

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-525356

(P2009-525356A)

(43) 公表日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(51) Int.Cl.

**C08F 8/04** (2006.01)  
**B01J 23/89** (2006.01)  
**B01J 37/02** (2006.01)  
**B01J 37/08** (2006.01)  
**B01J 35/10** (2006.01)

F 1

C08F 8/04  
B01J 23/89 Z  
B01J 37/02 1 O 1 C  
B01J 37/08  
B01J 35/10 3 O 1 G

テーマコード(参考)

4G169  
4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-551770 (P2008-551770)  
(86) (22) 出願日 平成19年1月22日 (2007.1.22)  
(85) 翻訳文提出日 平成20年9月24日 (2008.9.24)  
(86) 國際出願番号 PCT/EP2007/050586  
(87) 國際公開番号 WO2007/085581  
(87) 國際公開日 平成19年8月2日 (2007.8.2)  
(31) 優先権主張番号 06101016.1  
(32) 優先日 平成18年1月30日 (2006.1.30)  
(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  
en, Germany  
(74) 代理人 100100354  
弁理士 江藤 聰明  
(72) 発明者 ホーファー, ブラム ヴィレム  
ドイツ、69120、ハイデルベルク、ヴ  
エルダーシュトラーセ、17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーの水素化方法及びそのために好適な水素化触媒

## (57) 【要約】

メガ細孔支持体と、水素化に触媒作用を及ぼし、カーボンナノ纖維に対して堆積される金属又はその前駆体と、を含む水素化触媒を用いるC-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーの水素化方法。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

メガ細孔支持体と、水素化に触媒作用を及ぼし、カーボンナノ纖維に対して堆積される金属又はその前駆体と、を含む水素化触媒を用いるC-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーの水素化方法。

**【請求項 2】**

カーボンナノ纖維は、メガ細孔支持体としての1種以上のモノリスに対して堆積される請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

水素化触媒は、ミクロ細孔を実質的に含まない請求項1又は2に記載の方法。 10

**【請求項 4】**

C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーは、アクリロニトリル又は1,3-ブタジエンのポリマー又は共重合体である請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 5】**

メガ細孔支持体は、金属材料又はセラミック材料のモノリスである請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 6】**

100~300の範囲の温度条件下で行われる請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。 20

50~300バールの範囲の圧力条件下で行われる請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 8】**

当該方法の条件下で液体である溶剤を使用して行われる請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 9】**

水素化触媒は、以下の工程：

(c) カーボンナノ纖維をメガ細孔物質に堆積する工程と、  
(e) 水素化に触媒作用を及ぼす金属の少なくとも1種の化合物の溶液で含浸する工程と、 30

(f) 乾燥する工程と、

を含む方法によって調製される請求項1~8のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 10】**

水素化触媒は、工程(c)の前に、

(a) マクロ細孔を形成する材料でウォッシュコーティングする工程、  
を行うことによって調製される請求項9に記載の方法。

**【請求項 11】**

水素化触媒は、工程(c)の前で、且つ適宜、工程(a)の後に、

(b) 元素周期表第8~10族の金属の化合物で含浸する工程、  
(d) 酸で処理する工程、 40

を行うことによって調製される請求項9又は10に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、メガ細孔支持体と、水素化に触媒作用を及ぼし、カーボンナノ纖維に対して堆積される金属又はその前駆体と、を含む水素化触媒を用いるC-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーの水素化方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

多くの場合、飽和側鎖、すなわち例えば、エチル基又はアミノメチル基を含む側鎖を有 50

するポリマーを製造することに興味がある。かかるポリマーは、例えば、化粧品の製造に、一時的な腐食防止に、接着剤の架橋剤として、又は洗浄中の染料固着に使用され得る。しかしながら、かかるポリマーの1工程での製造は、簡単ではないのが一般的である。例えば、モノマー、例えば3-アミノプロパン又は1-ブテンを、例えばフリー・ラジカル経路によって重合するのは困難である。

#### 【0003】

従って、容易に重合可能なモノマー、例えば1,3-ブタジエン又はアクリロニトリルを最初に重合するか、或いはかかるポリマーを他のモノマーと共に重合し、そして別個の工程で、残りのC-C二重結合又はC-N多重結合を水素化することが提案された。対応の生成物、すなわち水素化されるポリマーの触媒残留物による汚染を回避するため、固定化触媒を使用する必要がある。10

#### 【0004】

固定化触媒は、例えば懸濁液において、固定床触媒として、又はモノリスの形で使用され得る。

#### 【0005】

懸濁重合法において水素化触媒を使用する場合でさえ、多くの場合、反応が終了した後に水素化されたポリマーと水素化触媒粒子を分離するのは困難である。これにより、水素化されたポリマーを水素化触媒粒子から除去するのは、多くの場合に不十分であり、そしてダークスポットが、水素化されたポリマーに残る。

#### 【0006】

Catal. Rev.-Sci. Eng. 2000, 42, 481頁以降において、De Jong等は、水素化に触媒作用を及ぼす金属又はその前駆体をカーボンナノチューブに堆積させることによって触媒を調製し、これにより調製された触媒を懸濁重合法において使用することを提案している。しかしながら、反応後に触媒を除去することは困難である。20

