

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5463283号  
(P5463283)

(45) 発行日 平成26年4月9日(2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C07C</b>	<b>2/66</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 2/66
<b>C07C</b>	<b>15/085</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 15/085
<b>C07C</b>	<b>15/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 15/02
<b>C07B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 B 61/00 300

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-512244 (P2010-512244)  
 (86) (22) 出願日 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)  
 (65) 公表番号 特表2010-529201 (P2010-529201A)  
 (43) 公表日 平成22年8月26日 (2010. 8. 26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/064538  
 (87) 国際公開番号 W02008/156959  
 (87) 国際公開日 平成20年12月24日 (2008. 12. 24)  
 審査請求日 平成21年12月9日 (2009. 12. 9)  
 (31) 優先権主張番号 11/820, 907  
 (32) 優先日 平成19年6月21日 (2007. 6. 21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 599134676  
 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・  
 インク  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77079  
 、ヒューストン、ケーティ・フリーウェイ  
 13501  
 (74) 代理人 100071010  
 弁理士 山崎 行造  
 (72) 発明者 クラーク、マイケル・シー  
 アメリカ合衆国、バージニア州 2015  
 2、シャンティリー、タラモア・ドライブ  
 25988

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良液相アルキル化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一つのアルキル化可能な芳香族化合物及びアルキル化剤を含む原料をアルキル芳香族化合物を含む変換産物へ触媒変換する方法であって、

0 から 500 の温度、20 から 25000 kPa a の圧力、アルキル化可能な芳香族化合物対アルキル化剤のモル比が 0.1 : 1 から 50 : 1、及びアルキル化剤に基づいて原料の毎時重量空間速度 (WHSV) が 0.1 から 500 hr<sup>-1</sup> を含む触媒変換条件下、少なくとも一部分の液相において前記原料を多孔質結晶物質及びバインダーを含む触媒組成物と接触することを特徴とする方法であり、20 / 80 から 40 / 60 の結晶 / バインダーの比を有する前記触媒組成物を含み、前記多孔質結晶物質が MCM 22、MCM 49、及びそれらの混合物からなる群から選択され、

ここで、前記芳香族化合物がベンゼン、前記アルキル化剤がエチレン、前記変換産物がエチルベンゼンを含み、及び前記変換条件が 150 から 300 の温度、20400 kPa a までの圧力、エチレンアルキル化剤に基づく毎時重量空間速度 (WHSV) が 0.1 から 20 hr<sup>-1</sup>、及びアルキル化反応器中のベンゼン対エチレンの比が 0.5 : 1 から 30 : 1 モルであることを含むこと、

を特徴とする方法。

【請求項2】

少なくとも一つのアルキル化可能な芳香族化合物及びアルキル化剤を含む原料をアルキル芳香族化合物を含む変換産物へ触媒変換する方法であって、

10

20

0 から 500 の温度、20 から 25000 kPa a の圧力、アルキル化可能な芳香族化合物対アルキル化剤のモル比が 0.1 : 1 から 50 : 1、及びアルキル化剤に基づいて原料の毎時重量空間速度 (WHSV) が 0.1 から 500 hr<sup>-1</sup> を含む触媒変換条件下、少なくとも一部分の液相において前記原料を多孔質結晶物質及びバインダーを含む触媒組成物と接触することを特徴とする方法であり、20 / 80 から 40 / 60 の結晶 / バインダーの比を有する前記触媒組成物を含み、前記多孔質結晶物質が MCM 22、MCM 49、及びそれらの混合物からなる群から選択され、

ここで、前記芳香族化合物がベンゼン、前記アルキル化剤がプロピレン、前記変換産物がクメンを含み、及び前記変換条件が 250 までの温度、25000 kPa a 以下の圧力、プロピレンアルキル化剤に基づく毎時重量空間速度 (WHSV) が 0.1 hr<sup>-1</sup> から 250 hr<sup>-1</sup>、及びアルキル化反応器中のベンゼン対プロピレンの比が 0.5 : 1 から 30 : 1 モルであることを含むこと、

