

(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2014-507270

(P2014-507270A)

(43) 公表日 平成26年3月27日(2014.3.27)

(51) Int.Cl.

B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
C07C 31/26 (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

B01J 23/74 321Z
B01J 37/18
C07C 31/26
C07C 29/141
C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4G169
4H006
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-549918 (P2013-549918)
(86) (22) 出願日 平成24年1月18日 (2012.1.18)
(85) 翻訳文提出日 平成25年9月9日 (2013.9.9)
(86) 國際出願番号 PCT/IB2012/050243
(87) 國際公開番号 WO2012/101550
(87) 國際公開日 平成24年8月2日 (2012.8.2)
(31) 優先権主張番号 11151797.5
(32) 優先日 平成23年1月24日 (2011.1.24)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
BASF SE
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D-67056 Ludwigshaf
e
n, Germany
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者 ペールス, アンネマリー
オランダ、NL-3544 テーイエー
ユトレヒト、モニケラクラーン 39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ニッケル担持炭素を含む水素化触媒

(57) 【要約】

触媒総質量に対して1~50質量%のニッケルを炭素担体上に含み、レニウムをまったく含まない水素化触媒が得られた。担体として椰子殻炭素を使用することが好ましい。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

触媒総質量に対して1～50質量%のニッケルを炭素担体上に含み、レニウムをまったく含まない水素化触媒。

【請求項 2】

椰子殼炭が担体として用いられる請求項1に記載の水素化触媒。

【請求項 3】

上記炭素担体が、熱、スチーム、酸で、あるいは化学的に処理されている請求項1または2に記載の水素化触媒。

【請求項 4】

上記担体の平均粒子径が0.5～5mmの範囲である請求項1～3のいずれか一項に記載の水素化触媒。

【請求項 5】

上記担体が、ニッケル塩溶液で含浸され、次いで乾燥され、300℃を超える温度で還元されている請求項1～4のいずれか一項に記載の水素化触媒。

【請求項 6】

上記炭素担体をニッケル塩溶液で含浸させ、次いで該含浸担体を乾燥させ、次いで該乾燥担体を300℃を超える温度で還元する請求項1～5のいずれか一項に記載の水素化触媒の製造方法。

【請求項 7】

還元が400～600℃の温度で行われる請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

上記担体が、含浸の前に熱、スチーム、酸により、あるいは化学的に前処理される請求項6または7に記載の方法。

【請求項 9】

請求項1～5のいずれか一項に記載の水素化触媒をソルビトールのグリコールへの水素化、またはグルコースのソルビトールへの水素化に使用する方法。

【請求項 10】

ソルビトールの水素化によるグリコールの製造方法であって、該水素化が請求項1～5のいずれか一項に記載の水素化触媒を用いて行われる方法。

【請求項 11】

グルコースの水素化によるソルビトールの製造方法であって、該水素化が請求項1～5のいずれか一項に記載の水素化触媒を用いて行われる方法。

【請求項 12】

上記水素化が連続的に行われ、水素化触媒が固定床として用いられる請求項10または11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ニッケルを担持する炭素を含む水素化触媒、該水素化触媒の製造方法、また該水素化触媒をソルビトールからグリコールへの水素化またはグルコースからソルビトールへの水素化に使用する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

再生可能資源から化学原料を製造することがより重要となってきた。このため、プロピレングリコールやエチレングリコールなどのグリコールが、トウモロコシから生産されている。具体的には、トウモロコシからまずデンプンが製造され、次いでグルコースに変換され、次いでソルビトール、次いでプロピレングリコールやエチレングリコールなどのグリコールに変換されている。これらは、ポリウレタンなどのポリマー樹脂の製造に、またポリマー架橋剤や他の化学物質の製造に重要な出発原料である。

10

20

30

40

50

【0003】

ソルビトールからエチレングリコールやプロピレングリコールなどのグリコールへの水素化は高温高圧下で行われ、また水性媒体中で高pHで行われる。一般的に、水素化触媒に通常用いられている無機担体は、これらの条件に、耐えることができるとしてもほんの短時間耐えるのみであり、このためこのような触媒はソルビトールの水素化には不適当である。また、ニッケルとレニウムを担持する炭素を含む触媒も提案されている。