#### 【0007】

そしてまた、課題を含まない固定床触媒を使用していない。固定床水素化触媒が、ミクロ細孔を有する担体を用いて調製される場合、C-C二重結合又はC-N多重結合を有する粘性ポリマーの、ミクロ細孔に対する不十分な放散が観察され、そしてこれと結びついて、当該触媒の不満足な活性が観察される。これと対照的に、マクロ細孔を有する担体を、WO 98 / 22214及びEP 0813906に記載されているように使用する場合、触媒の不満足な活性が同様に観察され、低い活性面積と結びつけられるのが一般的である。30

#### 【0008】

EP-A 1040137は、メガ細孔を有するモノリスを基礎とする水素化触媒の製造方法を提案している。モノリスは、低いエネルギー導入量の、高い(水素)気/液物質移動速度で知られている。この場合、触媒活性金属を、メガ細孔を有するモノリスに堆積させる。

#### 【0009】

【特許文献1】WO 98 / 22214

【特許文献2】EP 0813906

【特許文献3】EP-A 1040137

【非特許文献1】Catal. Rev.-Sci. Eng. 2000, 42, 481頁以降

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

しかしながら、対応の触媒の空時収量は、不満足である。微細孔材料を、いわゆるウォッシュコート法によってモノリスに堆積する試みがなされる場合、放散の理由により、不満足な転化率が見出される。

#### 【0011】

従って、本発明の目的は、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーを、良

10

20

30

40

50

好な空時収量で水素化することが可能である方法を提供することにある。本発明の他の目的は、水素化触媒の製造方法を提供することにある。最後に、本発明の目的は、水素化触媒の使用法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

よって、冒頭に定義される方法が見出された。

【0013】

本発明に関して、 $2\text{ nm}$ 未満の平均直径を有する細孔は、ミクロ細孔としても知られ、 $2\sim 50\text{ nm}$ の範囲の平均直径を有する細孔は、メソ細孔としても知られ、そして $50\text{ nm}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲の平均直径を有する細孔は、マクロ細孔としても知られている。メガ細孔 (megapore) の平均直径は、例えば、視覚的に又は顕微鏡法によって測定され、 $0.1\sim 10\text{ mm}$ の範囲であるのが好ましく、 $0.5\sim 2\text{ mm}$ の範囲であるのが特に好ましい。  
10

【0014】

本発明の方法は、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーの部分的な又は好ましくは定量的な水素化の方法として行われ得る。本発明の方法は、C-C二重結合又はC-N多重結合、例えばC-N二重結合及び特にニトリル基を有するポリマーを定量的に又は殆ど完全に水素化する方法として行われるのが好ましく、すなわち、使用されるポリマーに存在する5モル%未満、更に好ましくは $0.01\sim 1$ モル%のC-C二重結合又はC-N多重結合はそのままである。

【0015】

本発明の一の変法において、本発明の方法は、出発材料がC-C二重結合及びC-N多重結合を有するポリマーであり、そしてC-N多重結合が選択的に水素化されるように行われ得る。  
20

【0016】

使用される水素化手段は、気体の水素であるのが好ましい。

【0017】

本発明に関して、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーは、実際の重合又は共重合に関与しないC-C二重結合又はC-N多重結合を有するモノマーの単独重合体並びに共重合体を含む。かかるモノマーの例示は、イソプレン、クロロブレン及び特にアクリロニトリル及び1,3-ブタジエンである。  
30

【0018】

本発明に関して、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーは、分子あたり、平均して少なくとも1個のC-C二重結合及びC-N多重結合を有するポリマーを意味すると理解される。

【0019】

本発明の好ましい実施形態において、例えばスチレン又は-メチルスチレンの(共)重合によってポリマーに導入され得る芳香族化合物、例えばフェニル環は、C-C二重結合に包含されない。

【0020】

本発明の方法は、本発明の方法を行う場合、オレフィン性C-C二重結合又はC-N多重結合が水素化されるものの、芳香族系、例えばフェニル環が水素化されないように、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーを選択的に水素化する方法であるのが好ましい。  
40

【0021】

本発明の一の実施形態において、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーは、 $2000\sim 200000\text{ g/mol}$ の範囲、好ましくは $3500\sim 100000\text{ g/mol}$ の範囲、更に好ましくは $4000\sim 25000\text{ g/mol}$ の範囲の分子量 $M_w$ を有する。

【0022】

本発明の方法は、少なくとも1種の水素化触媒を使用して行われる。使用される水素化

触媒は、1種以上の触媒活性種を含んでいても良い。触媒活性種は、1種以上の異なる金属から誘導されても良い。

【0023】

本発明に関して、水素化触媒は、  
メガ細孔支持体と、  
カーボンナノ纖維と、  
水素化に触媒作用を及ぼし、そしてカーボンナノ纖維に堆積される金属又はその前駆体と、  
を含む。

