

(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2005-519188

(P2005-519188A)

(43) 公表日 平成17年6月30日(2005.6.30)

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

C22C 9/01

F I

C22C 9/01

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-571516 (P2003-571516)  
 (86) (22) 出願日 平成15年2月28日 (2003.2.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年8月30日 (2004.8.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/SE2003/000348  
 (87) 国際公開番号 W02003/072837  
 (87) 国際公開日 平成15年9月4日 (2003.9.4)  
 (31) 優先権主張番号 0200636-9  
 (32) 優先日 平成14年2月28日 (2002.2.28)  
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)

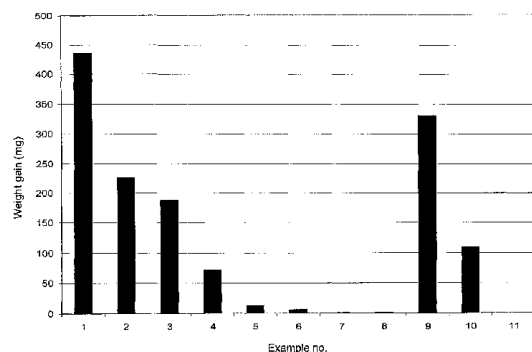
(71) 出願人 390038003  
 サンドビック アクティエボラグ  
 SANDVIK ACTIEBOLAG  
 スウェーデン国, エス-811 81 サ  
 ンドビッケン (番地なし)  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅基合金及び炭化雰囲気におけるその使用

(57) 【要約】

銅基合金は、浸炭、メタルダスティング及びコーキング  
 に対して耐性または不感受性があり且つ耐酸化性があり  
 、且つ銅基合金は、下記の成分組成（全の含有量がwt  
 %表示）を有しすなわち、Alが>0~15、Siが≥  
 0~6、Mgが≥0~6、イットリウムとハフニウムと  
 ジルコニウムとランタンとセリウムのような希土類金属  
 （REM）群の少なくとも1種が各々0.3wt%以下  
 、残部銅と通常含まれる合金添加物と不純物を含み、且  
 つ銅基合金は、CO含有雰囲気及び／または炭化水素含  
 有雰囲気において、または例えば、固体炭素質材料のガ  
 ス化と炭化水素の熱分解と触媒改質法特に1049℃以  
 下少なくとも1020℃以下最も少なくとも1000℃  
 以下の温度での低硫黄の条件または低硫黄と低水分の条  
 件のもとで触媒改質法のような固体炭素含有処理工程に  
 おいて構造材料に使用する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

浸炭、メタルダスティング及びコーキングに対して不活性であり、且つ耐酸化性がある銅基合金であって、下記の化学組成を、全て含有量が w t % 表示で、

A l :  $> 0 \sim 15$

S i :  $\geq 0 \sim 6$

M g :  $\geq 0 \sim 6$

イットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、セリウムのような希土類金属の群の少なくとも 1 種：各々 0.3 w t % 以下、及び

残部：銅及び通常含まれる合金添加物と不純物、  
を有することを特徴とする銅基合金。

10

## 【請求項 2】

前記合金が、1.5 w t % 以下、好ましくは 1.3 w t % 以下、最も好ましくは 0.8 w t % 以下で 2 w t % 以上の A l、及び残部銅と通常含まれる合金添加物と不純物を有することを特徴とする請求項 1 に記載の銅基合金。

## 【請求項 3】

前記合金が、6 w t % 以下、好ましくは 5 w t % 以下の S i、及び残部銅と通常含まれる合金添加物と不純物を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の銅基合金。

## 【請求項 4】

前記合金が、6 w t % 以下、好ましくは 4 w t % 以下の M g、及び残部銅と通常含まれる合金添加物と不純物を有することを特徴とする前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金。

20

## 【請求項 5】

前記合金が、イットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、セリウムのような希土類元素 (R E M) の群の少なくとも 1 種を各々 0.3 w t % 以下有することを特徴とする前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金。

