

(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2007-531622

(P2007-531622A)

(43) 公表日 平成19年11月8日(2007.11.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO 1 J 23/68 (2006.01)</b>	BO 1 J 23/68 Z	4 C O 4 8
<b>BO 1 J 37/02 (2006.01)</b>	BO 1 J 37/02 1 O 1 A	4 G 1 6 9
<b>CO 7 D 301/10 (2006.01)</b>	CO 7 D 301/10	4 H O 3 9
<b>CO 7 D 303/04 (2006.01)</b>	CO 7 D 303/04	
<b>CO 7 B 61/00 (2006.01)</b>	CO 7 B 61/00 3 O O	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)		

(21) 出願番号	特願2007-506584 (P2007-506584)	(71) 出願人	590002105
(86) (22) 出願日	平成17年3月31日 (2005.3.31)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月28日 (2006.11.28)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/010992		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(87) 国際公開番号	W02005/097316		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開日	平成17年10月20日 (2005.10.20)		ーン・30
(31) 優先権主張番号	60/558, 440	(74) 代理人	100062007
(32) 優先日	平成16年4月1日 (2004.4.1)		弁理士 川口 義雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100140523
			弁理士 渡邊 千尋
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 銀触媒を調製する方法、該触媒、およびオレフィンを酸化するための該触媒の使用

## (57) 【要約】

銀を担体に堆積させる前に、25 の水中で測定したときに最大3.5の $pK_b$ を有する塩基を担体に堆積させること、および銀と高選択性ドーパントを担体に堆積させることを含む、担体上に銀および高選択性ドーパントを含むエポキシ化触媒を調製する方法；このエポキシ化触媒；およびこのエポキシ化触媒の存在下においてオレフィンを酸素と反応させることによってオレフィン酸化物を調製する方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

銀を担体に堆積させる前に、担体に、25 の水中で測定したときに最大3.5の $pK_b$ を有する塩基を堆積させること、および

担体に、銀および高選択性ドーパントを堆積させることを含む、担体上に銀および高選択性ドーパントを含むエポキシ化触媒を調製する方法。

## 【請求項 2】

塩基が、1000 mmol / kg 担体までの量で堆積される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

塩基が、1 から 100 mmol / kg 担体の範囲内の量で堆積される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

塩基が、25 の水中で測定したときに最大2、特に最大1の $pK_b$ を有する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

塩基が、水酸化物またはアルコキシド、特に水酸化リチウムまたは水酸化第四級アンモニウムである、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 6】

銀が、触媒の重量に対して100 から 400 g / kg の範囲内の量で堆積される、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 7】

高選択性ドーパントが、1つ以上のレニウム、モリブデン、クロムおよびタングステンを含む、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 8】

高選択性ドーパントがレニウムを含み、加えて1つ以上のタングステン、クロム、モリブデンおよびイオウを含むレニウム共助触媒が担体に堆積される、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法によって得られるエポキシ化触媒。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法によって得られるエポキシ化触媒の存在下においてオレフィンを酸素と反応させることによってオレフィン酸化物を調製する方法。

## 【請求項 11】

オレフィン酸化物を1, 2 - アルカンジオール、1, 2 - アルカンジオールエーテルまたは1, 2 - アルカノールアミンに変換することを含み、オレフィン酸化物は請求項 10 に記載のオレフィン酸化物を調製する方法によって得られたものである、1, 2 - アルカンジオール、1, 2 - アルカンジオールエーテルまたは1, 2 - アルカノールアミンを製造するためにオレフィン酸化物を使用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エポキシ化触媒を調製する方法、この触媒自体およびこの触媒を使用してオレフィンをエポキシ化する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

オレフィンのエポキシ化においては、銀系触媒を使用して、オレフィンを酸素と反応させてオレフィンエポキシドを形成する。このオレフィン酸化物は、水、アルコールまたはアミンと反応させて、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルまたはアルカノールアミンを形成することができる。したがって、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエー

10

20

30

40

50

テルおよびアルカノールアミンは、オレフィンのエポキシ化および形成されたオレフィン酸化物を、水、アルコールまたはアミンを用いて変換することを含む、多段階法によって生成することができる。

#### 【0003】

従来の銀系触媒は、オレフィン酸化物を与える選択性が低いことはよく知られている。例えば、従来の触媒を使用する場合には、変換したエチレンの分数として表した、酸化エチレンへの選択率が、6/7すなわち85.7モル%の限度を超える値に達しない。したがって、この限度は、長い間、次の反応式の化学量論に基づくこの反応の理論的に最大の選択率であると考えられてきた。

#### 【0004】

$$7 \text{ C}_2\text{H}_4 + 6 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O} + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
  
(Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology、3版、9巻、1980年、445頁、参照。)

#### 【0005】

さらに、この触媒は、通常の操作の間に、経時劣化に関わる性能の低下も起こしやすい。経時劣化は、触媒活性の低下として現れる。普通は、触媒活性の低下が現れたときは、活性の低下を補うために反応温度を上げる。反応温度は、望ましくないほど高くなるまでは上げることができるが、この時点で触媒は寿命が終わったと見なされ、交換する必要がある。

#### 【0006】

何年にもわたって、エポキシ化触媒の性能を、例えば、初期の活性および選択性に関して、および安定性性能、すなわち経時劣化に関わる性能の低下に対する抵抗性に関して、向上させるために多大の努力が費やされてきた。解決法は改善された触媒組成において見出されており、また、他の例では、解決法は改善された触媒調製の方法において見出されてきた。

#### 【0007】

最近の銀触媒は、オレフィン酸化物の生成に向けて高度に選択的である。最新の触媒をエチレンのエポキシ化において使用する場合には、酸化エチレンへの選択性は、本明細書において先に言及した6/7すなわち85.7モル%の限度を超える値に達することができる。このような高選択性触媒は、有効成分として銀、および（レニウム、タングステン、クロムまたはモリブデンを含む成分などの）高選択性ドーパントの1つ以上を含めばよい。高選択性触媒は、例えば、米国特許-A-4761394および米国特許-A-4766105に開示されている。

