

(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2005-528472

(P2005-528472A)

(43) 公表日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl.⁷**C11C 3/08**

C07C 67/08

C07C 69/02

// C07B 61/00

F 1

C 11 C 3/08

C 07 C 67/08

C 07 C 69/02

C 07 B 61/00 300

テーマコード(参考)

4 H 006

4 H 039

4 H 059

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-584222 (P2003-584222)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月7日 (2003.4.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年10月8日 (2004.10.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/AT2003/000101
 (87) 國際公開番号 WO2003/087278
 (87) 國際公開日 平成15年10月23日 (2003.10.23)
 (31) 優先権主張番号 A 569/2002
 (32) 優先日 平成14年4月12日 (2002.4.12)
 (33) 優先権主張国 オーストリア(AT)

(71) 出願人 504378906
 エネルゲア・ウムヴェルトテヒノロギー・
 ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル
 ・ハフツング
 オーストリア国、3400 クロースター
 ノイブルク、インクストラーゼ、1-7
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實

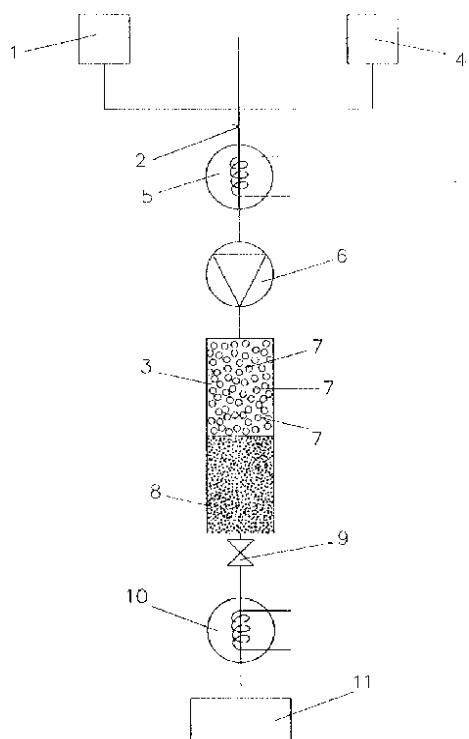
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】脂肪酸のエステル化法およびシステム

(57) 【要約】

【解決手段】

本発明は脂肪酸を、低級アルコール、特にメタノールに溶解した強い鉱酸、例えば硫酸と一緒に、および/または低級アルコール、特にメタノールのみの中で酸性イオン交換樹脂と混合する、脂肪酸、および/または油脂中に含まれる脂肪酸を低級一価アルコール、特にメタノールでエステル化する方法において、反応区域(3)において混合物の相界面が高いあるいは強力な動的剪断力および/または乱流によって増大され、その際にエステル化が高圧のもとで開始され、そしてその圧力がエステル化の間に低減され、その際にその圧力損失が大きい相界面を維持しそして反応区域(3)においてこの反応を高温で実施することを特徴とする、上記方法に関する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

脂肪酸を、低級アルコール、特にメタノールに溶解した強い鉱酸、例えば硫酸と一緒に、および／または低級アルコール、特にメタノールのみの中で酸性イオン交換樹脂と混合する、脂肪酸、および／または油脂中に含まれる脂肪酸を低級一価アルコール、特にメタノールでエステル化する方法において、反応区域(3)において混合物の相界面が高いあるいは強力な動的剪断力および／または乱流によって増大され、その際にエステル化が高圧のもとで開始され、そしてその圧力がエステル化の間に低減され、その際にその圧力損失が大きい相界面を維持しそして反応区域(3)においてのこの反応を高温で実施することを特徴とする、上記方法。

10

【請求項 2】

圧力が反応区域(3)の初めに2～500bar、好ましくは50～200bar、特に好ましくは70～150barにある請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

反応区域(3)での反応を50～300、好ましくは80～150の温度で実施する請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

高い剪断力あるいは強力な動的乱流が反応区域(3)の機械的手段によって発生される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 5】

大きな相界面が超音波によって発生される請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 6】

反応区域(3)の下流に非乱流後反応区域(8)が接続される請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