## 【請求項 6】

C O 含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または例えば固体炭素質材料のガス化と炭化水素の熱分解と触媒改質法と特に低硫黄の条件あるいは低硫黄と低水分との条件のもとでの触媒改質法のような固体炭素含有処理工程において、前記合金が耐酸化性を有することを特徴とする前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金。

30

## 【請求項 7】

管、パイプ、板、ストリップ及び線の形状で構造材料としての、前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金の使用。

## 【請求項 8】

複合材料の構成要素としての、前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金の使用。

## 【請求項 9】

管、パイプ、板、ストリップ及び線の形状で複合材料の構成要素としての、前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金の使用。

## 【請求項 10】

C O 含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または例えば固体炭素質材料のガス化と炭化水素の熱分解と触媒改質法と特に低硫黄の条件あるいは低硫黄と低水分との条件のもとでの触媒改質法のような固体炭素含有処理工程における、前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金の使用。

40

## 【請求項 11】

C O 含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または例えば固体炭素質材料のガス化と炭化水素の熱分解と触媒改質法と特に 1049℃ 以下、少なくとも 1020℃ 以下、最も少なくとも 1000℃ 以下の温度での低硫黄の条件あるいは低硫黄と低水分との条件のもとでの触媒改質法のような固体炭素含有処理工程における前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金の使用。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 本発明の分野

本発明は、浸炭、メタルダスティング(metal dusting)及びコーキング(coking)に対して耐性または不感受性があり、且つ耐酸化性があるCu基合金に関する。また、本発明は、CO含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または固体炭素含有処理工程における構成要素へのこの合金の使用、並びにこの合金から形成される製品に向けられる。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

## 本発明の背景

石油化学工業の改質過程に関した過去の多くの発明は、著しく工程効率の改良をもたらした。一つのこのような例は大きな多孔ゼオライト結晶の改良であり、特別な金属に浸漬して、精密改質及び／または合成に適切な高選択性を備える触媒を下塗りして、例えば、炭化水素原料油をもとにする高い要求がなされる商業用液体範囲の製造をさらに効果的且つ経済的に可能にした。しかしながら、やがてこの触媒は硫黄汚染に敏感であることが発見されたので、開発した炭化水素原料を脱硫する技術がもたらされた。その後この触媒は水で素早く不活性にされることが判明し、すなわち、処理ガス流中の水含有量を低くするための対応保護技術がまた開発された。

20

## 【0003】

順次低硫黄及び低水分の条件がコークス形成の開発に取り入れられたが、反応系統内に目詰まりがおきて、この目詰まりの影響は、炉管、配管、反応器の壁等のようなその装置部品の金属材料への厳しい形の著しい侵食に通じることになる。この金属崩壊機構は、「メタルダスティング」として1940年来すでに実際に知られていて、しかしながら、この現象はほとんど見出されていなかったのは、その当時は、（有効な触媒が利用できなかったので、）均質化技術は工程ガス及び非常に高い均質化と合成の工程中に高硫黄レベルを含んでいたためである。

## 【0004】

すなわち、背景としての歴史的な開発の上記記載で、今日の石油化学工業において、メタルダスティングの影響及び原因について解析が必要であることは当然である。

30

## 【0005】

初めに記載したように、メタルダスティングは、金属がコークス及び純金属へと急激に崩壊する炭化の形である。塵芥金属粒子状物質は、処理ガスで運搬することができ、種々の反応器部品の下流、及び全反応器系統のいたるところに堆積して、詰まりを作り出す触媒コーキングへと転移する。

## 【0006】

一般的にメタルダスティングは、水素及び合成ガス（ $H_2$ ／CO混合物）の製造で大きな関心事であると評価されている。これらの設備工場においては、メタン及びその他の種々の炭化水素が改質または部分的に酸化されて、その他の高い分子重量の有機化合物を製造するために、種々の量の水素及び一酸化炭素を製造する。この処理の反応及び熱回収効率の増加は、メタルダスティングを有利に働かせる条件での作業プロセス装置を必要とする。