を特徴とする方法。

#### 【請求項 3】

少なくとも一つのアルキル化可能な芳香族化合物及びアルキル化剤を含む原料をアルキル芳香族化合物を含む変換産物へ触媒変換する方法であって、

0 から 500 の温度、20 から 25000 kPa a の圧力、アルキル化可能な芳香族化合物対アルキル化剤のモル比が 0.1 : 1 から 50 : 1、及びアルキル化剤に基づいて原料の毎時重量空間速度 (WHSV) が 0.1 から 500 hr<sup>-1</sup> を含む触媒変換条件下、少なくとも一部分の液相において前記原料を多孔質結晶物質及びバインダーを含む触媒組成物と接触することを特徴とする方法であり、20 / 80 から 40 / 60 の結晶 / バインダーの比を有する前記触媒組成物を含み、前記多孔質結晶物質が MCM 22、MCM 49、及びそれらの混合物からなる群から選択され、

ここで、前記芳香族化合物がベンゼン、前記アルキル化剤がブテン類、前記変換産物がブチルベンゼンを含み、及び前記変換条件が 250 までの温度、25000 kPa a 以下の圧力、ブテン類アルキル化剤に基づく毎時重量空間速度 (WHSV) が 0.1 hr<sup>-1</sup> から 250 hr<sup>-1</sup>、及びアルキル化反応器中のベンゼン対ブテン類の比が 0.5 : 1 から 30 : 1 モルであることを含むこと、

を特徴とする方法。

#### 【請求項 4】

前記触媒組成物の前記バインダーがクレイ、シリカ、アルミナ及びそれらの混合物からなる群から選択される無機物質を含むことを特徴とする 請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の方法。

#### 【請求項 5】

前記原料がリフォーマート (reformate) を含むことを特徴とする 請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【背景技術】

##### 【0001】

発明の背景

本発明はアルキル芳香族、例えば、エチルベンゼン、クメン 及び第二級 (sec) ブチルベンゼンを製造するための改良方法に関する。

##### 【0002】

例えば、エチルベンゼン及びクメンのような本発明の改良方法により有利に製造されるアルキル芳香族はスチレンモノマーの生産及びフェノールとアセトンの共同生産に産業用使用される高価な汎用化学製品である。実際、フェノールの生産の一般的なルートはプロピレンを用いてベンゼンをアルキル化してクメンを製造し、続いてクメンを酸化して相当するヒドロペルオキシドを製造し、それからそのヒドロペルオキシドを分解して等モル量のフェノール及びアセトンを製造することに関連する方法を含む。エチルベンゼンは多くの異なる化学的方法で製造される。相当な商業的成功を達成した一つの方法は固体、酸性 Z

10

20

30

40

50

S M 5 ゼオライト触媒存在下エチレンによるベンゼンの蒸気相アルキル化である。そのようなエチルベンゼン製造の例は米国特許第3,751,504号 (Keown)、4,547,605号 (Kresge) 及び4,016,218号 (Haag) に記載される。

【0003】

相当な商業的成功を達成した別の方法は、ベンゼン及びエチレンからエチルベンゼンを製造するための液相方法である。なぜなら、蒸気相の方法より低い温度で操作でき、その結果、副産物の生成が低くなる傾向があるからである。例えば、米国特許第4,891,458号 (Innes) はゼオライトベータを用いるエチルベンゼンの液相合成を開示し、一方米国特許第5,334,795号 (Chu) にはエチルベンゼンの液相合成における M C M 22 の使用を開示する。後者の特許は約 1 / 99 から約 90 / 10 の結晶 / バインダーの比で M C M 22 結晶 10

【0004】

長年、クメンはフリーデルクラフト触媒、特に固体リン酸又は塩化アルミニウムを用いて行うプロピレンによるベンゼンの液相アルキル化により商業的に製造されている。しかしながら、最近、ゼオライトベースの触媒系がクメンへのベンゼンのプロピル化においてより活性があり選択的であることがわかった。例えば、米国特許第4,992,606号 (Kushnerick) はプロピレンによるベンゼンの液相アルキル化における M C M 22 の使用を開示する。

