヒドロキシル化。芳香族化合物としては好ましくは、ベンゼンおよびトルエンが挙げられるが、他の芳香族化合物も使用可能である。適切な酸化剤としては、酸素、酸素含有気体、過酸化水素、窒素酸化物、有機ヒドロペルオキシド、および有機過酸を挙げることができる。ベンゼンのフェノールへの酸化およびトルエンのクレゾールへの酸化は、約25から約500の温度、65バール以下の圧力で実行できる。プロセスは、蒸留塔反応器において100を超えて270までの範囲の温度、および約0.1気圧から約45気圧の範囲のベンゼン分圧で行うこともできる。

30

## 【0026】

E) 対応するオキシムを製造するためのアンモニア（NH<sub>3</sub>）および過酸化水素または窒素酸化物を用いるケトンのアンモオキシム化。適切なケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、アセトフェノン、シクロヘキサン、シクロドデカノン、および同様のものが挙げられる。反応条件としては一般に、約25から約150、好ましくは40から約120の温度、約1から10気圧、好ましくは1から5気圧の圧力が挙げられる。

40

## 【0027】

本発明のさまざまな特徴を、以下に与えられる実施例によって例示する。結果として得られた物質のX線粉末回折パターン（XRD）は、黒鉛モノクロメーターを備えるフィリップス（Philips）PW1840回折計によってCuK $\alpha$ 放射を用いて記録した。資料は、0.02°刻みで0.5～40°の2の範囲で走査した。透過電子顕微鏡法（TEM）は、300kVで作動される電子源としてLaB<sub>6</sub>フィラメントを有するフィリップス（Philips）CM30T電子顕微鏡を用いて実施した。窒素吸着等温線は、77Kにおいてクァンタクローム オートソープ-6B（Quantachrome a

50

uto sorb-6B)によって測定した。中多孔度は、BHQモデルを用いて計算した。全ての組成部は、特に指定しない限り重量による。

【実施例1】

【0028】

チタンを含有する本発明の触媒を、以下の手順に従って調製し、試験した。まず、1.1部のチタン(IV)n-ブトキシドを、35.0部のオルトケイ酸テトラエチル(「TEOS」と混合した。次いで25.3部のトリエタノールアミン(「TEA」)を、攪拌しながら上記混合物に滴下して添加した。1時間攪拌した後、21.3部の脱イオン水を、攪拌しながら上記混合物に滴下して添加した。さらに1時間攪拌した後、17.3部の水酸化テトラエチルアンモニウム(「TEAOH」)(25%)を、上記混合物に滴下して添加した。最終の均一混合物を、室温で24時間熟成し、100で24時間乾燥し、次いで、1min<sup>-1</sup>の傾斜速度で空気中、700で10時間、か焼した。

10

【0029】

結果として得られた物質のXRDパターンを図1Aに示すが、これは、2が約1.0°において0.5°と2.5°の間に唯一の強いピークを示し、生成物が中構造物質であることを示している。図1Bは、結果として得られた物質のTEM画像である。図1Bは、湾曲し曲がりくねった細孔がランダムに接続されて三次元細孔ネットワークを形成するのを示している。窒素吸着により決定されたこの物質の BET表面積は、約917m<sup>2</sup>/gであった。図2を参照すると、この物質の平均中細孔直径は、4.5nmであり、全細孔体積は、約0.89cm<sup>3</sup>/gであった。

20

【0030】

次に、酸化剤としてtert-ブチルヒドロペルオキシドを用いて触媒活性を立証し定量化するためのモデル反応としてシクロヘキセンのエポキシ化を用い、40でN<sub>2</sub>下で行った。反応混合物は、1部の触媒、9.6部のシクロヘキセン(99%のもので、使用前に無水MgSO<sub>4</sub>を用いて乾燥したもの)、および13.2部のジクロロメタン(99%)から構成された。試料は、ガスクロマトグラフィー(WAX 52 CB)によって分析した。6時間後、約45.6%のシクロヘキセンが、ほぼ100%の選択性で変換された。回転頻度(1時間当たり1モルのチタン当たり変換されるシクロヘキセンのモル数)は、20.2h<sup>-1</sup>であった。