40

## 【0007】

アンモニア合成工程における増加した熱回収のための要求は、改質ガス系統の熱回収区域において、並びに改質記自体におけるメタルダスティング問題に起因している。

## 【0008】

メタルダスティングは直接鉄鉱石還元における問題でもあり、そこでは改質されたメタンが乾燥されて且つ鉱石還元効率を上げるために再加熱される。

## 【0009】

50

メタルダスティングは、改質機、改質ガス再加熱機及び鉬石還元の輸送流内に発生する。

【0010】

メタルダスティングは、また、熱処理工業において処理された（焼鈍された、炭化された）事項を取り扱う装置内で経験できる。

【0011】

熱処理に用いるガスは、メタルダスティングに化学的に好ましいガスを形成するために、先の処理事項の油脂残留物と混合される。

【0012】

この化学工程の制御がうまくいかないなら、炭化するために用いるガス混合がメタルダスティングの原因となる。

【0013】

石油製油所は、「区画作成」ユニットのハイドロ脱アルキルと触媒再生との系統を有する過程において、メタルダスティングを経験する。

【0014】

メタルダスティングが生じるその他のプロセスは、冷却するために二酸化炭素使用する原子力施設、高温で炭化水素を扱う火炎ヒータにおける石炭ガス化装置の回収ガスループ装置、製鋼所の鉄製造溶鉬炉、及び溶融塩及び炭化水素を用いる燃料電池である。

【0015】

最近、離れて配置されたいわゆる「標準ガス備蓄」の商品化を可能にするために、改質及び合成の技術開発が非常に重要になった。Fischer-Tropschプロセスの更なる開発を基にした合成プロセスは、炭素比率と高いCO/CO<sub>2</sub>比率に対する低い流れを有する非常に危険なメタルダスティングの原因となる合成ガスの組成物の使用を必要とする。しかしながら、メタルダスティングに十分な耐性を備える材料の欠如のために、この方向の開発においてはほんの少しのプロセスが講じられている。

【0016】

関連技術の説明

今日用いられる別の解決方法は、すなわち、メタルダスティングに対する保護を与えること及びコークス形成を減少することは、高含有量のクロムと所定のアルミニウム添加物とを有する高級なニッケル基合金または鉄基合金の使用である。拡散技術を基にした、または上層溶接法、レーザ溶融法、化学蒸着法（CVD）、物理蒸着法（PVD）、或いは吹き付け法を基にした幾つかの表面改良法も試験された。これらの方法の多くは、鉄、ニッケル及びコバルトのような遷移金属を基本とする材料を含有し、これらの遷移金属はコークス形成を保護するそれらの触媒性質に付いて知られている。

【0017】

浸炭及びコークス形成に対して耐性または不感受性であることが既知であるCu及びSnのような金属があるが、しかし、これらの金属はあまりにも融点が低く且つ耐酸化性が充分でない。耐酸化性は、蒸気及び空気内の酸化によって固体コークスが周期的に移動するような場合に必要とされる。そのために、浸炭プロセスガスに接触するこの金属の表面は、有益な浸炭耐性材料として特にCu及び低合金Cuを除いて、適切な耐酸化性を備える必要がある。デコーキング(decoking)工程が幾つかのプロセスで除けても、検査またはその他の工程後の開始手順では、耐酸化性の金属面を必然的に要求される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の要約

したがって、炭化、メタルダスティング、炭化及びコーキングに耐性または不感受性である銅基合金を提供することが本発明の目的である。

【0019】

さらに、酸化に耐性または不感受性である銅基合金を提供することが本発明の目的であ

10

20

30

40

50

り、CO含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または固体炭素質材料のガス化と炭化水素の熱分解と触媒改質法と特に低硫黄の条件あるいは低硫黄と低水分との条件のもとでの触媒改質法のような固体炭素含有処理工程において、耐性を備える。