【0005】

他の刊行物は、少なくとも部分的液相変換条件下、アルキル化可能な芳香族及びアルキル化剤を含む原料のアルキル芳香族変換産物への変換のための結晶質ゼオライト及びバインダーを含む触媒の使用を開示する。これらは、U.S. 2005/0197517A1 (Cheng) 記載の結晶 / バインダーの比が 65 / 35 及び 100 / 0 の比である触媒の使用、U.S. 2002/0137977A1 (Hendriksen) 記載の結晶 / バインダーの比が 100 / 0 の比である触媒であってバインダーの選択性に対する効果が十分でない触媒の使用、U.S. 2004/0138051A1 (Shan) 記載のメソ多孔性担体に埋め込まれる微小孔性ゼオライトを含む触媒であって、ゼオライト / 担体の比が 1 / 99 未満から 99 / 1 超の範囲、好ましくは 3 / 97 から 90 / 10 である触媒の使用、WO 2006/002805 (Spano) 記載の結晶 / バインダーの比が 20 / 80 及び 95 / 5 の比、例えば、55 / 45 である触媒の使用、米国特許第6,376,730号 (Jan) 記載の結晶 / バインダーの比が 70 / 30 及び 83 / 17 の比の触媒層の使用、EP 0847802B1 記載の結晶 / バインダーの比が 50 / 50 及び 95 / 5 の比、好ましくは 70 / 30 及び 90 / 10 の比である触媒の使用、及び米国特許第5,600,050号 (Huang) 記載の 30 から 70 w t . % の H ベータゼオライト、0.5 から 10 w t . % のハロゲン及び残りのアルミナバインダーを含む触媒の使用を含む。 20 30

【0006】

例えば、現在のエチルベンゼン及びクメンのようなアルキル芳香族化合物を製造するためのアルキル化方法は自然にポリアルキル化類並びに所望のモノアルキル化産物を製造する。従って、ポリアルキル化類をアルキル化反応器へ再循環するか、又は繁雑にポリアルキル化類を別々のトランスアルキル化反応器に供給することによって、例えばエチルベンゼン又はクメンのようなさらなるモノアルキル化産物を製造するために、例えばベンゼン 40 のような追加的芳香族の供給を用いてポリアルキル化類をトランスアルキル化することは通常である。エチレン又はプロピレンを用いるベンゼンのアルキル化のような芳香族類のアルキル化において及びポリエチルベンゼン及びポリイソプロピルベンゼンのようなポリアルキル化類のトランスアルキル化において用いる触媒の例は米国特許第5,557,024号 (Cheng) に記載され、これらの触媒には M C M 49、M C M 22、P S H 3、S S Z 25、ゼオライト X、ゼオライト Y、ゼオライトベータ、酸性脱アルミニウムモルデナイト及び T E A モルデナイトを含む。また、T E A モルデナイトの小結晶 (< 0.5 ミクロン) の形態を用いるトランスアルキル化は米国特許第6,984,764号に記載される。

【0007】

アルキル化段階が液相で実施される場合、液相条件下、トランスアルキル化段階を導入す 50

ることも好ましい。しかしながら、比較的低い温度での操作によって、不要な副産物を生じることなく嵩高いポリアルキル化類をさらにモノアルキル化産物へ変換する必要がある場合、液相方法は特にトランスアルキル化段階で使用する触媒に多くの条件が必要となる。これは現行の触媒が必要とする活性が不足したりエチルベンゼン及びn プロピルベンゼンのような多量の副産物を生じる結果が存在するクメン製造の場合に重大な問題となる。

#### 【0008】

少なくとも部分的液相変換条件下、アルキル化可能な芳香族及びアルキル化剤を含む原料のアルキル芳香族変換産物への変換のための触媒が、結晶/バインダーの比が1/99から100/0、例えば5/95のような比である多孔性結晶性アルミノケイ酸塩及びバインダーからなることが従来技術から示唆されるけれども、現在の商業的触媒、即ちこの方法に商業的に有用であると認められるものは、結晶/バインダーの比が65/35又は80/20いずれかの比である多孔質結晶質アルミノケイ酸塩及びバインダーからなる。モノ選択性の増加、言い換えると低いジ 又はポリアルキル産物を作る条件下、少なくとも部分的液相変換条件下導入されるそのような方法に商業的に適する触媒を見つけることは、低い芳香族化合物/アルキル化剤の比の結果から既存プラントの容量拡大及び新設プラントに対する低支出を可能にする。本発明によれば、結晶/バインダーの比が約20/80から約60/40の比である例えば結晶性アルミノケイ酸塩、「結晶」のような多孔質結晶物質及びバインダーを含む特異的な触媒存在下実施されるアルキル化芳香族の製造のための液相又は部分的液相アルキル化方法によって独特な組み合わせの活性及び、重要な点であるモノ選択性を生じることが予想外に明らかとなった。これはエチルベンゼン又はクメンの製造のための少なくとも部分的液相アルキル化に関する方法の場合に特に言えることである。これにより、多くの場合、そのような方法における不要なかさばったポリアルキル化類の変換に対する要求、困難なトランスアルキル化反応の需要を不要とし及び低減する。