後反応区域(8)において圧力、好ましくは反応区域(3)の出発圧を維持するかまたは場合によっては更に減少させる、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

後反応区域(8)に強酸イオン交換樹脂を充填する請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか一つに記載の方法を実施するための装置において、反応区域(3)が同じかまたは異なる大きい球状物(7)を充填した管状物であるかおよび／または場合によってはバッフル、プロペラ等の様な装置を有していてもよいことを特徴とする、上記装置。

【請求項 10】

反応区域(3)に超音波装置を配備する請求項9に記載の装置。

【請求項 11】

反応区域(3)の上流に加熱器(5)が接続されそして場合によっては反応区域(3)または後反応区域(8)の下流に冷却器(10)が接続されている請求項9または10に記載の装置。

40

【請求項 12】

反応区域(3)に液体を導入するために、ポンプ、特に高圧ポンプ(6)が配備されている請求項9～11のいずれか一つに記載の装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、脂肪酸、および／または油脂中に含まれる脂肪酸を低級の一価アルコール、特にメタノールでエステル化する方法において、該脂肪酸を、低級アルコール、特にメタノールに溶解した強い鉱酸、例えば硫酸と一緒に、および／または低級アルコール、特に

50

メタノールのみの中でイオン交換樹脂と混合する、上記方法に関する。更に本発明はこの方法を実施するための装置にも関する。

【背景技術】

【0002】

有機調製化学の教科書、例えば“Organikum”13版、1974、第441頁以降またはWeygand / Hilgetagの“Organisch-Chemische Experimentierkunst”、第4版、1970、第377頁以降から、カルボン酸エステルあるいは脂肪酸エステルを遊離酸を低級アルコールで好ましくは該アルコールの沸点において強酸、例えば塩酸、硫酸またはスルホン酸の存在下にエステル化することによって得られることは公知である。

【0003】

“グリセリン相”から単離された脂肪酸／脂肪酸エステル混合物をエステル化する方法はヨーロッパ特許出願公開第708,813号明細書に開示されており、この場合には“グリセリン相”の中和段階で得られる遊離脂肪酸をメタノールおよび触媒としての濃硫酸と一緒に85℃に2時間加熱し、その際に遊離酸の含有量を約50%から12.5%に減少させそれによって全混合物を更に如何なる処理もすることなく触媒としてアルカリを用いるエステル交換段階に供給しそして触媒の酸はエステル交換工程を経て流し出される。

【0004】

遊離脂肪酸をエステル化する別 の方法はヨーロッパ特許出願公開第127,104号明細書(A)、同第184,740号明細書(A)および米国特許第4,164,506号明細書(A)に記載されており、この場合には遊離脂肪酸が脂肪酸トリグリセリドとの混合物の状態で存在しておりエステル化が65℃で触媒としての硫酸またはスルホン酸を用いてメタノールと一緒に加熱することによって実施される。

【0005】

しかしながらこれらの全ての公知の方法の重大な欠点は、エステル化のこの段階に多大な時間が必要とされるという点にある。この種のエステル化の場合には一般に2～3時間攪拌しなければならない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、経済的に許容し得る装置において、好ましくは工業的に大規模の装置において合理的な生産を可能とし、しかも小さな装置でも経済的である冒頭に記載の方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題は本発明によって解決される。

【0008】

本発明の方法は、反応区域において混合物の相界面が高いあるいは強い動力的剪断力および／または乱流によって増大され、その際にエステル化が高圧のもとで開始されそしてその圧力がエステル化の間に減少し、その際にその圧力損失が大きい相界面を保持させそしてこの反応が反応区域において高温のもとで実施されることを特徴としている。

【0009】

本発明によって第一に、塩基性触媒でのエステル交換によってバイオディーゼルを製造するための予備生成物を提供することが可能となる。ディーゼル燃料、いわゆるエコディーゼルまたはバイオディーゼルを、その全ての長所を維持しながら衛生上最適な生産条件のもとで製造することも可能としている。本発明によって、再生可能なエネルギーおよび原料の役割のより効果的な思想伝達をシミュレーションする積極的な経済的で衛生的な理由がもたらされる。