#### 【0008】

改善された方法に関して、米国特許-B-6368998は、例えば、銀の堆積の前に、担体を水で（またはまず塩基の水溶液でおよび次いで水で）洗浄することが、改善された初期性能特性を有するエポキシ化触媒をもたらすことを示している。これ以上の改善を、従来よりも高いpHを有する銀含有含浸溶液（例えば、その中に水酸化物形態の追加の塩基が存在することによって測定されるpHが13.2または13.6である銀含有含浸溶液）を担体に含浸させて銀を堆積させることによって達成することができる。

#### 【0009】

特に、高選択性触媒は、普通の運転の間に経時劣化に関連する性能低下を起こしやすく、それでこれらは通常の触媒よりも頻繁に交換されることになりがちである。言うまでもないが、高選択性触媒の初期性能および寿命を可能な限り改善することが、経済的観点から大いに望ましい。

#### 【発明の開示】

#### 【0010】

本発明は、担体上に、銀および高選択性ドーパントを含むエポキシ化触媒を調製する方法を提供し、この方法は、

銀を堆積させる前に、担体に、25 の水中で測定したときに最大3.5のpK<sub>b</sub>を有

10

20

30

40

50

する塩基を担体に堆積させること、および

担体に、銀および高選択性ドーパントを堆積させることを含む。

【0011】

本発明はまた、本発明の方法によって得られるエポキシ化触媒をも提供する。

【0012】

本発明はまた、本発明の方法によって得られるエポキシ化触媒の存在下においてオレフィンを酸素と反応させることによって、オレフィン酸化物を調製する方法も提供する。

【0013】

本発明はまた、オレフィン酸化物を1, 2-アルカンジオール、1, 2-アルカンジオールエーテル、または1, 2-アルカノールアミンに変換することを含み、その際このオレフィン酸化物が本発明によるオレフィン酸化物を調製する方法によって得られたものである、オレフィン酸化物を、1, 2-ジオール、1, 2-ジオールエーテル、および1, 2-アルカノールアミンの作成に使用する方法を提供する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明により、銀を堆積させる前に担体に塩基を堆積させることによって高選択性触媒を調製した場合は、触媒の初期性能において、特に初期活性において、従来の高選択性触媒（すなわち、銀を堆積させる前に担体に塩基を堆積させることなく調製した触媒）と比較して改善が達成される。この触媒はまた、商業的なオレフィンのエポキシ化法における使用の間の経時劣化に関する性能においても有利性を示す。

20

【0015】

本発明において使用する担体は、広い範囲の材料に基づくものでよい。このような材料は、天然または人工の無機材料でよく、耐火物材料、シリコンカーバイド、粘土、ゼオライト、木炭およびアルカリ土類金属炭酸塩、例えば炭酸カルシウムなどを含んでよい。好ましいのは、アルミナ、マグネシア、ジルコニアおよびシリカなどの耐火物材料である。最も好ましい材料は、 $\gamma$ -アルミナである。通常担体は、担体の重量に対して少なくとも85重量%、より好ましくは90重量%、特に95重量%、しばしば99.9重量%に達する $\gamma$ -アルミナを含む。 $\gamma$ -アルミナ担体の他の成分は、例えば、シリカ、アルカリ金属成分、例えばナトリウムおよび/またはカリウム成分、および/またはアルカリ土類金属成分、例えばカルシウムおよび/またはマグネシウム成分を含んでいてもよい。

30

【0016】

担体の表面積は、適切には、担体の重量に対して少なくとも $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは少なくとも $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に少なくとも $0.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり；表面積は、適切には、担体の重量に対して最大 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは最大 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に最大 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。本明細書で使用する「表面積」は、Journal of the American Chemical Society 60 (1938年) 309~316頁に記載されているように、B. E. T. (Brunauer, Emmet and Teller) 法によって決定される表面積に合致するものと理解する。表面積の大きい担体が、さらにシリカ、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属成分を場合によって含む $\gamma$ -アルミナの場合は特に、改善された性能および操作の安定性を提供する。

40

【0017】

担体の水の吸収は通常 $0.2 \sim 0.8 \text{ g} / \text{g}$ の範囲内、好ましくは $0.3 \sim 0.7 \text{ g} / \text{g}$ の範囲内である。水の吸収が多いことは、銀および含浸による追加元素が担体にある場合は、これらの担体上へのより効率的な堆積という観点で好まれることもある。しかし、水の吸収が多いと、担体またはそれから作成された触媒は、破砕強度が低いことがある。本明細書で使用する水の吸収は、ASTM C20によって測定されたものと見なし、水の吸収は、担体の重量に対する担体の細孔中に吸収されうる水の重量で表す。

【0018】

担体は、通常か焼、すなわち焼結担体であり、好ましくは成形体の形態であり、この寸

50

法は一般にこれが投入される反応器の大きさによって決まる。しかし、一般に粉体粒子、菱形、円筒形、サドル形、槍形、ドーナツ形および類似の成形体などの粒子を使用するのが非常に便利である。円筒は、円柱でも円筒でも、真っ直ぐでも曲がっていてもよく、長さ断面寸法はほぼ同じで5～15mmでよい。

#### 【0019】

触媒成分を担体に堆積させる前に担体を洗浄すると、触媒性能を高めることができる。他方、洗浄されていない担体でも好首尾に使用することができることもある。担体を洗浄する有用な方法は、担体を熱い脱塩水で連続的に、流出水の電気伝導度がさらには下がらなくなるまで洗浄することである。適当な脱塩水の温度は80～100、例えば90～95である。あるいは、担体は塩基で洗浄し、次に水で洗浄してもよい。米国特許 - 10  
B-6368998に言及することができ、これを参照により本明細書に組み入れる。