#### 【発明の概要】

#### 【0009】

##### 発明の趣旨

本発明によれば、本発明は、約20/80から約60/40の結晶/バインダーの比である、例えば結晶性アルミノケイ酸塩のような多孔質結晶物質及びバインダーを含む特異的な触媒存在下少なくとも部分的な液相変換条件下アルキル化可能芳香族化合物及びアルキル化剤を含む原料を所望のアルキル芳香族変換産物へ変換するための改良方法を提供する。本発明の実施態様においては、少なくとも部分的な液相変換条件下触媒存在下アルキル化可能な芳香族化合物をアルキル化剤に接触させる段階を含む所望のモノアルキル化芳香族化合物を選択的に製造する方法であって、前記触媒が、約20/80から約60/40の結晶/バインダーの比である、例えば結晶性アルミノケイ酸塩のような多孔質結晶物質を含むことを特徴とする方法を提供する。本発明の別の実施態様は約20/80から約60/40の結晶/バインダーの比である、例えば結晶性アルミノケイ酸塩のような多孔質結晶物質及びバインダーを含むアルキル化触媒存在下アルキル化条件下ベンゼンをアルキル化剤と反応させる段階を含むモノアルキルベンゼンの選択的製造のための改良アルキル化方法である。

#### 【0010】

本発明の方法に用いる触媒は、例えばゼオライトベータの構造又は12.4±0.25、6.9±0.15、3.57±0.07及び3.42±0.07オングストロームにd-スペーシング極大を含むX線回折パターンをもつ構造を有する結晶性分子ふるいを含んでよい。より好ましくは、本明細書にて用いる触媒はベータの構造、例えばMCM 22のようなMCM 22ファミリー物質、又はそれらの混合物を含む結晶性分子ふるいを含んでよい。

#### 【0011】

好ましくは本発明に用いる触媒は、例えばMCM 22、PSH 3、SSZ 25、E

10

20

30

40

50

R B 1、I T Q 1、I T Q 2、I T Q 30、M C M 36、M C M 49、M C M 56、U Z M 8及びそれらの混合物の構造を有する結晶質シリケートのような、M C M 22ファミリー物質を含む。

【発明を実施するための形態】

【0012】

発明の詳細な説明

本発明は、アルキル化可能な芳香族化合物、特にベンゼンの液相又は一部の液相のアルキル化によって、モノアルキル芳香族、特にエチルベンゼン、クメン及び第二級(sec)ブチルベンゼンを製造するための改良方法に関する。より好ましくは、本発明の方法は、結晶/バインダーの比が約20/80から約60/40の比である例えば結晶性アルミノケイ酸塩のような多孔質結晶物質及びバインダーを含む触媒組成物を用いる。

10

【0013】

本発明に用いるために必要な触媒を製造する方法は下記記載の刊行物に開示のものを含み、参照により本明細書に取り込まれ、配合又は押し出し成形の調整のみで改変されるもの、例えば結晶/バインダーの比が約20/80から約60/40を含む最終触媒のものを含む。これは触媒製造分野での当業者が十分なし得る範囲内である。例えば、米国特許第4,954,325号は結晶質M C M 22及び同じものを含む触媒を開示し、米国特許第5,236,575号は結晶質M C M 49及び同じものを含む触媒を開示し、及び米国特許第5,362,697号は結晶質M C M 56及び同じものを含む触媒を開示する。配合又は押し出し加工において本明細書にて用いるために必要な触媒を作成するためのバインダーを伴うある結晶物質は、注意してそのように扱われ、その結果最終触媒産物が約20/80から約60/40の結晶/バインダーの比を含む。