30

【比較例A】

【0031】

Ti-MCM-41と称する本発明に従わないチタン支持触媒を、以前の報告(L.Y. Chen, G.K. Chuah, S.Jaenickel, Catal. Lett. 50 (1998))に述べられた手順に従って合成した。これは、934m<sup>2</sup>/gのBET表面積と、約3.3nmの平均細孔直径とを有した。これは、実施例1と同一の条件下で試験したが、わずか3.6h<sup>-1</sup>の回転頻度を示し、それは、実施例1の触媒によって得られたシクロヘキセン変換の20%未満であった。

【実施例2】

【0032】

ナノの大きさの金の粒子を、実施例1で調製した触媒内に導入した。重量で0.34部のHAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>Oを400部のH<sub>2</sub>Oに添加することによって、AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>の水溶液を調製した。これを、70に加熱し、そのpHを、NaOH水溶液を用いて約7.0に調節した。次いで2部の実施例1の触媒を上記の溶液中に懸濁させ、pHを再び7.0に調節した。懸濁液は、70で1時間熟成し、蒸留水で3回洗浄し、100で2時間乾燥し、最後に空気中、300で4時間か焼した。

40

【0033】

プロピレンからプロピレンオキシドへの気相エポキシ化を、触媒を充填した垂直固定層石英反応器内で行った。反応物原材料は、触媒の10,000h<sup>-1</sup>mlg<sup>-1</sup>の気体状の時間的な空間速度(GHSV)でAr中にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>、およびO<sub>2</sub>をそれぞれ10体積%含有していた。反応温度は、120に保持した。原材料と生成物は、オンライン

50

ガスクロマトグラフィー ( G C ) によって分析した。約 3 . 5 % のプロピレンが、約 9 6 % の選択性でプロピレンオキシドに変換された。

【実施例 3】

【0034】

ケイ素を含む物質を、米国特許第 6 , 358 , 486 号の実施例 1 の手順に従って以下のように合成した。

【0035】

まず、重量で 1 . 3 部のアルミニウムイソプロポキシドを、39 . 1 部の水酸化テトラプロピルアンモニウム ( 40 % ) 水溶液に溶解した。次いで 47 . 88 部の T E A ( 97 % ) と 14 . 0 部の水とを混合した。水溶性 T E A 混合物は、攪拌下、アルミニウム含有混合物に滴下 ( 8 ~ 10 g / min ) して添加した。最後に、33 . 1 部の T E O S ( 98 % ) を、攪拌しながら、結果として得られた混合物に滴下 ( 4 ~ 6 g / min ) して添加した。最終の混合物を、室温で 48 時間熟成し、皿に広げて 1 . 0 ~ 1 . 2 cm の高さを有する層を形成し、静止空気炉内で 100 で 18 時間乾燥した。結果として得られた物質は、以下の手順を用いて空気中でか焼した。すなわち、物質は、1 / min の加熱速度で 500 に加熱し、次いで、4 時間保持し、次いで、1 / min の加熱速度で 550 に加熱し、次いで、10 時間保持した。

【0036】

結果として得られた物質を、AgNO<sub>3</sub> 水溶液の物質に含浸させることによって銀含有触媒を調製するのに使用した。含浸後、物質は、250 で 4 時間か焼した。含浸触媒は、ICP を用いて分析し、約 30 . 5 % の銀付加を示した。

【0037】

銀含有触媒は、大気条件下 220 で微小流反応器内に保持した。反応物の流れは、20 体積 % のエチレン、40 体積 % の酸素、および 40 体積 % の窒素を含有した。全体の反応物の流れ GHSV は、4 , 500 hr<sup>-1</sup> であった。生成物は、ガスクロマトグラフィーによって分析した。1 時間以内に、エチレンの変換は、19 . 8 % に到達し、エチレンオキシドへの選択性は、約 20 % であった。