【0024】

メガ細孔支持体は、それ自体知られている。本発明に関して、メガ細孔支持体は、室温条件下並びに300以下、好ましくは500以下の温度条件下で寸法安定性である、すなわち、300以下、好ましくは500以下に加熱中に、例えば目視検査によって確定可能である形状を変更しない支持体であるのが好ましい。本発明に関して、メガ細孔支持体は、フォーム様構造を有するのが一般的である、すなわち、条溝のように付形され得る主として連続気泡細孔を有する。本発明に関してメガ細孔支持体における細孔の平均直径は、例えば視覚的に又は顕微鏡法によって測定され、0.1~10mmの範囲であるのが好ましく、0.5~2mmの範囲であるのが特に好ましい。メガ細孔支持体におけるメガ細孔の形状は、規則的であっても又は不規則であっても良く、各々の場合で異なっていても又は大部分は類似していても良い。

10

20

【0025】

本発明の一の実施形態において、メガ細孔支持体は、複数の充填膜(packed film)をスペーサーによって固定された距離で含み、その場合、膜は、平坦又は波形であっても良く、そして膜は、一方を他方の上部に積み重ねるか、又は延ばされても良い。

【0026】

本発明の一の実施形態において、メガ細孔支持体は、モノリスである、すなわち、使用されるメガ細孔支持体はモノリスである。モノリス及びその、触媒の調製に使用する方法は、それ自体知られている；例えば、A. Cybulski等著., Catal. Rev.-Sci. Eng. 1994, 36, 179-270頁を参照されたい。本発明に関して、モノリスは、金属又は好ましくはセラミック材料からなっていても良く、そして壁部が、水素化されるべきポリマーの溶液に対して透過性又は好ましくは不透過性であっても良い複数の平行な管、例えば10~1000本の平行な管を、更に好ましくは金網ハニカムモノリス構造として又はフォームモノリス構造として含む。

30

【0027】

本発明の一の実施形態において、メガ細孔支持体は、耐摩耗性であり、すなわち、1質量%未満のメガ細孔材料が、指の爪での引っ掻きによって緩められ又は除去され得る。

【0028】

本発明の一の実施形態において、メガ細孔支持体は、セラミック材料、例えば炭化ケイ素又は窒化ケイ素、特にセラミック酸化物材料、例えば酸化アルミニウム、特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、二酸化チタン、ジルコニア、ムライト、スピネル、例えばリチウムとアルミニウム又はアルミニウムとチタンの混合酸化物、特にコーディエライト、すなわち $2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ によるモノリスである。他の好ましい支持体は、炭素から特に形成される：例えば、Vergunst等著., Catal. Rev.-Sci. Eng. 2001, 43, 291を参照されたい。本発明の一の実施形態において、メガ細孔支持体は、例えば数学的に又は水取込量(water uptake)を測定することによって測定され、30~95%の範囲の密度を有し、70~90%の範囲の密度を有するのが好ましい。

40

【0029】

本発明の一の実施形態において、メガ細孔物質は、メガ細孔支持体の断面積において測定され、長さcmあたり20本までの管の範囲のセル密度を有し、長さcmあたり5~10本の管のセル密度を有するのが好ましい。

50

## 【0030】

本発明の一の実施形態において、メガ細孔物質の管は、0.1～10mmの範囲の平均直径を有し、0.5～2mmの範囲であるのが好ましく、そして5cm～2mの範囲の平均長さを有し、10cm～1mの範囲であるのが好ましい。

## 【0031】

本発明に関して、水素化触媒は、更にカーボンナノ纖維を含む。

## 【0032】

本発明に関して、カーボンナノ纖維は、炭素から本質的に構成されている。本発明に関して、カーボンナノ纖維は、纖条様の外観を有し、そして纖条は、伸長され又はからまされていても良い。

10

## 【0033】

本発明の一の実施形態において、カーボンナノ纖維は、3～100nmの範囲の平均直径及び0.1～1000μmの範囲の平均長さを有していても良く、且つ平均長さは、平均直径より大きいのが一般的であり、少なくとも2倍の大きさであるのが好ましい。

## 【0034】

カーボンナノ纖維は、それ自体公知の方法によって製造され得る。例えば、揮発性炭素化合物、例えばメタン又は一酸化炭素、アセチレン又はエチレン、或いは揮発性炭素化合物の混合物、例えば合成ガスを、1種以上の還元剤、例えば水素及び/又は他の気体、例えば窒素の存在下で分解することが可能である。分解に好適な温度は、例えば400～1000の範囲であり、500～800の範囲が好ましい。分解に好適な圧力条件は、例えば標準圧力～100バールの範囲であり、標準圧力～10バールの範囲が好ましい。

20

## 【0035】

一の実施形態において、揮発性炭素化合物の分解は、分解触媒、例えばFe、Co又は好ましくはNiの存在下で行われるが、触媒は、メガ細孔物質に堆積される。例えば、メガ細孔物質に対して0.5～50質量%、好ましくは2～20質量%の分解触媒が、メガ細孔物質に堆積されても良い。Fe、Co及び特にNiは、Fe、Co又は特にNiの化合物の好ましくは水溶液、例えば硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は酢酸塩をメガ細孔物質に含浸することによって、例えば噴霧及び好ましくは含浸によって接触させ、その後、還元剤、例えば尿素（他のもの）と反応させ、その後、例えば400～700の範囲の温度条件下でか焼することによって好ましくは堆積され得る。