20

【0014】

本明細書の原料として有用なアルキル化可能な芳香族化合物に関する用語「芳香族の」とはその技術分野で認識される範囲に従って理解されるべきである。これはアルキル置換及び不飽和モノ化合物及び多環化合物を含む。また、ヘテロ原子を含む芳香族の特徴を有する化合物は、それらが選択される反応条件下触媒毒として作用しない限り、有用である。

【0015】

本明細書に記載のアルキル化できる置換芳香族化合物は少なくとも1個の水素原子が直接に芳香族環に結合する。芳香族環は1以上のアルキル、アリール、アルカリアル(alkaryl)、アルコキシ、アリーロキシ、シクロアルキル、ハライド及び/又はアルキル化反応に干渉しない他の基により置換されても良い。

30

【0016】

適切な芳香族化合物は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペリレン、コロネン及びフェナントレンを含み、ベンゼンが好ましい。

【0017】

一般的に芳香族化合物の置換基として存在しうるアルキル基は1から22の炭素原子及び通常1から8の炭素原子、及び最も一般的に1から4の炭素原子を含む。

【0018】

適切なアルキル置換芳香族化合物はトルエン、キシレン、イソプロピルベンゼン、nプロピルベンゼン、アルファ-メチルナフタレン、エチルベンゼン、メシチレン、デュレン、シメン、ブチルベンゼン、シュードクメン、o-ジエチルベンゼン、m-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、イソアミルベンゼン、イソヘキシルベンゼン、ペンタエチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、1,2,3,4-テトラエチルベンゼン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4-トリエチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、m-ブチルトルエン、p-ブチルトルエン、3,5-ジエチルトルエン、o-エチルトルエン、p-エチルトルエン、m-プロピルトルエン、4-エチル-m-キシレン、ジメチルナフタレン類、エチルナフタレン、2,3ジメチルアントラセン、9-エチルアントラセン、2-メチルアントラセン、o-メチルアントラセン、9,10-ジメチルフェナントレン、及び3-メチルフェナントレンを含む。より分子量の大きいアルキル芳香族化合物

40

50

もまた出発物質として使用でき、オレフィンオリゴマーを用いて芳香族有機物をアルキル化することにより生成されるような芳香族有機物を含む。そのような産物は本願技術分野においてアルキレート(alkylate)としばしば呼ばれ、ヘキシルベンゼン、ノニルベンゼン、ドデシルベンゼン、ペンタデシルベンゼン、ヘキシルトルエン、ノニルトルエン、ドデシルトルエン、ペンタデシルトルエン、ヘキシルトルエン、ノニルトルエン、ドデシルトルエン、ペンタデシルトルエンなどを含む。非常に多くのアルキレートは高沸点留分として得られ、芳香族環へ付加されているアルキル基は約C<sub>6</sub>から約C<sub>12</sub>の間で変わり得る。クメン又はエチルベンゼンが所望の産物である場合、本発明の方法はキシレン類のようなほとんど副産物のない好ましい状態で製造する。そのような場合に生成するキシレン類は約500ppm未満でよい。

10

## 【0019】

ベンゼン、トルエン及びノ又はキシレンの混合物を含むリフォーマート(reformate)は本発明のアルキル化方法のために特に有用な原料を構成する。

## 【0020】

一般的に本発明の方法に有用なアルキル化剤は、アルキル化可能な芳香族化合物、好ましくは1から5の炭素原子を含む、アルキル化官能基と反応できる、一以上の利用可能なアルキル化脂肪族基を有する任意の脂肪族化合物又は芳香族有機化合物を含む。適切なアルキル化剤の例はエチレン、プロピレン、ブテン類、及びペンテン類のようなオレフィン、メタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類、及びペンタノール類のようなアルコール類(モノアルコール、ジアルコール、トリアルコール、などを含む)、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、及びn-バレールアルデヒドのようなアルデヒド、及び塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル類、塩化ブチル類、及び塩化ペンチル等のようなハロゲン化アルキル類である。

20

## 【0021】

軽質オレフィンの混合物は本発明のアルキル化方法におけるアルキル化剤として有用である。従って、エチレン、プロピレン、ブテン類、及びノ又はペンテンの混合物であって、例えば燃料ガス、エチレン、プロピレン等を含むガスプラントの排ガス、軽質オレフィンを含むナフサ分解の排ガス、精油所FCCプロパン/プロピレンストリーム等のような多様な精油所ストリームの主な構成要素である混合物は本明細書における有用なアルキル化剤である。例えば、一般的なFCC軽質オレフィンストリームは次の構成要素からなる。