#### 【0020】

洗浄は、担体から可溶性の残渣、特に担体の硝酸抽出可能成分として測定できる残渣を除去することを意図するものである。硝酸抽出可能成分の含有量を測定する方法は、担体サンプル10グラムを、10重量%硝酸を100mlと共に30分間沸騰させ(1気圧、すなわち101.3kPa)ることによって抽出し、次に合わせた抽出液中の関連成分を知られている方法、例えば原子吸光分光分析で測定することを含む。米国特許 - A-5801259に言及し、この出願を参照により本明細書に組み入れる。本発明において使用する担体、またはより一般的には、オレフィンおよび酸素からオレフィン酸化物を調製するための銀系触媒の調製のための担体が、通常有する硝酸抽出可能成分(金属またはSiO<sub>2</sub>の重量として)は担体の重量に対して百万分率(ppmw)で以下のとおりである。 20

#### 【0021】

ナトリウム: 500ppmw未満、好ましくは400ppmw未満、および/または  
カリウム: 150ppmw未満、好ましくは100ppmw未満、および/または  
カルシウム: 400ppmw未満、好ましくは300ppmw未満、および/または  
アルミニウム: 1100ppmw未満、好ましくは800ppmw未満、および/または

は  
ケイ酸塩: 1000ppm未満、好ましくは800ppmw未満。

#### 【0022】

担体が、か焼された担体、特に - アルミナ担体である場合は、担体の再か焼が、担体の硝酸抽出可能成分の含有量を減少させる代替法となりうる。適切には、か焼は、担体の前駆体を1000～1600、好ましくは1200～1500の範囲内の温度で、通常は1～50時間、より一般的には10～40時間加熱することによって行う。適切には、再か焼は、担体をか焼のときと同様の温度および同様の時間で加熱することによって行う。好ましくは、再か焼の条件は、か焼の条件よりも幾分か厳しくなく、例えば50～100低い温度および/またはより短い時間である。か焼または再か焼において適用される雰囲気は、特に重要ではない。例えば、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気を適用してもよく、あるいは空気や空気と窒素の混合物などの酸素含有雰囲気を適用してもよい。 30

#### 【0023】

本発明によれば、銀を担体に堆積させる前に、塩基(以下、「第1塩基」)を担体に堆積させる。第1の塩基は25の水中で測定したときに最大3.5のpK<sub>b</sub>を有し、好ましくはpK<sub>b</sub>は最大2であり、より好ましくは最大1である。適当な第1塩基は、水酸化物、例えば水酸化リチウムまたは水酸化第四級アンモニウム、通常は、水酸化テトラメチルアンモニウムまたは水酸化テトラエチルアンモニウム、またはアルコキシド、通常は、リチウムメトキシドまたはアルミニウムトリメトキシドでよい。第1塩基の量は、1000mmol/kg担体以下、例えば、0.5～500mmol/kg担体の範囲内、好ましくは1～100mmol/kg担体の範囲内、より好ましくは5～50mmol/kg担体の範囲内、例えば10、14、20または30mmol/kgでよい。 40

#### 【0024】

当業者は、塩基が多数の塩基性官能基を有する多酸塩基性であってもよいことを理解す 50

るはずである。例えば、塩基は2酸塩基性または3酸塩基性でもよい。多酸塩基性化合物の塩基特性は、2つ以上の $pK_b$ 値を使用して明示する。本明細書では、多酸塩基性化合物の場合は、指定した $pK_b$ を有する塩基のモル数は、指定した $pK_b$ 値を有する塩基性官能基の全モル数を含むということを理解されたい。

#### 【0025】

第1塩基は、十分な量の第1塩基を含有している溶液を担体に含浸させることによって担体に堆積させる。含浸後、担体を通常は最高300℃、好ましくは最高250℃、より好ましくは最高200℃の温度で、適切には少なくとも20℃、好ましくは少なくとも50℃、より好ましくは少なくとも80℃の温度で、適切には少なくとも1分間、好ましくは少なくとも2分間、および適切には最大60分間、好ましくは最大30分間、より好ましくは最大15分間乾燥すればよい。記載したこの乾燥条件に加えてまたはこれに代えて、本明細書で先に記載した焼条件までの、より過酷な条件の適用を考慮してもよい。

10

#### 【0026】

本明細書で説明した含浸溶液の容積は、当初に担体が濡れる点に達するまで担体が含浸される量でよい。あるいは、より多い容積を使用し、次に余剰の溶液を、例えばデカンテーションまたは遠心分離によって、濡れた担体から取り除いてもよい。とりわけ含浸溶液は、アルコール系の希釈剤、例えばメタノールまたはエタノールを含んでいてもよく、または水性でもよい。これは、混合希釈剤を使用してもよいということを含む。

#### 【0027】

銀系触媒の調製は当業界において知られており、また知られている方法が、本発明による触媒の調製に適用可能である。銀を担体に堆積させる方法は、銀ナノ粒子を含有している銀化合物を担体に含浸させ、次に還元を行って金属銀粒子を形成させることを含む。例えば米国特許-A-5380697、米国特許-A-5739075、欧州特許-A-266015、および米国特許-B-6368998に言及することができ、これらの米国特許を参照により本明細書に組み入れる。

20

#### 【0028】

銀ナノ粒子の金属銀への還元は、触媒を乾燥する段階において完遂することができるので、還元自体は別の工程段階を必要としない。銀含有含浸溶液が還元剤、例えば、本明細書後段の実施例で説明するようにシュウ酸塩を含んでいる場合はこの事例である。このような乾燥段階は、適切には最高300℃、好ましくは最高280℃、より好ましくは最高260℃の反応温度、および適切には少なくとも200℃、好ましくは少なくとも210℃、より好ましくは少なくとも220℃の反応温度で、適切には少なくとも1分間、好ましくは少なくとも2分間の時間、および適切には最大20分間、好ましくは最大15分間、より好ましくは最大10分間の時間で行う。

30

#### 【0029】

とりわけ、好ましい実施形態においては、銀を含有している含浸溶液は、通常は、追加の塩基（以下、「第2塩基」）（通常は、25%の水中で測定したときに $pK_b$ が最大3.5、好ましくは最大2、より好ましくは最大1である塩基）を含む。適当な第2塩基は、水酸化物、例えば水酸化リチウムまたは水酸化第四級アンモニウム（典型的には水酸化テトラメチルアンモニウムもしくは水酸化テトラエチルアンモニウムまたはアルコキシド、通常はリチウムメトキシドまたはアルミニウムトリメトキシドでよい。含浸溶液のpHは、好ましくは少なくとも13.2、より好ましくは少なくとも14、特に少なくとも14.5である。本明細書で使用する「pH」は、20℃で測定されたpHである。測定されたpHは、pHを測定される溶液の媒体が水性ではないことがあるので、真のpHとは異なる場合もある。第2塩基は、含浸溶液に、1~1000mmol/kg担体の範囲内、好ましくは10~500mmol/kgの範囲内、好ましくは50~100mmol/kgの範囲内、例えば70または75mmol/kgの量で加えられる。