#### 【0020】

固体コークスの形成を触媒的に活性化しない銅基合金を提供することが本発明の目的である。

#### 【0021】

さらに、炭化、メタルダスティグ及びコーキングに耐性または不感受性である銅基合金を提供することが本発明の目的であり、CO含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または固体炭素質材料のガス化と炭化水素の熱分解と触媒改質法と特に低硫黄の条件あるいは低硫黄と低水分との条件のもとでの触媒改質法のような固体炭素含有処理工程において、耐性を備える。

10

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0022】

これらの目的は、次に記載されるような合金で実現される。

#### 【0023】

アルミニウム

アルミニウムは、15wt%以下、好ましくは13wt%以下、最も好ましくは8wt%以下の量添加する必要があるが、しかし2wt%未満、好ましくは4wt%未満にしない。

20

#### 【0024】

珪素

珪素は、純アルミニウムのそれに比較してより速い形成速度を備える珪酸アルミニウムを形成することによって、この種の合金において、アルミニウムの保護効果を促進する。この種の合金においては、保護酸化物の形成のためより遅い開始温度が好ましい。したがって、珪素含有量は6wt%以下好ましくは4wt%以下にする必要がある。珪素含有量は好ましくは2wt%以下にしない。

#### 【0025】

マグネシウム

マグネシウムは、銅の酸化速度を減少するアルミナと同じ性質を有する。したがって、マグネシウムは、この合金においてはある範囲までアルミニウムと置換できる。したがって、マグネシウムの含有量は0～6wt%好ましくは4wt%以下に限定する必要がある。

30

#### 【0026】

反応性添加物

より高い温度で耐酸化性をさらに増加するために、例えば希土類金属（REM）すなわちイットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン及び／またはセリウムのような反応性元素を所定量添加することは通常の実施である。これらの金属の群から少なくとも1種を、各々0.3wt%を越えない量で添加する必要がある。

#### 【0027】

他の添加物

遷移金属、特に鉄、ニッケル及びコバルトが固体コークスの形成に強い触媒効果を有することが既知である。したがって、本発明の合金2においてはこれらの元素の含有量は1wt%を超えてはならない。

#### 【0028】

銅

本発明の合金の残部を形成する主要素は、銅である。銅は触媒活性及びコーキングに対して不活性であることが知られている。現在まで、酸素と接触する場合にその高酸化速度のために、これらの用途に銅を用いることはできなかった。この合金は98wt%以下のCuを含んでも良いが、少なくとも73wt%のCuを含む。

50

## 【0029】

本発明にしたがう銅基合金は、CO含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または例えば固体炭素質材料のガス化と炭化水素の熱分解と触媒形成特に1049℃以下、少なくとも1020℃以下最も少なくとも1000℃以下での低硫黄の条件あるいは低硫黄と低水分と条件の基での触媒改質のような固体炭素含有過程において、使用に適切である。

## 【0030】

さらに、この合金は、通常含まれる合金添加物と不純物を有する。

## 【0031】

この材料は、管、板、ストリップ及び線の形状で構造物材料として加工することができる。 10

## 【0032】

当業者は、本発明の合金が例えば約200℃以上の高温度の荷重軸承の要求されることを理解できる。この目的のために、この材料は、上述のように種々の形状に成形した構造物材料として使用する複合材料またはバイメタル複合材料の構成要素として処理することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0033】

本発明の好ましい実施態様の説明

環状炉の高炭化雰囲気中で静的な実験室的暴露を行った。耐メタルダスティグ性が、標準等級のステンレス鋼及び本発明にしたがう銅基合金Aの間で上昇した。研究した材料の化学組成を表1及び2に示す。 20