30

	W t . %	モル%
エタン	3 . 3	5 . 1
エチレン	0 . 7	1 . 2
プロパン	4 . 5	1 5 . 3
プロピレン	4 2 . 5	4 6 . 8
イソブタン	1 2 . 9	1 0 . 3
n ブタン	3 . 3	2 . 6
ブテン類	2 2 . 1	1 8 . 3 2
ペンタン類	0 . 7	0 . 4

## 【0022】

本発明の方法から得られてよい反応産物はエチレンとベンゼンの反応由来のエチルベンゼン、プロピレンとベンゼンの反応由来のクメン、エチレンとトルエンの反応由来のエチルトルエン、プロピレンとトルエンの反応由来のシメン類、及びn ブテンとベンゼンの反応由来のsec ブチルベンゼンである。本発明の特に好ましい方法の反応機構はプロピレンとベンゼンのアルキル化によるクメンの製造及びエチレンとベンゼンのアルキル化によるエチルベンゼンの製造に関する。

40

## 【0023】

本発明の改良方法用の反応物は部分的又は完全に液相でよく、原液、言い換えると意図的な混合物がない又は他の原料で希釈されてないものでよく、又は反応物は例えば水素又は窒素のような担体ガス又は希釈剤の助けを借りて触媒組成物と接触してもよい。

50

## 【0024】

本発明の改良アルキル化方法は、反応物、即ちアルキル化可能な化合物及びアルキル化剤が、例えば、効果的なアルキル化条件下、触媒組成物の固定層を含むフロー反応器のような適切な反応領域で本発明の触媒と接触するように実施されてよい。そのような条件は約0 から約500、好ましくは約10 から約260 の温度、約0.2から約25000 kPa a、好ましくは約100から約5500 kPa aの圧力、アルキル化可能な芳香族化合物対アルキル化剤のモル比が約0.1:1から約50:1、好ましくは約0.5:1から約10:1、及びアルキル化剤に基づいて原料の毎時重量空間速度 (feed weight hourly space velocity) (WHSV) が約0.1から500 hr<sup>-1</sup> 好ましくは約0.5から約100 hr<sup>-1</sup> を含む。

10

## 【0025】

エチルベンゼンを製造するためにベンゼンをエチレンとアルキル化する場合、好ましくはアルキル化反応を約150 から約300 の温度、より好ましくは約170 から約260 の温度で、20400 kPa aの圧力まで、より好ましくは約2000 kPa aから約5500 kPa aの圧力で、エチレンアルキル化剤に基づいて毎時重量空間速度 (weight hourly space velocity) (WHSV) が約0.1から20 hr<sup>-1</sup>、好ましくは約0.5から約6 hr<sup>-1</sup> 及びアルキル化反応器中ベンゼン対エチレンの比が約0.5:1から約30:1モル、より好ましくは約1:1から約10:1モルを含む条件下液相で実施する。

20

## 【0026】

クメンを製造するためにベンゼンをプロピレンとアルキル化する場合、またアルキル化反応を約250 までの温度、より好ましくは約150 までの温度、例えば約10 から約125 で、25000 kPa a以下の圧力、例えば、約100 kPa aから約3000 kPa aの圧力で、プロピレンアルキル化剤に基づいて毎時重量空間速度 (weight hourly space velocity) (WHSV) が約0.1 hr<sup>-1</sup> から250 hr<sup>-1</sup>、好ましくは約1 hr<sup>-1</sup> から約50 hr<sup>-1</sup> 及びアルキル化反応器中ベンゼン対プロピレンの比が約0.5:1から約30:1モル、より好ましくは約1:1から約10:1モルを含む液相条件下で実施してよい。