【0010】

本発明による別の驚くべき長所は、廃棄物の分野にもあるいは問題物質の廃棄の際にも

10

20

30

40

50

もたらされる。本発明によって、使用済み食用油もたとえ該油が脂肪酸を高い割合で含有する場合であっても、衛生的に回収しあつ再利用することが可能である。本発明の方法で使用済み食用油を用いることは、最終生成物の高い純度のために無条件で可能である。

【0011】

本発明では、エステル化の間に界面相を増大することによってまたは動力的方によって反応を促進させることができる。高いあるいは強力な動的乱流によって液相の小滴は有效地に小さくされ、それによって更に小さな小滴が生じ、結果としてより大きな面積をもたらされそして化学平衡状態がより速やかに達成される。化学平衡状態への到達は時には1分より短い。このことで反応時間の顕著な短縮がもたらされる。しかしながら本発明の方法は、沈降時間が小滴の微細分散のために長過ぎるので、いわゆる沈降法には適していない。

【0012】

本発明の特別な一つの長所によれば、反応区域の初めでの圧力は2～500bar、好ましくは50～200bar、特に好ましくは70～150barである。その際に、メタノールが高い圧力によって液体のままである場合が有利である。

【0013】

本発明の別の一つの実施態様によれば、反応が反応区域内で50～300、好ましくは80～150の温度で実施される。高い温度であるために、高い反応速度が有利に達成される。

【0014】

本発明の一つの実施態様によれば高い剪断力あるいは強力な動的乱流が機械的装置によって達成される。この種の装置は容易に設置されそしてそれ故に運転する間にメンテナンスをあまり必要としない。乱流は第一に上記装置の周りの混合物を迅速に流動させることによって生じる。更にこの種の反応機は安価でありかつ空間を極めて節約する。

【0015】

本発明の別の実施態様によれば、大きな相界面は超音波によって発生する。超音波装置を共存させることができ、それを用いて大きな界面によりエステル化を意図的に促進させることができるので有利であることが判っている。本発明の別の特別な長所の一つによれば、反応区域の下流に非乱流後反応区域を接続させる。後反応区域における反応混合物の滞留時間によってエステル化度が増加する。

【0016】

本発明の一つの実施態様によれば、後反応区域において圧力、好ましくは反応区域の出発圧を維持するかまたは場合によっては更に減少させる。圧力を維持することもエステル化度の改善に寄与する。しかしながらエステル化工程における特別なパラメータによれば、圧力を更に低減させるのが有利である。

【0017】

本発明の有利な一つの別の態様によれば、後反応区域には強酸イオン交換樹脂を充填する。イオン交換樹脂を工程に導入する場合には、公知の様に酸を用いて脂肪をエステル化することが省かれる。この種の方法でも最適なエステル化法が達成される。

【0018】

しかしながら本発明の課題はこの方法を実施するための装置を提供することもある。

【0019】

本発明の装置は、反応区域を同じかまたは異なる大きな球状物を充填した管状物であるかおよび/または場合によってはバッフル、プロペラ等の様な装置を有していてもよいことを特徴とする。有益な乱流は主として球状物または装置の周りの混合物の迅速な流れによって生じる。

【0020】

本発明の別の実施態様によれば、反応区域に超音波装置を配備する。超音波装置の共存が、それを用いての大きな界面によりエステル交換を意図的に促進させることができるので有利であることが判っている。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

本発明の別の一つの実施態様によれば、反応区域の上流に加熱器が配置されそして場合によっては反応区域または後反応区域の下流に冷却器が接続されている。加熱器によって反応混合物は所望の高い温度にされそして冷却器によって方法パラメータに従って冷却することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明の他の一つの実施態様によれば、ポンプ、特に高圧ポンプが反応区域に液体を導入するために配備されている。高圧ポンプが共存することが、乱流が高い動きを達成しそしてエステル交換のために大きな界面をもたらすので、有利であることが判っている。