【実施例 4】

【0038】

1 . 7 部のチタン ( IV ) n - プトキシド ( 99 % ) を、106 部の T E O S ( 98 % ) と混合した。次いで 77 部の T E A ( 97 % ) と 58 部の脱イオン水との混合物を、攪拌しながら上記混合物に滴下して添加した。約 1 時間の攪拌後、63 部の T E A O H ( 25 % ) を混合物に滴下して添加した。合成混合物の Si / Ti モル比は 100 であった。最終の均一混合物を、室温で 24 時間熟成し、98 で 24 時間乾燥し、次いで、1 / min の傾斜速度で空気中、650 で 10 時間、か焼した。物質の XRD パターンを図 3 に示す。

【実施例 5】

【0039】

重量で 3 . 4 部のチタン ( IV ) n - プトキシドを用いた以外は、実施例 4 と同じ手順に従い、混合物の Si / Ti 比は、50 であった。結果として得られた物質の XRD パターンを図 3 に示す。

【実施例 6】

【0040】

8 . 6 部のチタン ( IV ) n - プトキシドを用いた以外は、実施例 4 と同じ手順に従い、Si / Ti 比は、20 であった。結果として得られた物質の XRD パターンを図 3 に示す。

【実施例 7】

【0041】

17 . 2 部のチタン ( IV ) n - プトキシドを用いた以外は、実施例 4 と同じ手順に従い、Si / Ti 比は、10 であった。結果として得られた物質の XRD パターンを図 3 に示す。

示す。

#### 【0042】

実施例4～実施例7から理解できるように、最初の合成混合物内に適切な量のチタン化合物を添加することで、本発明の触媒物質のチタン付加を容易に制御できる。結果として得られた実施例4～実施例7の物質のXRDパターンは、これらの物質が中細孔であることを示している。

#### 【実施例8】

#### 【0043】

まず、1.2部(重量で)のクロム(III)アセチルアセトナト(97%)を、34.5部のTEOS(98%)と混合した。次いで25部のTEA(97%)を、攪拌しながら上記混合物に滴下して添加した。1時間攪拌した後、18.8部の脱イオン水を、攪拌しながら上記混合物に滴下して添加した。さらに1時間攪拌した後、20.5部の水酸化テトラエチルアンモニウム(25%)を、上記混合物に滴下して添加した。最終の均一混合物を、室温で24時間熟成し、100で24時間乾燥した。乾燥ゲルは、オートクレー部内で180で8時間加熱し、最後に、1 min<sup>-1</sup>の傾斜速度で空气中、650で10時間、か焼した。

#### 【0044】

図4は、この物質のXRDパターンを示しており、2が1.3°付近で強いピークを示す。窒素吸着は、618 m<sup>2</sup> / gの表面積、0.67 cm<sup>3</sup> / gの細孔体積、および5.5 nmの平均細孔径直径を示す。データは、この実施例8のクロム含有物質の構造が中細孔であることを示している。この物質は、実施例1と同一の条件下でシクロヘキセンのエポキシ化のための触媒として試験した。6時間後、約46%のシクロヘキセンが、約94%の選択性でシクロヘキセンエポキシドに変換された。

#### 【0045】

上述した説明は、多くの詳細を含むとはいえ、これらの詳細は、本発明の範囲の限定としてではなく、本発明の好ましい実施態様の単なる例示として解釈すべきである。当業者は、添付の請求項により規定される本発明の範囲および精神の中で他の多くの可能性を構想するであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0046】