## 【0027】

例えば、sec ブチルベンゼンのようなブチルベンゼンを製造するためにベンゼンを例えばn ブテンのようなブテン類とアルキル化する場合、またアルキル化反応を約250 までの温度、好ましくは約150 までの温度、例えば約10 から約125 で、25000 kPa a以下の圧力、例えば、約100 kPa aから約3000 kPa aの圧力で、ブテン類アルキル化剤に基づいて毎時重量空間速度 (weight hourly space velocity) (WHSV) が約0.1 hr<sup>-1</sup> から250 hr<sup>-1</sup>、好ましくは約1 hr<sup>-1</sup> から約50 hr<sup>-1</sup> 及びアルキル化反応器中ベンゼン対ブテン類の比が約0.5:1から約30:1モル、より好ましくは約1:1から約10:1モルを含む液相条件下で実施してよい。

30

## 【0028】

本発明に用いる触媒の結晶部分はゼオライトベータ (米国特許第3,308,069号に記載) 又はMCM 22ファミリー物質の構造を有する結晶性分子ふるい (molecular sieve) を含んでよい。上述のように触媒は約20/80から約60/40の結晶/バインダーの比で従来通り酸化物バインダーと結合する分子ふるいを含まなければならない。触媒のある適用は結晶性分子ふるい成分の平均粒子サイズは約0.05から約200ミクロンでよく、例えば20から約200ミクロンでよい。

40

## 【0029】

用語「MCM 22ファミリー物質 (MCM 22 family material)」(又は「MCM 22ファミリーの物質 (material of the MCM 22 family)」又は「MCM 22ファミリーの分子ふるい (molecular sieve of the MCM 22 family)」) は、本明細書にて使用する

50

場合、以下を含む。

(i) 一般的一次元結晶性構成単位「MWW構造トポロジ-を有する単位胞 (unit cell)」からなる分子ふるい。単位胞 (unit cell) とは、「Atlas of Zeolite Framework Types」第5版、2001年(この全内容は参照により組み込まれる)で記載されているように、結晶を描写するための三次元空間に表示される原子の空間配列である。

(ii) 一般的二次元構成単位、即ちMWW構造タイプ単位胞の二次元表示からなる分子ふるい。「一単位胞の厚みの単層 (monolayer of one unit cell thickness)」、好ましくは1個のc-単位胞の厚みをもつものを形成している。

10

(iii) 一般的二次元構成単位から形成される分子ふるい。「1以上の単位胞の厚みのある層」であって、2以上の単位胞の厚みのあるこの層は、MWW構造トポロジ-を有する単位胞の1単位胞の厚みである少なくとも2個の単層を重ね合わせ、充填し又は結合することにより作られる。このような二次元の構成単位の重ね合わせは、規則的な形態、不規則な形態、ランダムな形態、またはそれらのいずれかの組合せでよい。

(iv) MWW構造トポロジ-を有する単位胞の規則的な又は不規則な二次元又は三次元のいずれかにより作られる分子ふるい。

#### 【0030】

MCM-22ファミリー物質は $12.4 \pm 0.25$ 、 $3.57 \pm 0.07$ 及び $3.42 \pm 0.07$ オングストローム(か焼されたとき又は合成された状態)にd-スペーシング極大 (d spacing maxima)を含むX線回折パターンをもつことにより特徴付けられる。MCM-22ファミリー物質はまた、 $12.4 \pm 0.25$ 、 $6.9 \pm 0.15$ 、 $3.57 \pm 0.07$ 及び $3.42 \pm 0.07$ オングストローム(か焼されたとき又は合成された状態)にd-スペーシング極大を含むX線回折パターンをもつことによっても特徴付けられる。分子ふるいを特徴付けるために使用されるX線回折データは、入射光としての銅のK-アルファダブレット(K alpha doublet)と集光システムとしてシンチレーションカウンターと付属のコンピューターを備えた回折計装置を使用する標準的技術により得られる。MCM-22ファミリー属する物質はMCM-22(米国特許第4,954,325号に記載)、PSH-3(米国特許第4,439,409号に記載)、SSZ-25(米国特許第4,826,667号に記載)、ERB-1(欧州特許第0293032号に記載)、ITQ-1(米国特許第6,077,498号に記載)、ITQ-2(国際公開第W097/17290に記載)、ITQ-30(国際公開第W02005118476号に記載)、MCM-36(米国特許第5,250,277号に記載)、MCM-49(米国特許第5,236,575号に記載)及びMCM-56(米国特許第5,362,697号に記載)、UZM-8(米国特許第6,576,030号に記載)を含む。前記特許はその全内容が参照により本願に組み入れられる。