30

## 【0036】

本発明の一の実施形態において、水素化触媒は、モノリスを、例えば、平均して100nm～5μmの厚さ、好ましくは200nm～2μmの厚さの層にてカーボンナノ纖維が堆積されるメガ細孔支持体として含む。

## 【0037】

本発明に関して、水素化触媒は、更に、水素化に触媒作用を及ぼし、カーボンナノ纖維に堆積される少なくとも1種の金属又はその前駆体を含む。例示としては、元素周期表の第7～11族の金属が挙げられ、好ましくはMn、Re、Rh、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Ag、Auであり、特にRuであり、そして上述の金属の混合物である。

40

## 【0038】

本発明の一の実施形態において、本発明に関する水素化触媒は、少なくとも1種の他の金属又はその前駆体を、同様にカーボンナノ纖維に堆積される助触媒として含み、例えば、元素周期表の第6～7族の金属である。

## 【0039】

前駆体は、それ自体触媒活性ではないだけでなく、本発明の方法の条件下で触媒活性相に転化される当該水素化・触媒作用又は・助触媒作用金属の化合物を意味すると理解される。

## 【0040】

水素化・触媒作用金属は、分解触媒と同一であっても、又は好ましくは異なっていても良い。

50

## 【0041】

水素化 - 触媒作用金属及び適宜、助触媒は、カーボンナノ纖維に堆積される。これは、カーボンナノ纖維に、水素化に触媒作用を及ぼす金属の好ましくは水溶液を、好ましくは噴霧によって、更に好ましくは含浸によって接触、例えば含浸させ、その後、還元剤によって当該金属に、又は適宜、その前駆体に還元することを意味すると理解される。その後、例えば200～500の範囲の温度に加熱することが可能である。

## 【0042】

本発明の一の実施形態において、水素化触媒は、ミクロ細孔を本質的に含まない、すなわち、N<sub>2</sub>吸着法によってミクロ細孔は検出することが不可能である。

10

## 【0043】

本発明の一の実施形態において、本発明の方法で使用される水素化触媒は、メガ細孔支持体に対して、

0～25質量%、好ましくは2～20質量%の分解触媒と、

2～25質量%、好ましくは5～20質量%のカーボンナノ纖維と、

0.5～10質量%、好ましくは0.5～5質量%の、水素化に触媒作用を及ぼす金属又はその前駆体と、

0～10質量%、好ましくは0.5～5質量%の助触媒と、

を含む。

## 【0044】

本発明の一の実施形態において、本発明の方法は、100～300、好ましくは150～250の範囲の温度条件下で行われる。

20

## 【0045】

本発明の一の実施形態において、本発明の方法は、50～300バール、好ましくは100～250バールの範囲の圧力条件下で行われる。

## 【0046】

本発明の一の実施形態において、本発明の方法は、本発明の方法の条件下で液体である溶剤を用いて行われる、特に好適な例示は、トルエン、エチルベンゼン、エーテル、例えばテトラヒドロフラン(THF)及び1,4-ジオキサン、アルコール、例えばメタノール及びエタノール、特にいわゆる無水アルコールである。また、本発明の方法の条件下で両方共に液体であるのが好ましい2種以上の溶剤の混合物、例えばエチルベンゼンとトルエンの混合物を使用することも可能である。

30

## 【0047】

本発明の一の実施形態において、本発明の方法は、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーを本発明の方法の条件下で液体である溶剤に溶解するように行われる。例えば、5～15質量%の、C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーの溶液を使用することが可能である。水素を注入し、これにより形成される溶液を、上述したように調製される水素化触媒に、例えば10～24時間の範囲、好ましくは14～18時間の範囲の平均接触時間にて通過させる。

## 【0048】

本発明の特定の実施形態において、処置は、水素化触媒をオートクレーブ中に最初に充填し、ポリマー溶液に添加し、そして約50バールの水素圧を確立する。その後、温度を好ましい反応温度まで、例えば100～300、好ましくは150～250に上昇させる。その後、圧力を、例えば50～300バールの範囲内にて確立することが可能である。

40

## 【0049】

本発明の方法は、連続形態にて特に効果的に行われ得る。

## 【0050】

本発明の特定の実施形態において、水素化触媒は、以下の工程：

(c) カーボンナノ纖維をメガ細孔物質に堆積する工程と、

(e) 水素化に触媒作用を及ぼす金属の少なくとも1種の化合物の溶液で含浸する工程

50

と、

( f ) か焼する工程と、  
を含む方法によって調製される。

**【0051】**

工程 ( c ) におけるカーボンナノ纖維の堆積の場合、処置は、上述したように行われても良い。

**【0052】**

工程 ( f ) のか焼の場合、例えば、空気下に、又は空気流中において、例えば静的に、  
200 ~ 1000 の範囲、好ましくは 300 ~ 800 の範囲の温度条件下で、10 分  
~ 24 時間に亘って加熱することが可能である。 10

**【0053】**

本発明の特定の実施形態において、水素化触媒は、工程 ( c ) の前に、  
( a ) マクロ細孔を形成する材料でウォッシュコーティングする工程、  
を含む方法によって調製される。