40

#### 【0030】

第2塩基は、第1塩基と同じでもよく、同じでなくてもよい。

#### 【0031】

50

評価しうる触媒活性は、触媒重量に対して少なくとも  $10 \text{ g/kg}$  の、触媒の銀含有量を採用することによって得られる。好ましくは、触媒は、触媒重量に対して  $50 \sim 500 \text{ g/kg}$ 、より好ましくは  $100 \sim 400 \text{ g/kg}$ 、例えば  $105 \text{ g/kg}$  または  $120 \text{ g/kg}$  または  $190 \text{ g/kg}$  または  $250 \text{ g/kg}$  または  $350 \text{ g/kg}$  の量で銀を含む。銀化合物は、1回の銀の堆積で本明細書で開示した銀の含有量を有する触媒をもたらすのに十分な量で含浸溶液中において使用すればよい。あるいは、以下でさらに例示するように、何回かの銀の堆積を適用してもよい。

#### 【0032】

触媒は、銀に加えて、1つ以上の高選択性ドーパントを含む。高選択性ドーパントを含む触媒は、米国特許 - A - 4761394 および米国特許 - A - 4766105 から知られており、これらを参照により本明細書に組み入れる。高選択性ドーパントは、例えばレニウム、モリブデン、クロムおよびタングステンの1つ以上を含む成分を含む。高選択性ドーパントは、元素（例えば、レニウム、モリブデン、タングステン、および/またはクロム）として計算して全量で、触媒全体に対して  $0.01 \sim 500 \text{ mmol/kg}$  の量で存在すればよい。レニウム、モリブデン、クロムまたはタングステンは、適切には酸化物としてまたはオキシアニオン、例えばパーレネート、モリブデート、タングステートとして、塩または酸の形態で提供される。本発明においては、この高選択性ドーパントは、本明細書で開示されているとおりの高選択性ドーパントの含有量を有する触媒を提供するのに十分な量で使用されればよい。

#### 【0033】

特に優先されるのは、銀に加えて、レニウム成分、および場合によってはレニウム共助触媒を含む触媒である。レニウム成分は、レニウム関係物の量として計算して触媒重量に対して、通常は少なくとも  $0.01 \text{ mmol/kg}$ 、より一般的には少なくとも  $0.1 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは少なくとも  $0.5 \text{ mmol/kg}$  の量で存在すればよい。レニウム成分は、レニウム関係物の量として計算して触媒重量に対して、最大  $50 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは最大  $10 \text{ mmol/kg}$ 、より好ましくは最大  $5 \text{ mmol/kg}$  の量で存在すればよい。レニウム共助触媒は、適切にはタングステン、クロム、モリブデン、イオウ、リンおよびホウ素の1つ以上を含む成分から選択すればよい。好ましくは、レニウム共助触媒はタングステン、クロム、モリブデン、イオウの1つ以上を含む成分から選択される。タングステン成分を含むレニウム共助触媒が特に好ましい。レニウム共助触媒は、元素（すなわちタングステン、クロム、モリブデン、イオウ、リンおよび/またはホウ素の合計）として計算して触媒の重量に対して全量で、通常は少なくとも  $0.01 \text{ mmol/kg}$ 、より一般的には少なくとも  $0.1 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは少なくとも  $0.5 \text{ mmol/kg}$  の量で存在すればよい。レニウム共助触媒は、同じ基準で全量で最大  $50 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは最大  $10 \text{ mmol/kg}$ 、より好ましくは最大  $5 \text{ mmol/kg}$  の量で存在すればよい。レニウム共助触媒が堆積されうる形態は、本発明の題材ではない。例えば、これは適切には酸化物としてまたはオキシアニオン、例えば、サルフェート、ボレートまたはモリブデートとして塩または酸の形態で供給されうる。本発明においては、レニウム成分およびレニウム共助触媒は、本明細書で開示されているとおりのレニウム成分およびレニウム共助触媒の含有量を有する触媒を提供するのに十分な量で使用されればよい。

#### 【0034】

高選択性ドーパントは、銀の堆積と一緒に担体に堆積させてもさせなくてもよい。比較的高い銀含有量、例えば触媒全体に対して  $150 \sim 500 \text{ g/kg}$  の範囲内、特に  $200 \sim 400 \text{ g/kg}$  を有する触媒の調製においては、複数回の銀の堆積を適用することが好都合である。銀は、3部以上に分けて堆積させてもよいが、好ましくは2部に分けるとよく、これらの堆積は、高選択性ドーパントの堆積と一緒にでもよく、あるいは別々でもよい。レニウム成分およびレニウム共助触媒が存在する場合は、銀の1部はレニウム共助触媒の堆積と一緒に堆積させ、もう1部はレニウム成分の堆積と一緒に堆積させてもよい。理論に束縛されたくはないが、ドーパント（例えば、レニウム成分および/またはレニウム

10

20

30

40

50

共助触媒)が、銀の1部の堆積と同時に堆積される実施形態では、銀の堆積とは別に行う堆積と対照的に、担体全体にドーパントのより良好な分配が達成されるものと考えられている。それ故に、このような実施形態は、よりよい触媒をもたらすので、好ましい。銀を種々の堆積にわたって分割し、それぞれの堆積においては同じ銀濃度の銀溶液を使用することもできる。しかし、後の堆積では先の堆積よりも高い銀濃度を有する銀溶液を使用するのが好ましい。