【0004】

U.S. 8,41,085には、2.5質量%のニッケルと2.5質量%のレニウムを担持するココナッツ炭素担体を有する触媒を用いる、ソルビトールなどの糖類の、主にエチレングリコールとプロピレングリコールへの水素化が記述されている。この触媒の製造では、担体に先ず活性金属の金属塩溶液を含浸させ、次いで乾燥させ、280度で16時間還元する。

10

【0005】

類似のプロセスがU.S. 0,38,094に記載されており、ここでも、レニウムとニッケルを担持するココナッツ炭素担体を含む触媒が用いられている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献1】U.S. 8,41,085

20

【特許文献2】U.S. 0,38,094

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明の目的は、高温と高圧に耐え、高pHの水性の環境に耐え、また容易かつ安価に製造可能な水素化触媒、特にソルビトールのグリコールへの水素化用の触媒を提供することである。この触媒は、プロピレングリコールへの高選択性を、必要ならエチレングリコールへの高選択性を示す必要がある。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明によれば、本目的が、総触媒に対して1~50質量%の量のニッケルを担持する炭素担体を含み、レニウムをまったく含まない水素化触媒により達成される。

30

【0009】

本発明により、炭素担体上に活性金属としてニッケルを含みレニウムを含まない水素化触媒が、ソルビトールからグリコールへの水素化に適当であることが明らかとなった。

【0010】

これらの触媒は、単一活性金属の含浸のみを必要とするため、容易に製造できる。またこれらは、高価なレニウムの使用を必要とせず、安価な炭素担体を使用するため、既知の触媒よりかなり安くなる。

【0011】

本発明の触媒は、レニウムをまったく含まない。このことは、触媒中に工業的に有効な量のレニウムが含まれてないことを意味し、このためレニウムが活性金属として重要でないことを意味する。

40

【0012】

活性金属としてニッケルのみを含む本発明の触媒が好ましい。しかしながら、ニッケルに加えて、モリブデン、バナジウムまたはスズ、あるいはこれらの混合物などの他の活性金属が存在することもできる。

【0013】

本発明の触媒は、ニッケルを、総触媒に対して1~50質量%の量で含み、好ましくは5~40質量%、特に10~30質量%で含む。他の金属の量は、0~25質量%であり、好ましくは0~15質量%、特に0~5質量%である。このような金属が存在する場合

50

、これらの最小量は0.5質量%であることが好ましい。ニッケル、鉄、モリブデン、バナジウム及び／又はスズ以外の他の活性金属が触媒担体上に存在しないことが特に好ましい。ニッケルのみが活性金属として触媒担体上に存在することが特に好ましい。特に、この炭素担体は、金属としてニッケルでのみ含浸される。

【0014】

本発明によれば、いずれの適当な炭素担体も使用可能である。例えば、炭素担体として椰子殻、オリーブストーンまたは泥炭を使用することができる。合成炭素担体を使用することもできる。椰子殻炭を担体として用いることが特に好ましい。

【0015】

この炭素担体は、未処理の形で、あるいは前処理した形で触媒の製造に使用できる。この炭素の前処理は、例えば熱処理、スチーム処理、酸処理または化学的処理で行われる。椰子殻炭のスチームでのスチーム前処理が特に好ましい。

【0016】

この担体は、いずれの適当な粒度を持っていてもよい。この担体の平均粒子径は、好ましくは0.5～5mmの範囲であり、特に好ましくは0.75～3.5mm、特に1～2mmの範囲である。

【0017】

本発明で用いられる水素化触媒は、いずれの適当な方法で製造してもよい。通常これは、担体をニッケル塩溶液で含浸させ、続いて乾燥させ、さらに還元させて製造される。還元は、好ましくは300℃を超える温度で行われ、特に好ましくは300～700℃の範囲で、特に400～600℃の範囲、特に400～500℃の範囲で行われる。例えば還元処理は、約500℃で実施できる。