【 0 0 2 3 】

本発明を、添付の図面に説明している実施例によって更に詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

図面は脂肪酸をエステル化する方法を実施するための装置の概略図である。

【 0 0 2 5 】

図面によれば容器1から原料、例えば遊離酸を含有している植物 - および / または動物起源の高級な飽和および / または不飽和脂肪を反応区域3に通じる導管2に流す。この方法は、比較的に多量にまたは多量に、好ましくは5%より多く遊離脂肪酸を含有する油脂に特に適している。この方法は、脂肪酸メチルエステルを製造する際に使用することができ、それによって高い経済性を保証することができる。

【 0 0 2 6 】

勿論、この方法は純粋な脂肪酸を用いても使用することができる。

【 0 0 2 7 】

容器4からは低級アルコール、特にメタノールが酸、特に硫酸と一緒に反応区域3への導管2にポンプ供給される。

【 0 0 2 8 】

反応混合物は、反応区域3の上流に配置された加熱器5によって適当な温度にされる。反応区域3での反応は50~300の温度、特に80~150の温度で実施される。

【 0 0 2 9 】

加熱されたこの反応混合物は高圧ポンプ6によって反応区域3に導入される。反応区域3において反応混合物は高い剪断力に曝され、それによって強力な動的乱流が発生される。このことが、反応混合物の相界面をますます増大させる。この高い剪断力あるいは強力な動的乱流は反応区域3の機械装置によって発生する。

【 0 0 3 0 】

反応区域3中の機械装置は異なるかまたは同じ大きい球であってもよい。しかしながら場合によっては追加的にバッフル、プロペラ等の様な装置を備えることも可能である。

【 0 0 3 1 】

反応混合物の界面を増大させるために超音波装置も利用することができる。勿論、この装置が機械装置の他に配備されていてもよい。

【 0 0 3 2 】

高いあるいは強力な動的乱流によって液相の小滴が実質的に有効に微細化され、それによってより小さな液滴が生じ、それによって大きな表面積がもたらされそして化学平衡が速やかに達成される。化学平衡は1分より短時間で達成される。このことから反応時間の著しい短縮がもたらされる。

【 0 0 3 3 】

反応区域3において、反応区域3の初めの部分を支配する圧力の一部が取り去られる。

【 0 0 3 4 】

エステル化度を増加させるために、反応区域3の下流に非乱流の後反応区域8を接続する。そこでは反応混合物が場合によっては反応区域3の最初の圧力のもとで鎮静化される。この目的のために、後反応区域8は、その末端に圧力保持弁9を配備している。これがプロセスの操作にとって有利であることを実証するべき場合には、圧力を後反応区域8

10

20

30

40

50

において低減してもよい。

【0035】

反応区域3の初めで酸、特に硫酸を添加しない一つの択一的な方法によれば、強酸のイオン交換体、特にイオン交換樹脂を後反応区域8に配置する。

【0036】

更に後処理するために容器11に集める前に反応混合物を再び相応して冷却する冷却器10を後反応区域8の下流に接続する。

【0037】

最後に、本発明を更に良好に理解し易くするために、図面に個々の構成成分および該構成成分の組合せを、按分比例でまたは一定の比率でも示していないことを申し述べます。 10

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は本発明の方法の一つの実施態様を示す装置の概略図である。

【符号の説明】

【0039】

1 . . . 原料容器

2 . . . 導管

3 . . . 反応区域

4 . . . アルコール容器

5 . . . 加熱器

6 . . . 高圧ポンプ

7 . . . 球状物

8 . . . 後反応区域

9 . . . 圧力保持弁

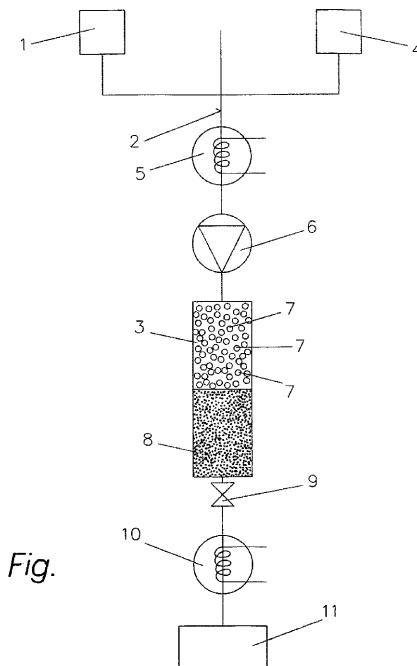
10 . . . 冷却器

11 . . . 容器

10

20

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成16年8月21日(2004.8.21)