## 【0034】

表1は、研究した比較材料の化学組成を示し、表2は本発明の実施例「A」の化学組成を示す。全て含有量はwt%で表示する。

## 【0035】

表1. 比較材料の化学組成

| 実施例No.  | C     | Cr    | Ni    | Mo   | N     | Si   | Mn   | P     | S     | Ti  | Ce   |
|---------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|-------|-----|------|
| 304L(棒) | 0.013 | 18.35 | 10.15 | 0.39 | 0.043 | 0.42 | 1.26 | 0.024 | 0.004 |     |      |
| 304L(板) | 0.015 | 18.20 | 10.10 | 0.39 | 0.043 | 0.43 | 1.42 | 0.021 | 0.001 |     |      |
| 合金800HT | 0.063 | 20.37 | 30.10 | 0.05 | 0.009 | 0.73 | 0.53 | 0.009 | 0.001 | 0.5 |      |
| 353MA   | 0.052 | 25.10 | 34.10 | 0.20 | 0.175 | 1.56 | 1.40 | 0.020 | 0.001 |     | 0.06 |

## 【0036】

表2. 合金Aの化学組成

|   | Al  | Ni   | Fe   | Sn   | Mn    | Cr    | V     | Bi     | Ti     | Zr     | Mo     | Cu  |
|---|-----|------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-----|
| A | 8.0 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.002 | 0.001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | Bal |

## 【0037】

試験サンプルは、板または棒から約10×12×3mmの寸法の形状に切断され600メッシュで研削することにより準備した。幾つかの試験サンプルは、1.8M HNO<sub>3</sub>+1.6M HF中で50℃で8～40分の標準酸洗い工程で、または電解研磨工程（50グラムのCrO<sub>3</sub>+450mlのオルト燐酸塩、20V）で、表面処理を施した。このサンプルは試験前にアセトン中で洗浄して且つ冷却した炉内に配置した。低酸素分圧を達成するために、反応ガスの導入して温度に加熱する前に、純水素が、炉を通じて3時間流された。ガス流速は、9mm/sで試験片を覆う速度に相当する250ml/minであった。温度は20分加熱した後に650℃に安定させた。反応ガスの投入組成は25%CO+3%H<sub>2</sub>O+72%H<sub>2</sub>であった。実験室的暴露は、25mmの直径の石英管の炉内で650℃/1000時間実施された。100～200℃に下げ且つ650℃に戻し、各々は約4～5時間の継続時間である4つの温度サイクルが、炭素活性化を上げ且つメタルダスティグを促進するために実施された。 40

## 【0038】

結果は、図 1 に示すように、コークスとグラファイトのサンプル洗浄後の重量損失測定として表わした。そして：

【0039】

表 3、比較実施例の説明

| 実施例番号 | 合金    | 製品条件  | 表面変化      |
|-------|-------|-------|-----------|
| 1     | 304L  | 棒     | 焼鈍された     |
| 2     | 304L  | 棒     | 電解研磨された   |
| 3     | 304L  | 棒     | 研削された     |
| 4     | 304L  | 棒     | 酸洗いされた    |
| 5     | 304L  | 板     | 焼鈍された     |
| 6     | 304L  | 冷間圧延板 | 研削された     |
| 7     | 304L  | 冷間圧延板 | 電解研磨された   |
| 8     | 800HT | 板     | 研削された     |
| 8     | 800HT | 板     | 酸洗いされた    |
| 10    | 353MA | 板     | 過剰に酸洗いされた |
| 11    | 合金 A  | 板     | 処理されなかった  |

10

【0040】

図 1 に図示するように、ピットまたはコークスが形成されるメタルダスティングに 1000 時間曝された全ての比較の鋼（実施例 1～10）は、測定可能な重量増加によって示されるように、暴露された。しかしながら、本発明の合金（実施例番号 11）は、この雰囲気では重量変化またはコークス形成がなくて実質的に反応しなかった。実施例 11 は、同じ雰囲気に合計で 4000 時間（ $4 \times 1000$  時間、 $650^\circ\text{C}$ ）曝されたが、測定または目視しうる変化はなかった。