**【0054】**

工程 ( a ) を行うために、例えば熱処理後に、例えば、有機又は無機溶剤に、特に水に懸濁されるマクロ細孔を形成する材料でウォッシュコーティングを行うことが可能である。  
特に熱処理後にマクロ細孔を形成する、工程 ( a ) に好適な材料は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水溶液、  
TiO<sub>2</sub>水溶液、SiO<sub>2</sub>水溶液、ZrO<sub>2</sub>水溶液である。

**【0055】**

本発明の一の実施形態において、工程 ( a ) 及び次の熱処理により、マクロ細孔を形成する材料の層を形成し、その場合、層は、1 ~ 300 μm の範囲の厚さ、好ましくは 100 μmまでの厚さであっても良い。 20

**【0056】**

本発明の特定の実施形態において、水素化触媒は、  
( b ) 元素周期表第 8 ~ 10 族の金属の化合物で含浸する工程、  
( d ) 酸で処理する工程、  
を含む方法によって調製される。

**【0057】**

この場合、以下の工程：  
( b ) 元素周期表第 8 ~ 10 族の金属の化合物で含浸する工程、  
は、工程 ( c ) の前で、且つ適宜、工程 ( a ) の後に行われる。更に、以下の工程：  
( d ) 酸で処理する工程、  
は、工程 ( c ) の後で且つ工程 ( e ) の前に行われる。 30

**【0058】**

工程 ( b ) において、Fe、Co 又は特に Ni の化合物で含浸するのが特に好ましい。  
Fe、Co 及び特に Ni は、適宜、工程 ( a ) を行った後、メガ細孔支持体に、Fe、Co 又は特に Ni の化合物の好ましくは水溶液、例えば硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は酢酸塩を含浸する、例えば、噴霧及び好ましくは飽和によって接触させ、その後、還元剤、例えば尿素（他のもの）と反応させ、その後、例えば 400 ~ 700 の範囲の温度条件下でか焼することによって堆積され得るのが好ましい。 40

**【0059】**

工程 ( d ) における酸での処理の場合、鉛酸、例えば塩酸、硝酸、硫酸を好ましくは選択することが可能であり、更に好ましくは水性の鉛酸、最も好ましくは濃硝酸又は濃硫酸である。

**【0060】**

本発明の一の実施形態において、処理は、工程 ( d ) において、例えば 10 分 ~ 12 時間、好ましくは 1 ~ 3 時間に亘って酸を用いて行われる。

**【0061】**

本発明の一の実施形態において、処理は、工程 ( d ) において、例えば 30 ~ 150

10

20

30

40

50

の範囲、好ましくは約100 の温度条件下で行われる。

【0062】

本発明の方法により、例えばCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基又はエチル側基を有する水素化ポリマーを良好な空時収量にて得ることが可能となる。本発明の方法を行う場合、特に、水素化ポリマーの分子量に関する低い低下だけが観察される。その他に、C-C二重結合又はC-N多重結合、更には芳香族基、例えばフェニル環を有するポリマーの反応の場合、フェニル環が攻撃されないことが観察される。

【0063】

本発明を、使用実施例によって説明する。

【実施例】

【0064】

予備備考：

使用される溶剤（テトラヒドロフランTHF、1,4-ジオキサン）は、公知の方法、例えばナトリウム/ベンゾフェノンでの蒸留によって使用前に水及び過酸化物を含んでいなかった。

【0065】

水素化触媒の試験は、連続装置中で行われ得た。しかしながら、仕上げ処理された水素化触媒を粉碎し、そしてかかる触媒を、125 μmの平均直径を有する断片として、バッチ試験において試験することも可能であった。本願の場合における結果の比較は、異なる実験装置によって損なわれなかつた。

【0066】

I. C-C多重結合又はC-N二重結合を有するポリマーの調製

I.1 ポリマーP1（スチレン-アクリロニトリル共重合体、50:50質量%）

390gの新たに蒸留された1,4-ジオキサンを、窒素雰囲気下、2LのHWS容器中において120に加熱した。その後、276gの1,4-ジオキサン中における55.2gのスチレン、55.2gのアクリロニトリルからなる給送物1と、給送物2、すなわち、55.2gのtert-ブチルペルオクトエートを497gの1,4-ジオキサンに溶解させた溶液と、による計量導入添加を同時に行つた。それぞれの場合、計量導入添加を3.5時間継続した。次に、100の内部温度条件下で2時間に亘って重合を継続し、次に、過剰の残留モノマーを、100の外部温度条件下で減圧下（50~500ミリバール）にて2時間に亘って蒸留除去し、その過程で、過剰の発泡を回避するように圧力を調節した。蒸留中に、所定割合の1,4-ジオキサンについても蒸留した。

【0067】

42.6%の固体含有量及び28.2のK値（THF中において1質量%、25）を有する黄色の粘性液体を得た。

【0068】

I.2 ポリマーP2（メチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、62:38質量%）

テトラヒドロフラン（THF、810g）を、窒素雰囲気下、2LのHWS容器中において沸騰（65）まで加熱した。その後、795gのメチルアクリレート、490gのアクリロニトリル及び244gのTHFからなる給送物1と、給送物2、すなわち、19.25gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)（Wako Chemicals GmbH社からV-65アゾ開始剤として市販）を244gのTHFに溶解させた溶液と、による計量導入添加を同時に行つた。それぞれの場合、計量導入添加を3時間継続した。