【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】

脂肪酸を、一価アルコール、特にメタノールに溶解した強い鉱酸、例えば硫酸と一緒に、および／または低級アルコール、特にメタノールのみの中で酸性イオン交換樹脂と混合する、脂肪酸、および／または油脂中に含まれる脂肪酸を炭素原子数1～4の一価アルコール、特にメタノールでエステル化する方法において、反応区域(3)において混合物の相界面が高いあるいは強力な動的剪断力および／または乱流によって増大され、その際にエステル化が加圧のもとで開始され、その際にその圧力が反応区域(3)の初めに2～500bar、好ましくは50～200bar、特に好ましくは70～150barにありそしてその圧力がエステル化の間に低減され、その際にその圧力損失が大きい相界面を維持しそして反応区域(3)においてのこの反応を50～300、好ましくは80～150の温度で実施することを特徴とする、上記方法。

【請求項2】

高い剪断力あるいは強力な動的乱流が反応区域(3)の機械的手段によって発生される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項3】

大きな相界面が超音波によって発生される請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

反応区域(3)の下流に非乱流後反応区域(8)が接続される請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

後反応区域(8)において圧力、好ましくは反応区域(3)の出発圧を維持するかまたは場合によっては更に減少させる、請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】

後反応区域(8)に強酸イオン交換樹脂を充填する請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一つに記載の方法を実施するための装置において、反応区域(3)が同じかまたは異なる大きい球状物(7)を充填した管状物であるかおよび／または場合によってはバッフル、プロペラ等の様な装置を有していてもよく、その際に反応区域(3)への液体の導入のためにポンプ、特に高圧ポンプ(6)を配備していることを特徴とする、上記装置。

【請求項8】

反応区域(3)に超音波装置を配備する請求項7に記載の装置。

【請求項9】

反応区域(3)の上流に加熱器(5)が接続されそして場合によっては反応区域(3)または後反応区域(8)の下流に冷却器(10)が接続されている請求項7または8に記載の装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【技術分野】

本発明は、脂肪酸、および／または油脂中に含まれる脂肪酸を炭素原子数1～4の一価アルコール、特にメタノールでエステル化する方法において、該脂肪酸を、一価アルコール、特にメタノールに溶解した強い鉱酸、例えば硫酸と一緒に、および／または低級アルコール、特にメタノールのみの中でイオン交換樹脂と混合する、上記方法に関する。更に本発明はこの方法を実施するための装置にも関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

遊離脂肪酸をエステル化する別 の方法はヨーロッパ特許出願公開第127,104号明細書(A)、同第184,740号明細書(A)および米国特許第4,164,506号明細書(A)に記載されており、この場合には遊離脂肪酸が脂肪酸トリグリセリドとの混合物の状態で存在しておりそしてエステル化が65で触媒としての硫酸またはスルホン酸を用いてメタノールと一緒に加熱することによって実施される。

更に国際特許出願公開第90/08127号明細書では、カルボン酸エステルを製造するための方法および装置が公知であり、この場合にはエステル化を向流式反応塔で行っている。この向流式反応塔においては上方からエステル化用カルボン酸がそして下方からアルコール、特にメタノールが蒸気の状態で導入される。この混合物はエステル化するために実質的に循環される。上記塔にはイオン交換体を有した複数の板が配置されており、カルボン酸はエステル化区域でアルコールと反応する。エステル化の際に生じる水は塔上部末端でのエステル化過程の間にメタノール蒸気と一緒にそしてエステルは塔下部末端で引

き出される。

更に米国特許第5,324,853号明細書(A)からは、酸を接触的にまたは非接触的にエステル化する方法が公知である。この方法の過程では、反応混合物が幾つかの攪拌装置を備えた容器中において加熱され、生じたい水が水蒸気としてエステル化工程の間に引き出される。