20

【0041】

本発明は上記実施態様を参照して記載したので、特定の改良と変化を当業者はそれを基にする。したがって、本発明は添付された請求項の範囲及び思想に限定されるものでない。

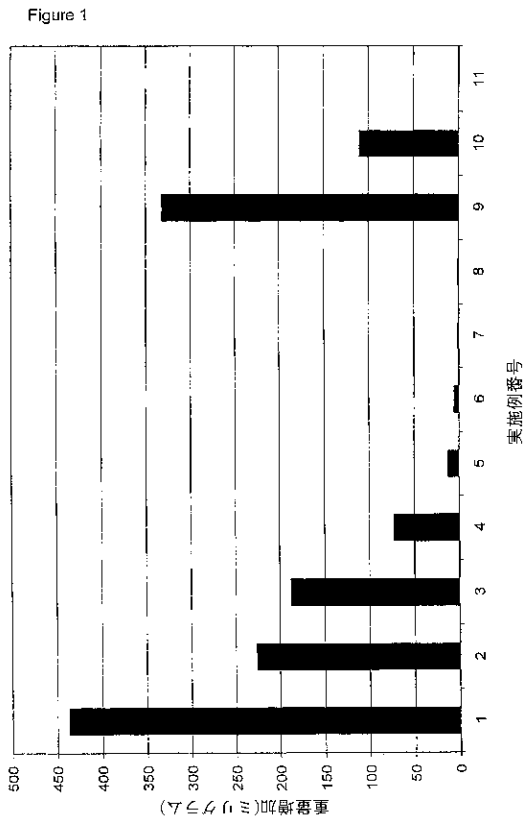
【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】図 1 は、 $25\text{CO}$  と  $3\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2$  との中に  $650^\circ\text{C}$  で 1000 時間の期間（RT まで 4 サイクル）にわたって曝した後の幾つかの比較例と本発明の一つの実施例の重量損失を模式的に示す。

30

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成16年5月28日(2004.5.28)

## 【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】

下記の化学組成を、全ての含有量がw t %表示で

Al : 2 ~ 15

Si :  $\geq 0 \sim 6$

Mg :  $\geq 0 \sim 6$

イットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、セリウムのような希土類金属の群の少なくとも1種：各々0.3w t %以下、及び

残部：銅及び通常含まれる合金添加物と不純物、を有し、且つ

CO含有雰囲気及び／または炭化水素含有雰囲気において、または例えば固体炭素質材料のガス化と炭化水素の熱分解と触媒改質法と特に低硫黄の条件あるいは低硫黄と低水分との条件のもとでの触媒改質法のような固体炭素含有処理工程における、銅基合金の使用。

## 【請求項2】

1049℃以下、少なくとも1020℃以下、最も少なくとも1000℃以下の温度での前述の請求項1に記載の銅基合金の使用。

## 【請求項3】

管、パイプ、板、ストリップ及び線の形状で構造材料としての、前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金の使用。

【請求項 4】

複合材料の構成要素としての、前述の請求項のいずれかに記載の銅基合金の使用。

【請求項 5】

管、パイプ、板、ストリップ及び線の形状で複合材料の構成要素としての、前述の請求項に記載の銅基合金の使用。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 03/00348

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>IPC7: C22C 9/01</b><br>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)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| <b>IPC7: C22C</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| <b>SE,DK,FI,NO classes as above</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| <b>EPO-INTERNAL</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                  | Relevant to claim No.                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ISO 197/1-1983 (E), Datasheet [online]. Retrievable from the Internet URL: <a href="http://www.ISO.ch/en/ISOOnline.frontpage">www.ISO.ch/en/ISOOnline.frontpage</a> | 1-5                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | --                                                                                                                                                                  | 6,7-11                                                                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | GB 2066696 A (TOYO ENGINEERING CORPORATION), 15 July 1981 (15.07.81), page 4, line 4 - line 18                                                                      | 1,7-11                                                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | --                                                                                                                                                                  | 2-6                                                                        |
| <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 application or patent 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>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                     | Date of mailing of the international search report                         |
| 27 May 2003                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                     | 03-06-2003                                                                 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Swedish Patent Office<br>Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM<br>Facsimile No. +46 8 666 02 86                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                     | Authorized officer<br><br>Nils Engnell/MP<br>Telephone No. +46 8 782 25 00 |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 03/00348