【0069】

次に、65の内部温度条件下で2時間に亘って重合を継続し、そして過剰の残留モノマーを、65の外部温度条件下で減圧下（50~500ミリバール）にて2時間に亘って蒸留除去し、その過程で、過剰の発泡を防ぐように圧力を調節した。蒸留中に、所定割合のTHFについても蒸留した。

【0070】

10

20

30

40

50

64.3%の固体含有量及び17.8のK値(THF中において1質量%、25)を有する黄色の粘性液体を得た。

#### 【0071】

##### I I . 水素化触媒の調製

それぞれの場合で、出発材料は、コーディエライト、すなわち $2\text{MgO}\cdot5\text{SiO}_2\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3$ のセラミックモノリス(長さ3.75cm、直径1.8cm及び400cpisのセル密度(1立方インチあたりのセル))であった。多孔性は74%であり、管の平均直径は1.1mmであり、そして内表面積は $2710\text{m}^2/\text{m}^3$ であった。

#### 【0072】

モノリスの全量を、工程I I . 1 ~ I I . 6で更に加工処理した。

10

#### 【0073】

##### I I . 1 工程(a)：ウォッシュコート

I . より得られる4.12gのモノリスを秤量した。100gの $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、0.9gのギ酸及び150gの $\text{H}_2\text{O}$ の懸濁液を、250mLのメスシリンダーに導入した。I . より得られ、秤量された量のモノリスを10秒間に亘って浸漬し、そして滴らせ、側部を紙でストリップし、そしてモノリスに空気を吹き付け、そして温風ガンで乾燥した。その後、モノリスを、500のマッフル炉においてか焼した(2時間)。

20

#### 【0074】

これにより、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ のウォッシュコートを有するモノリスを得たが、略して、工程I I . 1から得られるモノリスとしても知られていた。熱処理後、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ の層厚は、30μmであった。

20

#### 【0075】

##### I I . 2 工程(b)：元素周期表第8~10族の金属の化合物による含浸

工程I I . 1から得られたモノリスを、1000mLのガラスフラスコ中において、90の温度を有する500mLの蒸留水で覆った。1.09gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、そして硝酸にて3.5のpHを確立した。その後、0.72gの尿素を添加した。混合物を、攪拌することなく90の条件下で16時間放置し、その後、室温まで冷却し、そしてろ過した。フィルター残留物を蒸留水で3回洗浄し、120で16時間乾燥し、そして回転式チューブにおいて、600にて3時間に亘ってか焼した。これにより、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ のウォッシュコート及び分解触媒を有するモノリスを得たが、略して、工程I I . 2から得られるモノリスと称した。

30

#### 【0076】

##### I I . 3 工程(c)：カーボンナノ纖維の堆積

工程I I . 2から得られたモノリスを、石英管(寸法：直径23mm、長さ860mm)に導入し、そして20L/時の水素と5L/時の窒素の気体混合物による気体流中において還元した。気体流を2時間内で550に加熱し、その後、550を3時間維持した。その後、石英管を窒素でバージ処理し、室温まで冷却した。その後、100mL/分の、10%の $\text{H}_2$ 、70%の $\text{N}_2$ 及び20%の $\text{CH}_4$ (容量%単位のデータ、標準圧力条件下で測定)の混合物からなる気体流を石英管に通過させた。気体流を2時間内で550に加熱し、その後、550で5時間維持した。工程I I . 2から得られたモノリスにカーボンナノ纖維を堆積させたことが観察された。その後、石英管を窒素でバージ処理し、室温まで冷却した。これにより、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ のウォッシュコート、分解触媒及びカーボンナノ纖維(モノリスに対して27.8質量%の炭素)を有するモノリスを得たが、略して、工程I I . 3から得られるモノリスと称した。

40

#### 【0077】

##### I I . 4 工程(d)：酸での処理

工程I I . 3から得られたモノリスを、還流条件下、500mLの65質量%の硝酸水溶液と一緒に2時間に亘って煮沸し、その後、抜き出し、それぞれ1Lの水で3回洗浄した。

50

#### 【0078】

これにより、 $-Al_2O_3$ のウォッシュコート及びカーボンナノ纖維を有するモノリスを得たが、略して、工程II.4から得られるモノリスと称した。

#### 【0079】

II.5 工程(e)：水素化に触媒作用を及ぼす金属の少なくとも1種の化合物による溶液での含浸

工程II.4から得られたモノリスを500mLの蒸留水(90)において攪拌し、そして硝酸を用いて3.5のpHを確立した。0.2gのルテニウムニトロシルニトレート( $Ru(NO)(NO_3)_3 \cdot H_2O$ )及び0.132gの尿素を添加した。混合物を攪拌することなく90で16時間放置し、その後、室温まで冷却し、そして液体を廃棄した。これにより処理されたモノリスを蒸留水で3回洗浄し、120で16時間乾燥し、石英管中において200の条件下で水素気体流(20L/時の $H_2$ 、5L/時の $N_2$ )にて1時間に亘って還元した。その後、モノリスを窒素と共に300まで1時間で加熱した。その後、室温まで冷却した。これにより、水素化触媒を得たが、工程II.5から得られる水素化触媒としても知られていた。工程II.5から得られた水素化触媒は、モノリスに対して0.32質量%のRu含有量、及びカーボンナノ纖維に対して3.8質量%のRu含有量を有していた。