【0018】

還元温度が高くなると、ソルビトール変換率が高いより高活性な触媒が得られる。水素化温度が500℃の時に、特によい結果が得られる。しかしながら、活性が増加しても触媒の選択性は低下しない。還元の後で、大気下で、好ましくは室温で安定化させてもよい。本発明はまた、上記の方法で製造できる触媒を提供する。

【0019】

本発明はまた、炭素担体にニッケル塩溶液を含浸させ、続いてこの含浸担体を乾燥させ、次いでこの乾燥担体を300℃を超える温度で還元させる上記触媒の製造方法を提供する。ここでは、上記の還元温度を使用することが好ましい。

【0020】

含浸は、いずれの適当な含浸法で実施してもよい。真空含浸を行うことが好ましい。その際には、いずれの適当なニッケル塩を使用してもよい。硝酸ニッケルの水溶液を使用することが好ましい。

【0021】

乾燥は、50～150℃の範囲の温度で、大気圧下または好ましくは減圧下で行うことが好ましい。乾燥を真空下または減圧下で行うことが特に好ましい。

【0022】

この還元は、遊離水素を含むガスの存在下で行うことが好ましく、特に水素雰囲気下で行うことが好ましい。

【0023】

貯蔵可能で安定なニッケル触媒を得るために、還元の後に、例えば大気下で室温でニッケル含有触媒を安定化させてもよい。

【0024】

真空含浸により、平均微結晶径が2～15nmの範囲にあるニッケル微結晶を含む非常に多く分散されたニッケル触媒が得られる。ソルビトールの水素化にこの触媒を長期間使用しても、凝集がもしあるとしても少なく、比較大きな塊状物を形成することのない非常に均一な微結晶が得られる。

【0025】

10

20

20

30

40

50

ソルビトール水素化の典型的な水素化条件は、温度が150～350 の範囲、好ましくは200～300 の範囲、特に約250 であり、水素圧が50～300 bar の範囲、特に約150 bar であり、ソルビトール濃度が水中で10～40 質量%、特に水中で約20 質量% であり、初期pH が、例えばKOH の添加により12～13 の範囲に調整されている。

【0026】

この水素化を、U.S.6,841,085 と U.S.6,479,713 に記載の反応条件下で行うこともできる。

【0027】

触媒の効力と強度の測定のために、ソルビトールの水素化は、一般的には20 質量% 濃度のソルビトール水溶液に対して、温度が250 で、水素圧が150 bar で、pH が12～13 で行われる。 10

【0028】

ソルビトールの還元の程度は50～99 % であることが好ましい。

【0029】

約300 分間の水素化の後で、触媒の強度が決められる。炭素担体では、特に椰子殻炭素担体では、水素化の結果、強度低下が認められない。

【0030】

したがって、本発明の触媒を、少量のグリセロールの発生を伴うソルビトールのグリコールへの、特にプロピレングリコールとエチレングリコールへの水素化に用いることが好ましく、あるいはグルコースのソルビトールへの水素化に用いることが好ましい。 20

【0031】

したがって本発明はまた、ソルビトールの水素化によるグリコール製造方法であって、この水素化を上記触媒上で行なう方法を提供する。

【0032】

また、本発明は、グルコースの水素化によるソルビトールの製造方法であって、この水素化を上記触媒上で行う方法を提供する。

【0033】

この水素化は、水素化触媒を固定床として用いて連続的に行なうことが好ましい。

【0034】

ソルビトールの水素化により、プロピレングリコールが主生成物として得られ、エチレングリコールがかなり少量で、またグリセロールがさらに少量で得られる。通常、キシリトールとブタンジオール、メタノール、乳酸が副生成物として生成する。 30

【0035】

既知の触媒の場合に起こるメタンの生成は、本発明では検知できるほどには起こらない。

【0036】

既知の触媒と比較して本発明の触媒は、プロピレングリコールの製造においてより高い選択性を示す。特に椰子殻炭担体をもつニッケル触媒の場合に、この選択性が非常に高くなる。