#### 【0035】

本触媒は、銀および高選択性ドーパントに加えて、好ましくは追加元素を含む成分を含む。適格な追加元素は、窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、およびゲルマニウムおよびこれらの混合物の群から選択することができる。好ましくはアルカリ金属は、リチウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウムから選択される。最も好ましくはアルカリ金属は、リチウム、カリウムおよび/またはセシウムである。好ましくはアルカリ土類金属は、カルシウムおよびバリウムから選択される。通常は、追加元素は、触媒中に、元素として計算して全量で、触媒に対して0.01~500mmol/kg、より一般的には0.05~100mmol/kgの量で存在する。可能な場合は、追加元素を含む成分は、適切には酸化物としてまたはオキシアニオン、例えばサルフェート、ナイトレート、ナイトライト、ボレートまたはモリブデートとして塩または酸の形態で供給されうる。アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が適当である。追加元素を含む成分は、本発明においては、本明細書で開示されている追加元素の含有量を有する触媒を提供するのに十分な量で使用すればよい。追加元素は、銀の堆積の前に、これと一緒に、またはこの後で;および/または高選択性ドーパントの堆積の前に、これと一緒に、またはこの後で、担体に堆積させることができる。

#### 【0036】

触媒のアルカリ金属成分の含有量は、一般にオレフィンと酸素からのオレフィン酸化物の調製における触媒の性能に影響する。1つの態様において、性能は、触媒を暴走反応(すなわち酸素の全面的な変換および局所的に非常に高い触媒温度)の条件外で作用する能力に関連する。レニウム成分を含まないか、レニウム成分の含有量が、触媒重量に対するレニウム関連物の量として計算して1.5mmol/kg未満、特に1mmol/kg未満である触媒に関するある実施形態においては、セシウム成分を活性および選択性に関して最適の触媒性能のために必要となる可能性のある量よりも大きい量で(例えば、触媒の重量に対するセシウムの重量として500ppmwではなく700ppmw)、使用することができて、暴走反応の条件をより容易に避けることができるという効果を伴う。

#### 【0037】

本明細書において使用する、触媒中に存在するアルカリ金属の量は、100の脱イオン水によって触媒から抽出することができる限りの量であると見なす。この抽出法は、10gの触媒サンプルを3回、各部20mlの脱イオン水中で100において5分間加熱することによって抽出することおよび合わせた抽出液中の関係する金属を既知の方法、例えば原子吸光分光分析を使用して測定することを含む。

#### 【0038】

本明細書において使用する、触媒中に存在するアルカリ土類金属の量は、100の脱イオン水中の硝酸10重量%によって触媒から抽出することができる限りの量であると見なす。この抽出法は、10gの触媒サンプルを、1部100mlの10重量%硝酸中で30分間沸騰(1気圧、すなわち101.3kPa)させることによって抽出することおよび合わせた抽出液中の関係する金属を既知の方法、例えば原子吸光分光分析を使用して測定することを含む。米国特許-A-5801259に言及し、これを参照により本明細書に組み入れる。

#### 【0039】

本発明のエポキシ化方法は、多くの仕方で行うことができるが、これは気相法、すなわち供給原料を気相において、固体材料として通常充填床に存在する触媒と接触させる方法

10

20

30

40

50



で行うことが好ましい。一般に、この方法は連続工程として行う。

【0040】

本発明のエポキシ化方法において使用するオレフィン、例えばスチレンなどの芳香族オレフィンまたはジオレフィン（共役していてもいなくても）、例えば1,9-デカジエンもしくは1,3-ブタジエンなどの任意のオレフィンでよい。通常は、このオレフィンはモノオレフィン、例えば2-ブテンまたはイソブテンである。好ましくは、このオレフィンはモノ- -オレフィン、例えば1-ブテンまたはプロピレンである。最も好ましいオレフィンはエチレンである。

【0041】

供給原料中のオレフィン濃度は、広い範囲内で選択することができる。通常は、供給原料中のオレフィン濃度は、全供給原料に対して最大80モル%である。好ましくは、これは、同じ基準で、0.5~70モル%、特に1~60モル%である。本明細書で使用する供給原料とは、触媒と接触させられる組成物であると考えられる。

10

【0042】

本発明のエポキシ化方法は、空気酸化でも酸素酸化でもよい、「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」3版、9巻、1980年、445~447頁、参照されたい。空気酸化法では、空気または酸素富化空気が酸化剤源として使用されるが、酸素酸化法では、高純度（少なくとも95モル%）酸素が酸化剤源として使用される。現在では、大部分のエポキシ化プラントが酸素酸化であり、これが本発明の好ましい実施形態である。

20

【0043】

供給原料中の酸素濃度は、広い範囲内で選択することができる。しかし、実際には、酸素は一般に、可燃領域を避ける濃度で使用される。通常は、使用される酸素濃度は供給原料全体の1~15モル%、より一般的には2~12モル%である。

【0044】

可燃領域の外側に留まるためには、オレフィン濃度が増加するにつれて供給原料中の酸素濃度を下げればよい。実際の安全な操作範囲は、供給原料組成と共に、反応温度や圧力などの反応条件にも依存する。

【0045】

有機ハロゲン化物は、オレフィンやオレフィン酸化物の二酸化炭素と水への望ましくない酸化を、望ましいオレフィン酸化物の形成に対して相対的に抑制して選択性を高めるための反応改良剤として供給原料中に存在することができる。有機ハロゲン化物は、特に有機臭素化物、およびより特に有機塩素化物である。好ましい有機ハロゲン化物は、塩素化炭化水素または臭素化炭化水素である。より好ましくは、これらは塩化メチル、塩化エチル、二塩化エチレン、二臭化エチレン、塩化ビニルまたはこれらの混合物から選択される。最も好ましいのは、塩化エチルおよび二塩化エチレンである。

30

【0046】

有機ハロゲン化物は、供給原料中に低濃度、例えば供給原料全体に対して0.01モル%、で使用する場合には、反応改良剤として一般に、有効である。特に、オレフィンがエチレンである場合には、有機ハロゲン化物が供給原料中に、供給原料全体に対して最大50×10<sup>-4</sup>モル%、特に最大20×10<sup>-4</sup>モル%、より特に最大15×10<sup>-4</sup>モル%、の濃度で、および好ましくは供給原料全体に対して少なくとも0.2×10<sup>-4</sup>モル%、特に少なくとも0.5×10<sup>-4</sup>モル%、より特に1×10<sup>-4</sup>モル%の濃度で存在することが好ましい。