【図1A】実施例1の触媒物質のX線回折パターンを示すグラフである。

【図1B】実施例1の触媒物質の透過電子顕微鏡画像である。

【図2】実施例1の触媒物質に関する細孔体積および細孔径データを示すグラフである。

【図3】実施例4、5、6、および7の触媒物質のX線回折パターンを示すグラフである。

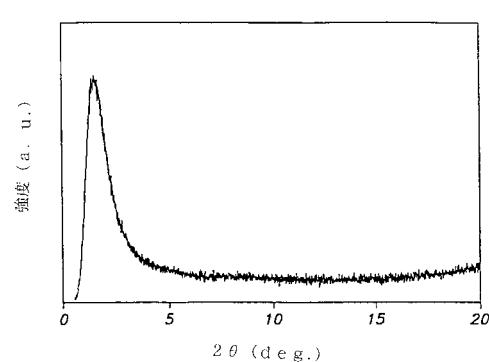
【図4】実施例8の触媒物質のX線回折パターンを示すグラフである。

10

20

30

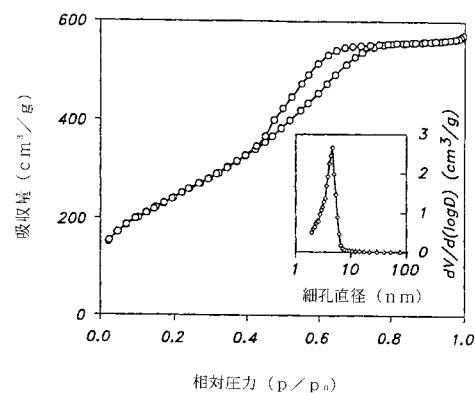
【図 1 A】



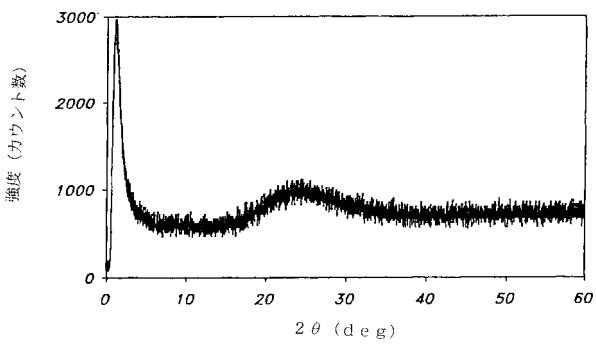
【図 1 B】



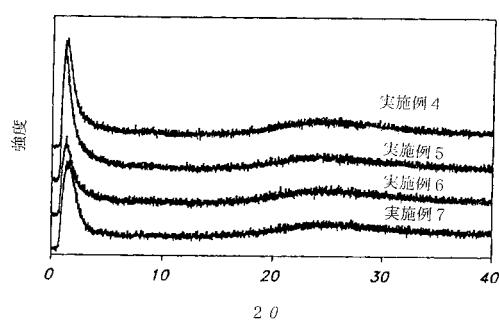
【図 2】



【図 4】



【図 3】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		In 'onal Application No PCT/US 03/30009												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J35/10 B01J23/38 B01J23/16 B01J23/70 C07D301/19 C07D301/10														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D 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) WPI Data, EPO-Internal														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category <sup>a</sup></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="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 00 15551 A (UNIV DELFT TECH ;ABB LUMMUS GLOBAL INC (US)) 23 March 2000 (2000-03-23) claim 19; examples 4,6 page 17, paragraph 1ST page 11, paragraph 3RD page 7, last paragraph -page 8, paragraph 1ST</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-11, 16-22, 25,26,30</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 985 636 A (DEGUSSA) 15 March 2000 (2000-03-15)  claims 1,2,11,12 page 5, line 51-58 page 6, line 19-22,34-44,51-53 page 7, line 2-21; examples</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,2,5,6, 9-11,16, 17, 20-23, 25,32</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table>			Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 00 15551 A (UNIV DELFT TECH ;ABB LUMMUS GLOBAL INC (US)) 23 March 2000 (2000-03-23) claim 19; examples 4,6 page 17, paragraph 1ST page 11, paragraph 3RD page 7, last paragraph -page 8, paragraph 1ST	1-11, 16-22, 25,26,30	X	EP 0 985 636 A (DEGUSSA) 15 March 2000 (2000-03-15)  claims 1,2,11,12 page 5, line 51-58 page 6, line 19-22,34-44,51-53 page 7, line 2-21; examples	1,2,5,6, 9-11,16, 17, 20-23, 25,32		-/-	
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 00 15551 A (UNIV DELFT TECH ;ABB LUMMUS GLOBAL INC (US)) 23 March 2000 (2000-03-23) claim 19; examples 4,6 page 17, paragraph 1ST page 11, paragraph 3RD page 7, last paragraph -page 8, paragraph 1ST	1-11, 16-22, 25,26,30												
X	EP 0 985 636 A (DEGUSSA) 15 March 2000 (2000-03-15)  claims 1,2,11,12 page 5, line 51-58 page 6, line 19-22,34-44,51-53 page 7, line 2-21; examples	1,2,5,6, 9-11,16, 17, 20-23, 25,32												
	-/-													
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.												
<b><sup>a</sup> Special categories of cited documents:</b> "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		Date of mailing of the international search report												
17 February 2004		02/03/2004												
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  Jourdan, A												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/30009