米国特許第5,945,529号明細書には、不活性ガスの使用下での向流原理に従つてのエステル交換が説明されている。この方法の場合には、エステル交換の際に生じる低級アルコールが過程でストリッピングガスによって除去される。エステル交換のために多段塔または多段向流式反応器が使用されている。

ヨーロッパ特許出願公開第0,713,857号明細書(A1)からは、不飽和カルボン酸のエステル化が公知である。この場合には、エステル化によって生じる水が媒体によって水蒸気の状態で、イオン交換体を含む個々のエステル化領域から、プロセスの間に抽出される。プロセスの間に水蒸気は引き出されそして反応水は循環系から除かれる。この目的に使用される反応容器は1~10段の固定床を有している。各段は濾過-および触媒床で構成されている。WPIデータベース; Chの章、Week 199818; XP002251804から攪拌装置を備えた水平型タンクが公知であり、この場合には水蒸気は、生じる水を抽出するためにプロセスの間に引き出される。

最後に国際特許出願公開第02/38529号明細書(A)も引用する。この刊行物には低級アルコールの脂肪酸エステルを製造する方法が開示されており、この場合にはグリセリン相の中和および続く酸でのエステル化によってジーゼル代用燃料が製造されている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明の方法は、反応区域において混合物の相界面が高いあるいは強力な剪断力および/または乱流によって増大され、その際にエステル化が高圧のもとで開始され、その際にエステル化が加圧のもとで開始され、その際にその圧力が反応区域(3)の初めに2~500bar、好ましくは50~200bar、特に好ましくは70~150barにありそしてその圧力がエステル化の間に低減され、その際にその圧力損失が大きい相界面を維持しそして反応区域においてこの反応を50~300、好ましくは80~150の温度で実施することを特徴としている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の他の一つの長所は、高い圧力によってメタノールを液体のまととすることである。更に高い温度によって有利にも高い反応速度が達成される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明の一つの実施態様によれば高い剪断力あるいは強力な動的乱流が機械装置によって反応区域において生じる。この種の装置は容易に設置されそしてそれ故に運転する間にメンテナンスを必要としない。乱流は第一に上記装置の周りの混合物を迅速に流動させることによって生じる。更にこの種の反応機は安価でありかつ空間を極めて節約する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明の装置は、反応区域が同じかまたは異なる大きな球状物を充填した管状物であるかおよび／または場合によってはバッフル、プロペラ等の様な装置を有していてもよく、その際に反応区域への液体の導入のためにポンプ、特に高圧ポンプを配備していることを特徴とする。有益な乱流は主として球状物または装置の周りの混合物の迅速な流れによって生じる。エステル交換のための乱流が高い動きを達成しそしてそれ故に大きな界面をもたらすので、高圧ポンプの共存が有利であることが実証されている。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】削除

【補正の内容】

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/AT 03/00101
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11C3/00 C07C67/08 C07C69/533		
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 C11C C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, FSTA		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 08127 A (DAVY MCKEE LONDON) 26 July 1990 (1990-07-26) * Seite 13, Absatz 2 – Seite 18, Absatz 2; Ansprüche 1, 4, 7, 9, 11, 12, 14, 18 und 19; Abbildungen 1-3 *	1-3, 6-9, 12
X	US 5 324 853 A (FONG SUN-TSUN ET AL) 28 June 1994 (1994-06-28) * Spalte 2, Zeilen 42-53; Spalte 11, Zeile 33 – Spalte 12, Zeile 3; Abbildungen 1 und 2 *	9
X	US 5 945 529 A (CORRIGAN PATRICK JOSEPH ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) * Spalte 3, Zeilen 1-19; Spalte 7, Zeile 21 – Spalte 10, Zeile 7; Spalte 10, Zeilen 37-52; Ansprüche 1, 10 und 12*	9
	---	-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
° 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.		
G document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
25 August 2003	04/09/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Georgopoulos, N	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 03/00101