40

【0047】

オレフィン、酸素および有機ハロゲン化物に加えて、供給原料は、1つ以上の任意に選択された追加成分、例えば二酸化炭素、不活性ガスおよび飽和炭化水素を含有していてもよい。二酸化炭素は、エポキシ化工程の副生成物である。しかし、二酸化炭素は一般に、触媒活性に対して悪影響を有する。通常、供給原料全体に対して25モル%を超える、好ましくは10モル%を超える、供給原料中の二酸化炭素濃度は避ける。供給原料全体に対

50

して1モル%以下、例えば0.5モル%というような低い二酸化炭素濃度は使用してもよい。不活性ガス、例えば窒素またはアルゴンは、供給原料中に30~90モル%、通常は40~80モル%の濃度で存在してもよい。適当な飽和炭化水素はメタンおよびエタンである。飽和炭化水素が存在する場合は、これらは供給原料全体に対して80モル%まで、特に75モル%までの量で存在してもよい。これらは、頻繁に少なくとも30モル%、より頻繁には少なくとも40モル%の量で存在する。飽和炭化水素は、酸素の可燃性限界を高めるために供給原料中に加えてもよい。

【0048】

エポキシ化工程は、広い範囲から選択した反応温度を使用して行うことができる。反応温度は、好ましくは150~340 の範囲内、より好ましくは180~325 の範囲内である。

10

【0049】

触媒を失活させる影響を低減するために、反応温度は、徐々に以上の段階を踏んで、例えば0.1~20 ずつ、特に0.2~10 ずつ、より特に0.5~5 ずつ上げる。反応温度の上昇の合計は、10~140 、より一般的には20~100 の範囲内である。反応温度は、通常は150~300 、より一般的には200~280 の範囲内の水準から、新しい触媒を使用する場合は230~340 、より一般的に触媒が経時劣化によって活性が低下している場合は240~325 の範囲内の水準まで上げればよい。

【0050】

エポキシ化工程は、好ましくは1000~3500 kPaの範囲内の反応器入口圧力で行う。「GHSV」すなわちガス空間速度は、1時間あたりに単位容積の充填触媒を通過する標準温度および標準圧力(0、1気圧すなわち101.3 kPa)のガスの単位容積である。好ましくは、エポキシ化工程が、充填触媒床を伴う気相工程である場合は、GHSVは1500~10000 Nl/(l.h.)の範囲内である。好ましくは、この工程は、触媒1m<sup>3</sup>、1時間あたりに生成されるオレフィン酸化物が0.5~10キロモル、特に触媒1m<sup>3</sup>、1時間あたりに生成されるオレフィン酸化物が0.7~8キロモル、例えば触媒1m<sup>3</sup>、1時間あたりに生成されるオレフィン酸化物が5キロモルの範囲内の処理速度(work rate)で行われる。

20

【0051】

生成したオレフィン酸化物は、反応混合物から、当業において既知の方法を使用して、例えば反応器出口流からオレフィン酸化物を水中に吸収させ、次いで場合によってはオレフィン酸化物をこの水溶液から蒸留によって取り出すことによって、取り出すことができる。このオレフィン酸化物を含有している水溶液の少なくとも一部分は、その後の工程においてオレフィン酸化物を1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテルまたはアルカノールアミンに変換するために使用することができる。

30

【0052】

このエポキシ化工程で生成したオレフィン酸化物は、1,2-ジオールに、1,2-ジオールエーテルに、またはアルカノールアミンに変換することができる。

【0053】

1,2-ジオールまたは1,2-ジオールエーテルへの変換は、例えば、オレフィン酸化物を水と、適切には酸または塩基触媒を使用して、反応させることを含むことができる。例えば、主として1,2-ジオールおよびより少ない1,2-ジオールエーテルを作るためには、オレフィン酸化物を10倍モルの過剰の水と、液相反応において酸触媒、例えば反応混合物の全量に対して50~70、絶対圧力100 kPaで0.5~1.0重量%の硫酸の存在下において、または気相反応において130~240 および絶対圧力2000~4000 kPaで、好ましくは触媒なしで反応させることができる。水の比率を下げた場合には、反応混合物中の1,2-ジオールエーテルの比率が増加する。こうして生成した1,2-ジオールエーテルは、ジエーテル、トリエーテル、テトラエーテルまたはこれらに続くエーテルでありうる。あるいは、1,2-ジオールエーテルは、オレフィン酸化物をアルコール(特にメタノールまたはエタノールなどの第一級アルコール)を用

40

50

いて（水の少なくとも一部分をこのアルコールで置き換えることによって）変換することによって調製することもできる。

#### 【0054】

アルカノールアミンへの変換は、オレフィン酸化物をアンモニア、アルキルアミンまたはジアルキルアミンなどのアミンと反応させることを含むことができる。無水アンモニアまたはアンモニア水を使用することができる。通常はモノアルカノールアミンの生成を有利にするために無水アンモニアを使用する。オレフィン酸化物のアルカノールアミンへの変換において適用しうる方法については、例えば米国特許 - A - 4 8 4 5 2 9 6 に言及することができ、これを参照により本明細書に組み入れる。

#### 【0055】

1, 2 - ジオールおよび 1, 2 - ジオールエーテルは、幅広い種類の工業的用途、例えば食品、飲み物、たばこ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、伝熱装置、その他の分野において使用することができる。アルカノールアミンは、例えば、天然ガスの処理（「スウィートニング」）において使用することができる。

#### 【0056】

別途に指定しない限り、本明細書で言及する有機化合物、例えばオレフィン、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、アルカノールアミンおよび有機ハロゲン化合物は、通常は最大 40 個の炭素原子、より一般的には最大 20 個の炭素原子、特に最大 10 個の炭素原子、より特に最大 6 個の炭素原子を有する。本明細書で規定する炭素原子数の範囲（すなわち炭素数）は、範囲の限界に対して指定された数を含む。