#### 【0080】

工程II.5から得られた水素化触媒を、例えば、空気下で保存することによって不動態化可能であった。その後、水素化の最初の数分間に活性化が行われ、そして還元剤、特に水素を用いて自動的に行われた。

#### 【0081】

##### I.II.本願の水素化

###### I.II.1 ポリマーP1の本願の水素化

150gのポリマーP1を、攪拌器及び気体導入管を具備する300mLのオートクレーブに、THFの10質量%溶液として導入した。2gの、工程II.5から得られた水素化触媒を小さな断片に粉碎し(平均粒径 $d_p$ 約125μm)、そして同様にオートクレーブに導入した。オートクレーブを窒素で不活性にした。ビュッヒ(Buechi)装置を使用して、水素をオートクレーブに導入し、そして室温条件下で50バールの圧力を確立した。オートクレーブを200に加熱し、そして200バールの水素を注入した。反応を16時間継続し、その後、オートクレーブを室温まで冷却し、減圧した。

#### 【0082】

後処理のため、水素化触媒を波型ろ紙(fluted filter)によってろ過し、そしてTHFをロータリエバポレータで蒸留除去した(60 100、300ミリバール 10ミリバール)。

#### 【0083】

これにより、もはやニトリル基を有していないポリマーP1(還元)を得た。全てのフェニル環はそのままであった; 例えば、シクロヘキシル基は、いずれにしても検出されなかつた。

#### 【0084】

##### I.II.2 ポリマーP2の本願の水素化

150gのポリマーP2を、攪拌器及び気体導入管を具備する300mLのオートクレーブに、THFの10質量%溶液として導入した。2gの、工程II.5から得られた水素化触媒を小さな断片に粉碎し(平均粒径 $d_p$ 約125μm)、そして同様にオートクレーブに導入した。オートクレーブを窒素で不活性にした。ビュッヒ装置を使用して、水素をオートクレーブに導入し、そして室温条件下で50バールの圧力を確立した。オートクレーブを200に加熱し、そして200バールの水素を注入した。反応を16時間継続し、その後、オートクレーブを室温まで冷却し、減圧した。

#### 【0085】

後処理のため、水素化触媒を波型ろ紙によってろ過し、そしてTHFをロータリエバポレータで蒸留除去した(60 100、300ミリバール 10ミリバール)。

10

20

30

40

50

**【0086】**

これにより、もはやニトリル基を有していないポリマーP2（還元）を得た。COOC<sub>H</sub><sub>3</sub>基はそのままであった；例えば、CH<sub>2</sub>OH基は検出されなかった。

**【手続補正書】**

【提出日】平成19年8月2日(2007.8.2)

**【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】**

0.1～10mmの範囲の平均細孔直径を有するメガ細孔支持体と、水素化に触媒作用を及ぼし、カーボンナノ纖維に対して堆積され、3～100nmの範囲の平均直径及び0.1～1000μmの範囲の平均長さを有する金属又はその前駆体と、を含む水素化触媒を用いるC-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーの水素化方法。

**【請求項2】**

カーボンナノ纖維は、メガ細孔支持体としての1種以上のモノリスに対して堆積される請求項1に記載の方法。

**【請求項3】**

水素化触媒は、2nm未満の直径を有するミクロ細孔を実質的に含まない請求項1又は2に記載の方法。

**【請求項4】**

C-C二重結合又はC-N多重結合を有するポリマーは、アクリロニトリル又は1,3-ブタジエンのポリマー又は共重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項5】**

メガ細孔支持体は、金属材料又はセラミック材料のモノリスである請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項6】**

100～300 の範囲の温度条件下で行われる請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項7】**

50～300バールの範囲の圧力条件下で行われる請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項8】**

当該方法の条件下で液体である溶剤を使用して行われる請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項9】**

水素化触媒は、以下の工程：

(c) カーボンナノ纖維をメガ細孔物質に堆積する工程と、

(e) 水素化に触媒作用を及ぼす金属の少なくとも1種の化合物の溶液で含浸する工程と、

(f) 乾燥する工程と、

を含む方法によって調製される請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項10】**

水素化触媒は、工程(c)の前に、

(a) マクロ細孔を形成する材料でウォッシュコーティングする工程、  
を行うことによって調製される請求項9に記載の方法。

**【請求項11】**

水素化触媒は、工程(c)の前で、且つ適宜、工程(a)の後に、

( b ) 元素周期表第 8 ~ 10 族の金属の化合物で含浸する工程、

( d ) 酸で処理する工程、

を行うことによって調製され、且つ

以下の

( b ) 元素周期表第 8 ~ 10 族の金属の化合物で含浸する工程

は、工程 ( c ) の前で、且つ適宜、工程 ( a ) の後に行われ、

以下の

( d ) 酸で処理する工程

は、工程 ( c ) の後で且つ工程 ( e ) の前に行われる請求項 9 又は 10 に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/050586
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F8/04 C08C19/02
--

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) C08F C08C B01J
---

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
---

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data
------------------------