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 713 857 A (LUCKY LTD) 29 May 1996 (1996-05-29) * Spalte 1, Zeilen 7-19; Abbildung 1; Ansprüche 1, 4, 5 und 8 * ----	9,12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1998-200910 XP002251804 -& JP 10 052634 A (CHISSO CORP), 24 February 1998 (1998-02-24) * siehe auch Abbildung 1 * abstract ----	9
X,P	WO 02 38529 A (WIMMER THEODOR ;ENERGEA UMWELTTECHNOLOGIE GMBH (AT)) 16 May 2002 (2002-05-16) * Seite 2, Zeile 27 – Seite 3, Zeile 12; Ansprüche 1, 2, 5 und 6 * -----	1,3,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/AT 03/00101

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9008127	A	26-07-1990		AT 138904 T AU 637595 B2 AU 4945990 A BR 9007038 A CA 2045548 A1 DE 69027304 D1 DE 69027304 T2 EP 0454719 A1 ES 2090123 T3 WO 9008127 A1 IN 175664 A1 JP 2921977 B2 JP 4504410 T KR 142685 B1 NZ 232139 A OA 9947 A US 5536856 A ZA 9000332 A	15-06-1996 03-06-1993 13-08-1990 12-11-1991 18-07-1990 11-07-1996 23-01-1997 06-11-1991 16-10-1996 26-07-1990 05-08-1995 19-07-1999 06-08-1992 15-07-1998 25-06-1991 11-12-1995 16-07-1996 30-01-1991
US 5324853	A	28-06-1994		AU 675294 B2 AU 6032294 A BR 9405659 A CA 2154153 A1 CN 1118158 A ,B DE 69410988 D1 DE 69410988 T2 EP 0680463 A1 ES 2119172 T3 JP 8505879 T SG 48306 A1 WO 9417028 A1	30-01-1997 15-08-1994 14-11-1995 04-08-1994 06-03-1996 16-07-1998 10-12-1998 08-11-1995 01-10-1998 25-06-1996 17-04-1998 04-08-1994
US 5945529	A	31-08-1999		AT 242255 T AU 731492 B2 AU 3666797 A BR 9710736 A CA 2261057 C CN 1230193 A DE 69722622 D1 EP 0912588 A1 HU 9904055 A2 JP 11514674 T NO 990212 A NZ 333710 A TR 9900062 T2 WO 9803527 A1 ZA 9706418 A	15-06-2003 29-03-2001 10-02-1998 17-08-1999 24-09-2002 29-09-1999 10-07-2003 06-05-1999 28-04-2000 14-12-1999 08-03-1999 29-09-2000 21-04-1999 29-01-1998 04-02-1998
EP 0713857	A	29-05-1996		BR 9404740 A CZ 9402895 A3 US 5645696 A EP 0713857 A1 DE 69416313 D1 DE 69416313 T2	31-12-1996 14-08-1996 08-07-1997 29-05-1996 11-03-1999 14-10-1999
JP 10052634	A	24-02-1998		NONE	
WO 0238529	A	16-05-2002	AT	410443 B	25-04-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/AT 03/00101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0238529 A		WO 0238529 A1 AT 18872000 A AU 1363402 A	16-05-2002 15-09-2002 21-05-2002

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT 03/00101

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11C3/00 C07C67/08 C07C69/533

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11C C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung 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, PAJ, BIOSIS, FSTA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90 08127 A (DAVY MCKEE LONDON) 26. Juli 1990 (1990-07-26) * Seite 13, Absatz 2 – Seite 18, Absatz 2; Ansprüche 1, 4, 7, 9, 11, 12, 14, 18 und 19; Abbildungen 1–3 *	1–3, 6–9, 12
X	US 5 324 853 A (FONG SUN-TSUN ET AL) 28. Juni 1994 (1994-06-28) * Spalte 2, Zeilen 42–53; Spalte 11, Zeile 33 – Spalte 12, Zeile 3; Abbildungen 1 und 2 *	9
X	US 5 945 529 A (CORRIGAN PATRICK JOSEPH ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) * Spalte 3, Zeilen 1–19; Spalte 7, Zeile 21 – Spalte 10, Zeile 7; Spalte 10, Zeilen 37–52; Ansprüche 1, 10 und 12*	9
	---	---
	---	-/-