#### 【0057】

本発明を大筋で説明し終わったところで、以下の実施例を参照することによって、さらなる理解を得ることができるが、これらの実施例は例示だけの目的のために提供されるものであり、別段の記載がない限り限定することを意図していない。

#### 【実施例】

#### 【0058】

（実施例 1 ~ 2）

（実施例 1 は比較用、実施例 2 は本発明）

#### 触媒の調製

含浸溶液を、所定量の硝酸リチウム、過レニウム酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、水酸化セシウムおよび水を含む水溶液を銀 - アミン - シュウ酸塩原液のサンプルに加えることによって調製した。量は、調製する触媒の所望の組成に基づいて計算によってあらかじめ定めた。銀 - アミン - シュウ酸塩原液は、参照により本明細書に組み入れる米国特許 - A - 4 7 6 6 1 0 5 に記載のとおり調製した。

#### 【0059】

参照により本明細書に組み入れる米国特許 - A - 5 1 4 5 8 2 4 に記載のとおり調製した、表面積が  $0.77 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、および水吸収量が  $0.47 \text{ g} / \text{g}$  の - アルミナ担体のサンプルに、次のように含浸溶液を含浸させ、次いで乾燥した。担体サンプル（それぞれ約  $30 \text{ g}$ ）を  $25 \text{ mmHg}$  の真空下に周囲温度で 1 分間置いた。次に本明細書で先に示したとおりに調製した含浸溶液約  $50 \text{ g}$  を導入して担体を沈め、さらに 3 分間真空を  $25 \text{ mmHg}$  に保った。次に真空を開放し、 $500 \text{ rpm}$  で 2 分間の遠心分離によって過剰の含浸溶液を担体前駆体から取り除いた。次に触媒前駆体を空気流中  $250^\circ \text{C}$  で振とうしながら 5.5 分間乾燥した。こうして調製された触媒は、触媒の重量に対して銀 13.2 重量%、レニウム  $1.5 \text{ mmol} / \text{kg}$ 、タングステン  $0.75 \text{ mmol} / \text{kg}$ 、リチウム  $15 \text{ mmol} / \text{kg}$ 、およびセシウム  $3.5 \text{ mmol} / \text{kg}$  を含有していた（実施例 1）。

#### 【0060】

この手順（担体を銀含有含浸溶液と接触させる前に、担体に、前の段落に記載した含浸と乾燥の手順を、水酸化テトラエチルアンモニウムだけを担体重量に対して  $14 \text{ mmol} / \text{kg}$  の量で含有している含浸溶液を使用して施したことが相異している）を繰り返した

10

20

30

40

50

(実施例2)。

【0061】

#### 触媒試験

このように調製した触媒をエチレンおよび酸素からのエチレンオキシドの生成において試験した。これを行うために破碎触媒3.5から4.5gをステンレス鋼製のU字管中に装填した。管を熔融金属バス(熱媒)に漬け、両端をガス流通系に接続した。ガスまたは混合ガスは、1回通過操作で触媒床を通過させた。使用する触媒の重量と入口のガス流量を調節して、ガス空間速度が、破碎する前の触媒に対して計算して、 $3300\text{ Nl} / (1 \cdot \text{h})$ となるようにした。入口の絶対ガス圧は $1550\text{ kPa}$ であった。

【0062】

まず、担体を、窒素を使用して $225^\circ\text{C}$ で3時間前処理し、次いで、混合ガスの組成物を、エチレン30容積%、酸素8容積%、二酸化炭素5容積%、塩化エチル $2.5\text{ ppm}$ 、および残りを窒素に調節した。

【0063】

反応器の温度は、 $245^\circ\text{C}$ までは1時間に $10^\circ\text{C}$ の速度で上昇させ、その後温度は出口ガス流中の酸化エチレン3.1容積%が得られるように調節した。混合ガス中の塩化エチル濃度を $2.5 \sim 5\text{ ppmv}$ の間で調節して、出口ガス流中の酸化エチレン濃度を一定で最適の選択性が得られるようにした。温度を徐々に上げて経時劣化の結果としての触媒性能の低下を補った、すなわち出口ガス流中で一定の酸化エチレン含有量を維持した。

【0064】

これらの触媒について、選択性および温度に関する性能値を以下の表Iに記載した。これらの性能値を、初期性能(すなわち約1週間試験後の性能)とした。出口ガス中においてある一定の酸化エチレン(E O含有量を達成するために必要な温度がより低いことは、触媒の活性がより高いことを示す。

【0065】

【表1】

表I

	実施例 <sup>1)</sup>	実施例 <sup>2)</sup>
含浸溶液中の成分:		
第1含浸	銀、 レニウム、 タンクステン、 リチウム、 セシウム	水酸化テトラエチルアンモニウム
第2含浸	(該当せず)	銀、レニウム、 タンクステン、リチウム、 セシウム
触媒性能:		
温度( $^\circ\text{C}$ )	258	253
選択性(モル%)	87.9	88.0
<sup>1)</sup> 比較用		
<sup>2)</sup> 本発明		

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 6 】

これらの実施例は、本発明によって、銀を堆積させる前に塩基を担体に堆積させることによって触媒が調製された場合には（実施例 2）、銀を堆積させる前に塩基を堆積させずに調製された触媒（実施例 1）と比較して、触媒の初期性能、特に活性について、向上した触媒性能が得られることを示している。

## 【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平成 18 年 1 月 31 日 (2006.1.31)

## 【 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 】

銀を担体に堆積させる前に、担体に、25 の水中で測定したときに最大 3.5 の  $pK_b$  を有する塩基を堆積させる（塩基は少なくとも 5 mmol / kg 担体の量で堆積させる）こと、および

担体に、銀および高選択性ドーパントを堆積させることを含む、担体上に銀および高選択性ドーパントを含むエポキシ化触媒を調製する方法。

【 請 求 項 2 】

塩基が、1000 mmol / kg 担体までの量で堆積される、請求項 1 に記載の方法。

【 請 求 項 3 】

塩基が、5 から 50 mmol / kg 担体の範囲内の量で堆積される、請求項 1 に記載の方法。

【 請 求 項 4 】

塩基が、25 の水中で測定したときに最大 2、特に最大 1 の  $pK_b$  を有する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【 請 求 項 5 】