【0037】

本発明のニッケル含有水素化触媒の場合、プロピレングリコールとエチレングリコールへの変換率と選択性が、さらにレニウムを含む比較用の触媒の場合よりかなり大きくなる。炭素担体上に10 質量% のニッケルを担持する触媒の場合、変換率とプロピレングリコール選択性の両方が、同じ炭素担体上に10 質量% のニッケルと1 質量% のレニウムを担持する触媒よりかなり高い。 40

【0038】

ソルビトールを製造するためのグルコースの水素化プロセスにおいて、この反応を、温度が50～250 、特に好ましくは90～140 の範囲で、圧力が30～250 bar 、特に好ましくは60～150 bar の範囲で、好ましくはグルコース水溶液中のグル

10

20

30

40

50

コース濃度が30～70質量%、特に好ましくは40～60質量%の範囲で行うことが好ましい。連続的プロセスでは、その空間速度が0.15～21/l・hであることが好ましい。

【0039】

塩基の添加は通常不必要である。約300時間経過後でも固定床中の触媒の強度は変化しなかった。

【0040】

既知の触媒と比較すると、本発明の触媒は、ソルビトールの製造においてより高い選択性と活性を示す。特にニッケル触媒と椰子殼炭担体の場合に選択性が非常に高い。

【実施例】

【0041】

本発明を以下の実施例により説明する。

【0042】

実施例1：触媒の製造

炭素押出品または粒状炭素を出発原料として用いた。しかしながら、日本エンバイロケミカルズ株式会社から商品名「白鷺C2X8/12」で得られる椰子殼炭を好ましく使用した。この炭素の嵩密度は約0.5g/mlであり、平均粒度は1.8mmであった。

脱オノ水中に硝酸ニッケルを、例えばニッケル濃度が14.4質量%として含む水溶液をまず調整した。例えば、50gの炭素押出品の含浸に、22.0gの水中に53.3gのNi(NO₃)₂·6·H₂Oを含む溶液を用いた。

【0043】

含浸には真空含浸を行った。炭素担体を減圧下で30分間維持した後、上記の硝酸ニッケル溶液を噴霧により含浸させた。次いでこの含浸担体を加熱乾燥させた。次いで真空を破り、空気を流入させた。

【0044】

含浸触媒担体を還元するために、窒素下(100ml/h)で、これを、還元温度の410または450または500にまで、加熱速度が60/hで加熱した。次いで水素をゆっくりと投入した。100%の水素を添加後、触媒をこの温度で4時間維持した。次いで窒素下(100ml/h)で50まで急冷した。次いで空気をゆっくり投入して、触媒を安定化させた。

【手続補正書】

【提出日】平成24年8月30日(2012.8.30)

【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】

触媒総質量に対して1～50質量%のニッケルを炭素担体上に含み、レニウムをまったく含まない水素化触媒であって、該担体がニッケル塩溶液で含浸され、次いで乾燥され、300を超える温度で還元されたものである水素化触媒。

【請求項2】

椰子殼炭が担体として用いられる請求項1に記載の水素化触媒。

【請求項3】

上記炭素担体が、熱、スチーム、酸で、あるいは化学的に処理されている請求項1または2に記載の水素化触媒。

【請求項4】

上記担体の平均粒子径が0.5～5mmの範囲である請求項1～3のいずれか一項に記載の水素化触媒。

10

20

30

【請求項 5】

上記炭素担体をニッケル塩溶液で含浸させ、次いで該含浸担体を乾燥させ、次いで該乾燥担体を300℃を超える温度で還元する請求項1～4のいずれか一項に記載の水素化触媒の製造方法。