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 134 189 A (DEGUSSA) 19 September 2001 (2001-09-19)  page 4, line 2-12, 49-53 page 7, line 5-14 page 5, line 11-19, 35-38 page 6, line 30-37, 41-55	1,2,5,6, 9-11,16, 17, 20-23, 25,32, 33,40
Y	---	34-39, 41-43
X	US 5 951 962 A (ROSER JOACHIM ET AL) 14 September 1999 (1999-09-14)  column 1, line 65 -column 2, line 50 column 7, line 32 -column 8, line 12 column 8, line 36-44 column 8, line 57 -column 9, line 4 figure 2	1,2, 7-10,32, 33,40
X	WO 02 40402 A (CECA SA ;PLEE DOMINIQUE (FR)) 23 May 2002 (2002-05-23)  page 6, line 2; claims 1-5,9; tables 1,2 page 1, line 8,9 page 4, line 16-29	1,2,6,8, 10,11, 16,22
Y	EP 0 814 058 A (DEGUSSA) 29 December 1997 (1997-12-29) column 7, line 5-31	34-39, 41-43
A	US 6 309 998 B1 (HARTWELL GEORGE E ET AL) 30 October 2001 (2001-10-30) the whole document	1-43
P,X	US 2003/017943 A1 (MASCHMEYER THOMAS ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) claims 1-43	1-43
	-----	