塩基が、水酸化物またはアルコキシド、特に水酸化リチウムまたは水酸化第四級アンモニウムである、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【 請 求 項 6 】

銀が、触媒の重量に対して 100 から 400 g / kg の範囲内の量で堆積される、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【 請 求 項 7 】

高選択性ドーパントが、1 つ以上のレニウム、モリブデン、クロムおよびタングステンを含む、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【 請 求 項 8 】

高選択性ドーパントがレニウムを含み、加えて 1 つ以上のタングステン、クロム、モリブデンおよびイオウを含むレニウム共助触媒が担体に堆積される、請求項 7 に記載の方法。

【 請 求 項 9 】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法によって得られるエポキシ化触媒。

【 請 求 項 10 】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法によって得られるエポキシ化触媒の存在下においてオレフィンを酸素と反応させることによってオレフィン酸化物を調製する方法。

【 請 求 項 11 】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法によって得られるエポキシ化触媒の存在下においてオレフィンを酸素と反応させることによってオレフィン酸化物を調製すること、および該オレフィン酸化物を 1, 2 - アルカンジオール、1, 2 - アルカンジオールエーテルまたは 1, 2 - アルカノールアミンに変換することを含む、1, 2 - アルカンジオール、

1 , 2 - アルカンジオールエーテルまたは 1 , 2 - アルカノールアミンを製造する方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter	Application No
	PC1/US2005/010992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01J23/50 B01J23/68 B01J37/02 C07D301/10 C07C213/04  
 C07C213/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07D

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, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 716 884 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; SHELL INTERNATIONALE R) 19 June 1996 (1996-06-19) examples A,D,F,H page 2, line 39 - line 58 page 4, line 14 - line 45 -----	1-10
X	EP 1 002 575 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 24 May 2000 (2000-05-24) paragraphs '0017!', '0031! examples 1,2 ----- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*I\* 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.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

18 July 2005

Date of mailing of the International search report

29/07/2005

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

Besselmann, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intert	Application No
	PC1/US2005/010992

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 368 998 B1 (LOCKEMEYER JOHN ROBERT) 9 April 2002 (2002-04-09) cited in the application column 12, line 10 - line 14 example 6 claim 31	1-10
X	US 2002/137957 A1 (LOCKEMEYER JOHN ROBERT) 26 September 2002 (2002-09-26) example 5 claim 45	1-10
X	US 4 845 296 A (AHMED ET AL) 4 July 1989 (1989-07-04) the whole document	11
P,X	WO 2004/094055 A (SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC; RIZKALLA, NABIL) 4 November 2004 (2004-11-04) examples	1-6,9,10
P,X	WO 2005/023417 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION; THORSTEINSON) 17 March 2005 (2005-03-17) page 17, line 17 - line 24 page 19, line 19 - line 27 page 26, line 8 - line 33 table II	1-10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr	Application No
	PCT/US2005/010992

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0716884	A	19-06-1996	DE 69520409 D1 DE 69520409 T2 EP 0716884 A2 ES 2155111 T3 JP 8224477 A	26-04-2001 06-09-2001 19-06-1996 01-05-2001 03-09-1996
EP 1002575	A	24-05-2000	AU 754631 B2 AU 5942999 A BR 9906154 A CN 1257752 A ,C DE 69924453 D1 EP 1002575 A2 JP 2001062291 A KR 2000047661 A TW 460325 B US 2002103390 A1 US 6313325 B1	21-11-2002 18-05-2000 08-08-2000 28-06-2000 04-05-2005 24-05-2000 13-03-2001 25-07-2000 21-10-2001 01-08-2002 06-11-2001
US 6368998	B1	09-04-2002	AU 750895 B2 AU 5746999 A BR 9913600 A CA 2343783 A1 CN 1317990 A ,C WO 0015333 A1 EP 1115485 A1 GC 0000069 A ID 28550 A JP 2002524245 T RU 2232049 C2 TR 200100748 T2 ZA 200101901 A	01-08-2002 03-04-2000 22-05-2001 23-03-2000 17-10-2001 23-03-2000 18-07-2001 30-06-2004 31-05-2001 06-08-2002 10-07-2004 21-08-2001 19-08-2002
US 2002137957	A1	26-09-2002	US 2005085649 A1 US 2005085380 A1 US 2005085650 A1 US 2002143197 A1 AU 757735 B2 AU 5977099 A BR 9913602 A CA 2343836 A1 CN 1317992 A ,C WO 0015335 A1 EP 1140354 A1 GC 0000068 A ID 28790 A JP 2002524247 T RU 2225255 C2 TR 200100749 T2 TW 442331 B ZA 200101902 A	21-04-2005 21-04-2005 21-04-2005 03-10-2002 06-03-2003 03-04-2000 22-05-2001 23-03-2000 17-10-2001 23-03-2000 10-10-2001 30-06-2004 05-07-2001 06-08-2002 10-03-2004 22-10-2001 23-06-2001 18-10-2002
US 4845296	A	04-07-1989	NONE	
WO 2004094055	A	04-11-2004	US 2004214719 A1 WO 2004094055 A2	28-10-2004 04-11-2004
WO 2005023417	A	17-03-2005	WO 2005023417 A1	17-03-2005

## 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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ロックメイヤー, ジョン・ロバート

アメリカ合衆国、テキサス・７７４７９、シュガー・ランド、ストーニー・ミスト・ドライブ・３  
４０３

F ターム(参考) 4C048 AA01 BB01 BC01 CC01 XX02 XX05

4G169 AA03 AA08 AA09 BA01B BA21C BA47C BB05C BB20C BC04B BC04C  
BC06B BC32A BC32B BC57A BC60B BC64A BC64B BD01C BD06C BD08A  
BE06C CB07 CB08 CB73 DA06 FA02 FB14 FB17 FB18 FB20  
FB57 FC04 FC07 FC08 FC09  
4H039 CA63 CC40