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                            |                       |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                         | Relevant to claim No. |
| X                                                     | WO 8800250 A1 (OLIN CORPORATION), 14 January 1988 (14.01.88), page 1, line 1 - line 7; page 7, line 29 - page 8, line 3; page 14, line 1 - line 8                          | 1-6                   |
| A                                                     | --                                                                                                                                                                         | 7-11                  |
| X                                                     | EP 0039242 A1 (N.C. ASHTON LIMITED), 4 November 1981 (04.11.81), page 1, line 1 - page 2, line 4                                                                           | 1-6                   |
| A                                                     | --                                                                                                                                                                         | 7-11                  |
| X                                                     | FR 1475198 A (OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION), 20 February 1967 (20.02.67), page 2, column 1, line 7 - line 29; page 5, column 2, line 33 - page 7, column 2, line 43 | 1-6                   |
| A                                                     | --                                                                                                                                                                         | 7-11                  |
| P,X                                                   | WO 03014263 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY), 20 February 2003 (20.02.03)                                                                                  | 1-6,7-11              |
|                                                       | --<br>-----                                                                                                                                                                |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

29/04/03

International application No.

PCT/SE 03/00348

| Patent document<br>cited in search report |          |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) |              | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----------|----|---------------------|----------------------------|--------------|---------------------|
| GB                                        | 2066696  | A  | 15/07/81            | AU                         | 6536780 A    | 18/06/81            |
|                                           |          |    |                     | BR                         | 8008164 A    | 30/06/81            |
|                                           |          |    |                     | CA                         | 1140162 A    | 25/01/83            |
|                                           |          |    |                     | CS                         | 226024 B     | 19/03/84            |
|                                           |          |    |                     | DD                         | 155140 A     | 19/05/82            |
|                                           |          |    |                     | DE                         | 3046412 A    | 10/09/81            |
|                                           |          |    |                     | FR                         | 2472035 A,B  | 26/06/81            |
|                                           |          |    |                     | IN                         | 153575 A     | 28/07/84            |
|                                           |          |    |                     | JP                         | 56084789 A   | 10/07/81            |
|                                           |          |    |                     | PL                         | 130430 B     | 31/08/84            |
|                                           |          |    |                     | PL                         | 228425 A     | 07/08/81            |
| WO                                        | 8800250  | A1 | 14/01/88            | AU                         | 7703487 A    | 29/01/88            |
|                                           |          |    |                     | US                         | 4715910 A    | 29/12/87            |
| EP                                        | 0039242  | A1 | 04/11/81            | DE                         | 3032767 A    | 19/11/81            |
|                                           |          |    |                     | ES                         | 501767 A     | 01/02/83            |
|                                           |          |    |                     | ES                         | 8303539 A    | 01/05/83            |
|                                           |          |    |                     | GB                         | 2075058 A    | 11/11/81            |
|                                           |          |    |                     | JP                         | 56169738 A   | 26/12/81            |
| FR                                        | 1475198  | A  | 20/02/67            | NONE                       |              |                     |
| WO                                        | 03014263 | A1 | 20/02/03            | US                         | 2003029528 A | 13/02/03            |

## 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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,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,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,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ザカロス, ペテル

スウェーデン国, エスー 1 1 2 4 0 ストックホルム, フリードヘムスガタン 2 9 ベー

(72)発明者 ヘルンブロム, ヨハン

スウェーデン国, エスー 8 1 1 3 6 サンドビッケン, モーラルガタン 8

(72)発明者 ルンドベルイ, マッツ

スウェーデン国, エスー 8 1 1 3 4 サンドビッケン, オーデンガタン 1 2