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/32529 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 1 July 1999 (1999-07-01) page 4, line 25 – page 6, line 21 page 8, line 6 – line 22 page 9, line 23 – page 10, line 20 page 11, line 21 – page 14, line 1 & EP 1 040 137 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) KRATON POLYMERS RES BV [NL] 4 October 2000 (2000-10-04) cited in the application	1-11
Y		1-11

<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 :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search
---

Date of mailing of the International search report
--

20 April 2007
---------------

27/04/2007
------------

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
--------------------

Giani, Elena
--------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/050586

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 03/059813 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US]; WANG YONG [US]; CHIN YA-HUEI [US]; G) 24 July 2003 (2003-07-24)      page 2, line 31 - line 33      page 7, line 1 - line 25      page 8, line 12 - line 16      page 9, line 8 - page 10, line 1      page 10, line 28 - page 11, line 13      page 13, line 23 - line 31      page 14, line 18</p> <p>-----</p>	1-11
Y	<p>SERP P ET AL: "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis"      APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL,      vol. 253, no. 2,      28 October 2003 (2003-10-28), pages 337-358, XP004467607      ISSN: 0926-860X      paragraphs [02.1], [02.3], [04.1]</p> <p>-----</p>	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/050586
---

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9932529	A	01-07-1999		AU 2614699 A		12-07-1999
				BR 9813673 A		17-10-2000
				CA 2315021 A1		01-07-1999
				CN 1282341 A		31-01-2001
				DE 69813882 D1		28-05-2003
				DE 69813882 T2		11-12-2003
				ES 2196652 T3		16-12-2003
				JP 2002503730 T		05-02-2002
				US 6087455 A		11-07-2000
EP 1040137	A1	04-10-2000		NONE		
WO 03059813	A	24-07-2003		AU 2002367020 A1		30-07-2003
				CA 2470025 A1		24-07-2003
				EP 1465836 A2		13-10-2004
				US 2005040090 A1		24-02-2005

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/050586
---

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F8/04 C08C19/02
---

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08F C08C B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99/32529 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Seite 4, Zeile 25 – Seite 6, Zeile 21 Seite 8, Zeile 6 – Zeile 22 Seite 9, Zeile 23 – Seite 10, Zeile 20 Seite 11, Zeile 21 – Seite 14, Zeile 1 & EP 1 040 137 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) KRATON POLYMERS RES BV [NL]) 4. Oktober 2000 (2000-10-04) in der Anmeldung erwähnt	1-11
Y		1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die 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 zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche  20. April 2007	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts  27/04/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Giani, Elena

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/050586
---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>WO 03/059813 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US]; WANG YONG [US]; CHIN YA-HUEI [US]; G)          24. Juli 2003 (2003-07-24)          Seite 2, Zeile 31 – Zeile 33          Seite 7, Zeile 1 – Zeile 25          Seite 8, Zeile 12 – Zeile 16          Seite 9, Zeile 8 – Seite 10, Zeile 1          Seite 10, Zeile 28 – Seite 11, Zeile 13          Seite 13, Zeile 23 – Zeile 31          Seite 14, Zeile 18</p> <hr/> <p>SERP P ET AL: "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis"          APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL,          Bd. 253, Nr. 2,          28. Oktober 2003 (2003-10-28), Seiten 337-358, XP004467607          ISSN: 0926-860X          Absätze [02.1], [02.3], [04.1]</p> <hr/>	1-11
Y		1-11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/050586

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9932529	A 01-07-1999	AU 2614699 A BR 9813673 A CA 2315021 A1 CN 1282341 A DE 69813882 D1 DE 69813882 T2 ES 2196652 T3 JP 2002503730 T US 6087455 A	12-07-1999 17-10-2000 01-07-1999 31-01-2001 28-05-2003 11-12-2003 16-12-2003 05-02-2002 11-07-2000
EP 1040137	A1 04-10-2000	KEINE	
WO 03059813	A 24-07-2003	AU 2002367020 A1 CA 2470025 A1 EP 1465836 A2 US 2005040090 A1	30-07-2003 24-07-2003 13-10-2004 24-02-2005

---

フロントページの続き

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

(72)発明者 シュバブ, エッケハルト

ドイツ、6 7 4 3 4、ノイシュタット、ベルヴァルトシュタインシュトラーセ、4

(72)発明者 ヘンケルマン, ヨヘム

ドイツ、6 8 1 6 5、マンハイム、バーサーマンシュトラーセ、2 5

(72)発明者 スザルカ, ズソルト ヨゼフ

ドイツ、7 1 6 6 5、ファイヒンゲン、バルツハルデ、2

(72)発明者 ベル, フーベルトゥス ペーター

ドイツ、6 8 1 6 5、マンハイム、ラメイシュトラーセ、3

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA01B BA02B BA06B BA08A BA08B BA13A BA13B  
BA17 BA42C BB06B BB12B BB12C BC65A BC65B BC68B BC69A BC69B  
BC70B CB02 CB62 EA02Y EA03X EA19 EB12X EB14X EB15Y EB18X  
EB18Y EC05Y EC17X EC22Y FA01 FB14 FB30 FB78 FC04  
4J100 AB02P AL03P AM02Q AS02P AS03P AS07P CA31 HA03 HA04 HE32  
HE35 HE41 JA03 JA61