Form PCT/ISA/21D (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/US 03/30009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0015551	A 23-03-2000	EP 0987220 A1 AU 6389299 A CA 2344250 A1 CN 1335819 T EP 1115656 A1 JP 2003525188 T NO 20011239 A WO 0015551 A1 US 6358486 B1		22-03-2000 03-04-2000 23-03-2000 13-02-2002 18-07-2001 26-08-2003 18-05-2001 23-03-2000 19-03-2002
EP 0985636	A 15-03-2000	DE 19841142 A1 DE 59900420 D1 EP 0985636 A1 JP 2000109312 A TW 486449 B		23-03-2000 20-12-2001 15-03-2000 18-04-2000 11-05-2002
EP 1134189	A 19-09-2001	EP 1134189 A1 AU 5213701 A WO 0168527 A1		19-09-2001 24-09-2001 20-09-2001
US 5951962	A 14-09-1999	DE 19639016 A1 DE 59705859 D1 EP 0831059 A1 JP 10152316 A TW 412503 B		26-03-1998 31-01-2002 25-03-1998 09-06-1998 21-11-2000
WO 0240402	A 23-05-2002	FR 2816609 A1 AU 1835602 A CA 2428734 A1 EP 1334066 A1 WO 0240402 A1		17-05-2002 27-05-2002 23-05-2002 13-08-2003 23-05-2002
EP 0814058	A 29-12-1997	DE 19624340 A1 BR 9703631 A CN 1168860 A ,B DE 59700056 D1 EP 0814058 A1 ES 2132984 T3 ID 17360 A JP 3166904 B2 JP 10095610 A SG 52988 A1 TW 416866 B US 2001001656 A1 US 5919430 A US 2001055562 A1 ZA 9705388 A		08-01-1998 10-11-1998 31-12-1997 04-02-1999 29-12-1997 16-08-1999 24-12-1997 14-05-2001 14-04-1998 28-09-1998 01-01-2001 24-05-2001 06-07-1999 27-12-2001 05-01-1998
US 6309998	B1 30-10-2001	US 6031116 A US 2002052290 A1 AU 711847 B2 AU 3511597 A AU 736456 B2 AU 5905898 A BR 9710122 A BR 9714951 A CN 1268072 A ,B DE 69704869 D1		29-02-2000 02-05-2002 21-10-1999 21-01-1998 26-07-2001 19-01-1999 10-08-1999 17-10-2000 27-09-2000 21-06-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	onal Application No
PCT/US 03/30009	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6309998	B1	DE 69704869 T2	30-08-2001
		EP 1314473 A2	28-05-2003
		EP 0918762 A1	02-06-1999
		EP 1024895 A1	09-08-2000
		ID 23423 A	20-04-2000
		JP 2000514428 T	31-10-2000
		JP 2002516591 T	04-06-2002
		US 2002161250 A1	31-10-2002
		WO 9900188 A1	07-01-1999
		US 2003144141 A1	31-07-2003
		US 6323351 B1	27-11-2001
		AU 711962 B2	28-10-1999
		AU 3586997 A	21-01-1998
		AU 712698 B2	11-11-1999
		AU 3646497 A	21-01-1998
		BR 9710124 A	10-08-1999
		BR 9710995 A	14-03-2000
		CN 1446630 A	08-10-2003
		CN 1223644 A ,B	21-07-1999
		CN 1226241 A ,B	18-08-1999
		DE 69708880 D1	17-01-2002
		DE 69708880 T2	11-04-2002
		DE 69710472 D1	21-03-2002
		DE 69710472 T2	01-08-2002
		EP 0915861 A1	19-05-1999
		EP 0917532 A1	26-05-1999
		ES 2156391 T3	16-06-2001
		ES 2164358 T3	16-02-2002
		ES 2168653 T3	16-06-2002
		JP 2001505184 T	17-04-2001
		JP 2000514429 T	31-10-2000
		KR 2000022388 A	25-04-2000
		KR 2000022553 A	25-04-2000
		KR 2000022554 A	25-04-2000
		RU 2189378 C2	20-09-2002
		WO 9800413 A1	08-01-1998
		WO 9800414 A1	08-01-1998
		WO 9800415 A1	08-01-1998
		US 5965754 A	12-10-1999
US 2003017943	A1 23-01-2003	US 2002074263 A1	20-06-2002
		WO 03045548 A1	05-06-2003
		US 2003188991 A1	09-10-2003
		AU 3893900 A	10-04-2001
		BR 0013787 A	27-08-2002
		CA 2384090 A1	15-03-2001
		CN 1387496 T	25-12-2002
		EP 1214272 A1	19-06-2002
		JP 2003508333 T	04-03-2003
		WO 0117901 A1	15-03-2001

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 35/04	B 0 1 J 35/04	C
B 0 1 J 37/02	B 0 1 J 37/02	1 0 1 A
B 0 1 J 37/08	B 0 1 J 37/08	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 D 301/10	C 0 7 D 301/10	
C 0 7 D 303/04	C 0 7 D 303/04	

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

(72)発明者 マスケメヤー トーマス

オランダ国、N L - 2 6 2 5 L H デルフ、ウイルヘルミナーレン 1 3 9

(72)発明者 ジャンセン ジャコバス コーネリス

オランダ国、N L - 2 6 2 5 L L デルフ、グラビジョホフ 1

F ターム(参考) 4C048 AA01 AA04 BB01 BB02 BC01 CC01 UU03 XX05

4G169 AA03 AA08 AA12 BA01A BA01B BA02A BA02B BA20B BA21C BB04A  
 BB04B BC29A BC31A BC32A BC32B BC33A BC33B BC35A BC50A BC50B  
 BC51A BC54A BC58A BC58B BC59A BC60A BC62A BC64A BC66A BC67A  
 BC68A BC69A BC70A BC71A BC73A BC74A BC75A BE06C BE11C BE14C  
 CB07 CB08 CB09 DA06 EB19 EC06X EC07Y EC14X EC14Y EC15X  
 EC18X EC25 EC26 FA01 FA02 FB04 FB14 FB17 FB30 FB36  
 FC02 FC03 FC06 FC07 FC08  
 4H039 CA63 CC40