【請求項 6】

還元が400～600℃の温度で行われる請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

上記担体が、含浸の前に熱、スチーム、酸により、あるいは化学的に前処理される請求項5または6に記載の方法。

【請求項 8】

請求項1～4のいずれか一項に記載の水素化触媒をソルビトールのグリコールへの水素化、またはグルコースのソルビトールへの水素化に使用する方法。

【請求項 9】

ソルビトールの水素化によるグリコールの製造方法であって、該水素化が請求項1～4のいずれか一項に記載の水素化触媒を用いて行われる方法。

【請求項 10】

グルコースの水素化によるソルビトールの製造方法であって、該水素化が請求項1～4のいずれか一項に記載の水素化触媒を用いて行われる方法。

【請求項 11】

上記水素化が連続的に行われ、水素化触媒が固定床として用いられる請求項9または10に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2012/050243
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C07C31/-, C07C29/-, B01J23/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA hydrogen+,cataly+,glycol?,glycerol?,sorbitol,glucose,Ni,nickel,carbon,coconut,support?,carrier?		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US2003119952 A1(WERPY TODD A. et al.) 26 Jun. 2003 (26.06.2003), paragraphs [0029], [0059], [0077], table 3	1-12
X	US2004064003 A1(WERPY TODD A. et al.) 01 Apr. 2004 (01.04.2004), paragraphs [0011], [0058], [0072], table 3	1-12
X	CN101735014A(DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST.) 16 Jun. 2010 (16.06.2010), example 3	1-12
A	CN101747150A(ZHONGKE SYNTHETIC OIL TECH. CO. LTD.) 23 Jun. 2010 (23.06.2010), examples 1-4	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent 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 02 May 2012 (02.05.2012)	Date of mailing of the international search report 14 Jun. 2012 (14.06.2012)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer HU,Juan Telephone No. (86-10)82245236	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

		International application No. PCT/IB2012/050243
--	--	--

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US2003119952 A1	26.06.2003	WO03035582A1	01.05.2003
		EP1440046 A1	28.07.2004
		AU2002348032 A1	06.05.2003
		US6841085 B2	11.01.2005
US2004064003 A1	01.04.2004	US7038094 B2	02.05.2006
CN101735014A	06.16.2010	WO2010060345 A1	03.06.2010
		MXPA10012383 A	31.12.2010
		US2011046419 A1	24.02.2011
		CA2722995 A1	03.06.2010
		EP2351725 A1	03.08.2011
CN101747150A	23.06.2010	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2012/050243

Continuation of CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C07C 29/60 (2006.01) i
C07C 29/00 (2006.01) i
C07C 31/20 (2006.01) i
B01J 23/755 (2006.01) i

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/IB2012/050243
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C 29/60 (2006.01) i C07C 31/20 (2006.01) i C07C 29/00 (2006.01) i B01J 23/755 (2006.01) i Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPC: C07C31/-, C07C29/-, B01J23/- Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA hydrogen+,cataly+,glycol?,glycerol?,sorbitol,glucose,Ni,nickel,carbon,coconut,support?,carrier?		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US2003119952 A1(WERPY TODD A. et al.) 26 Jun. 2003 (26.06.2003), Absatze [0029],[0059], [0077], table 3	1-12
X	US2004064003 A1(WERPY TODD A. et al.) 01 Apr. 2004(01.04.2004), Absatze [0011],[0058], [0072], table 3	1-12
X	CN101735014A(DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST.) 16 Jun.2010(16.06.2010), Beispiel 3	1-12
A	CN101747150A(ZHONGKE SYNTHETIC OIL TECH. CO. LTD.) 23 Jun.2010(23.06.2010), Beispiel 1-4	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: „A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist „E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist „J“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) „O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht „P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist „T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist „X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden „Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist „&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
02.05.2012	14.06.2012	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde ISA/CN Fax:	Bevollmächtigter Bediensteter HU,Juan Tel.: (86-10)82245236	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/050243

US2003119952 A1	26.06.2003	WO03035582A1	01.05.2003
		EP1440046 A1	28.07.2004
		AU2002348032 A1	06.05.2003
		US6841085 B2	11.01.2005
US2004064003 A1	01.04.2004	US7038094 B2	02.05.2006
CN101735014A	06.16.2010	WO2010060345 A1	03.06.2010
		MXPA10012383 A	31.12.2010
		US2011046419 A1	24.02.2011
		CA2722995 A1	03.06.2010
		EP2351725 A1	03.08.2011
CN101747150A	23.06.2010	Keine	

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA08A BA08B BB02A BB02B BC68A BC68B CB02 CB70
DA06 EA02Y EB18X EC21Y FA02 FB14 FB24 FB30 FB44 FB65
FC07
4H006 AA02 AC41 BA21 BE20 FE11 FG60
4H039 CA60 CB20 CE40