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 Anmeldeatum 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 besondern 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

25. August 2003

04/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Georgopoulos, N

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT 03/00101

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 713 857 A (LUCKY LTD) 29. Mai 1996 (1996-05-29) * Spalte 1, Zeilen 7-19; Abbildung 1; Ansprüche 1, 4, 5 und 8 *	9,12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1998-200910 XP002251804 -& JP 10 052634 A (CHISSO CORP), 24. Februar 1998 (1998-02-24) * siehe auch Abbildung 1 * Zusammenfassung	9
X,P	WO 02 38529 A (WIMMER THEODOR ;ENERGEA UMWELTTECHNOLOGIE GMBH (AT)) 16. Mai 2002 (2002-05-16) * Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 12; Ansprüche 1, 2, 5 und 6 *	1,3,4

INTERNATIONALER FEDERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen PCT/AT 03/00101
--

Im Pecherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9008127	A	26-07-1990		AT 138904 T AU 637595 B2 AU 4945990 A BR 9007038 A CA 2045548 A1 DE 69027304 D1 DE 69027304 T2 EP 0454719 A1 ES 2090123 T3 WO 9008127 A1 IN 175664 A1 JP 2921977 B2 JP 4504410 T KR 142685 B1 NZ 232139 A OA 9947 A US 5536856 A ZA 9000332 A	15-06-1996 03-06-1993 13-08-1990 12-11-1991 18-07-1990 11-07-1996 23-01-1997 06-11-1991 16-10-1996 26-07-1990 05-08-1995 19-07-1999 06-08-1992 15-07-1998 25-06-1991 11-12-1995 16-07-1996 30-01-1991
US 5324853	A	28-06-1994		AU 675294 B2 AU 6032294 A BR 9405659 A CA 2154153 A1 CN 1118158 A ,B DE 69410988 D1 DE 69410988 T2 EP 0680463 A1 ES 2119172 T3 JP 8505879 T SG 48306 A1 WO 9417028 A1	30-01-1997 15-08-1994 14-11-1995 04-08-1994 06-03-1996 16-07-1998 10-12-1998 08-11-1995 01-10-1998 25-06-1996 17-04-1998 04-08-1994
US 5945529	A	31-08-1999		AT 242255 T AU 731492 B2 AU 3666797 A BR 9710736 A CA 2261057 C CN 1230193 A DE 69722622 D1 EP 0912588 A1 HU 9904055 A2 JP 11514674 T NO 990212 A NZ 333710 A TR 9900062 T2 WO 9803527 A1 ZA 9706418 A	15-06-2003 29-03-2001 10-02-1998 17-08-1999 24-09-2002 29-09-1999 10-07-2003 06-05-1999 28-04-2000 14-12-1999 08-03-1999 29-09-2000 21-04-1999 29-01-1998 04-02-1998
EP 0713857	A	29-05-1996		BR 9404740 A CZ 9402895 A3 US 5645696 A EP 0713857 A1 DE 69416313 D1 DE 69416313 T2	31-12-1996 14-08-1996 08-07-1997 29-05-1996 11-03-1999 14-10-1999
JP 10052634	A	24-02-1998		KEINE	
WO 0238529	A	16-05-2002		AT 410443 B	25-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat**ional**es Aktenzeichen
PCT/AT 03/00101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0238529 A	WO AT AU	0238529 A1 18872000 A 1363402 A	16-05-2002 15-09-2002 21-05-2002

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,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,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,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 エルギュン・ヌルハン

オーストリア国、ウィーン、ヴィプリンガーストラーセ、31

(72)発明者 パニング・ペーター

オーストリア国、ペッチング、ハウプトストラーセ、21

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC48 BA66 BA72 BA91 BC10 BC11 BD20 BD81

KA06

4H039 CA66 CD10 CD30

4H059 AA00 BA12 BA26 BB51 BC03 BC13 CA48 CA64 CA72 CA73

CA77 EA17