20

30

#### 【0031】

上述のMCM-22ファミリー分子ふるいは、例えばモルデナイトのような従来の大きな細孔のあるゼオライトアルキル化触媒と、MCM-22物質が分子ふるいの10員環の内部細孔システムと連通していない12員環の表面ポケットをもつ点で区別される。

#### 【0032】

MWW構造トポロジ-としてIZA-SCにより設計されるゼオライト物質は10と12員環両方の存在から生じる二つの細孔システムを有する多層である。Atlas of Zeolite Framework Typesではこの同じトポロジ-を有するものとして5つの異なる名前で分類している。それは、MCM-22、ERB-1、ITQ-1、PSH-3、及びSSZ-25である。

40

#### 【0033】

MCM-22ファミリー分子ふるいは、多様な炭化水素変換方法にて有用であると認められている。MCM-22ファミリー分子ふるいの例はMCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-1、PSH-3、SSZ-25、及びERB-1である。そのような分子ふるいは芳香族化合物のアルキル化に有用である。例えば、米国特許第6,936,744号

50

にはモノアルキル化芳香族化合物、特にクメン、を製造する方法であって、モノアルキル化芳香族化合物を製造するために少なくとも部分的な液相条件下及びトランスアルキル化触媒存在下、アルキル化可能な化合物とポリアルキル化芳香族化合物を接触する段階であって、前記トランスアルキル化触媒が少なくとも二つの結晶性分子ふるいを含み、前記分子ふるいそれぞれがゼオライトベータ、ゼオライトY、モルデナイト及び $12.4 \pm 0.25$ 、 $6.9 \pm 0.15$ 、 $3.57 \pm 0.07$ 及び $3.42 \pm 0.07$ オングストロームにd-スペーシング極大を含むX線回折パターンをもつ物質から選択されることを特徴とする段階を含む方法を開示する。

#### 【0034】

本発明の反応機構において、アルキル化反応器流出物は過剰な芳香族原料、モノアルキル化産物、ポリアルキル化産物及び多様な不純物を含んでよい。芳香族原料は蒸留により回収されアルキル化反応器へ再循環される。通常ループから未反応不純物を除去するために再循環の流れから少量の流出物を採取する。ポリアルキル化産物及び他の不純物からモノアルキル化産物に分離するために蒸留物の下層部をさらに蒸留してよい。

10

#### 【0035】

アルキル化反応器流出物から分離されるポリアルキル化産物は適切なトランスアルキル化触媒に対してアルキル化反応器と別であるトランスアルキル化反応器中追加的な芳香族原料と反応してよい。トランスアルキル化触媒はゼオライトベータ、ゼオライトY、モルデナイト又は $12.4 \pm 0.25$ 、 $6.9 \pm 0.15$ 、 $3.57 \pm 0.07$ 及び $3.42 \pm 0.07$ オングストロームにd-スペーシング極大を含むX線回折パターンをもつMCM

20

#### 【0036】

前記触媒構造を特徴付けるために使用されるX線回折データは、入射光としての銅のK-アルファダブレット(K alpha doublet)と集光システムとしてシンチレーションカウンターと付属のコンピューターを備えた回折計装置を使用する標準的技術により得られる。上記X線回折を有する物質は、例えば、MCM 22 (米国特許第4,954,325号に記載)、PSH 3 (米国特許第4,439,409号に記載)、SSZ 25 (米国特許第4,826,667号に記載)、ERB 1 (欧州特許第0293032号に記載)、ITQ 1 (米国特許第6,077,498号に記載)、ITQ 2 (米国特許第6,231,751号に記載)、ITQ 30 (国際公開第W02005 118476号に記載)、MCM 36 (米国特許第5,250,277号に記載)

30

、MCM 49 (米国特許第5,236,575号に記載)及びMCM 56 (米国特許第5,362,697号に記載)を含み、MCM 22が特に好ましい。

#### 【0037】

ゼオライトベータは米国特許第3,308,069号に開示される。ゼオライトY及びモルデナイトは自然に生じるけれども、米国特許第3,449,070号記載のUltra stable Y (USY)、米国特許第4,415,438号記載のRare earth exchange d Y (REY)、及び米国特許第3,766,093号と3,894,104号記載のTEA-モルデナイト(言い換えると、テトラエチルアンモニウム指向剤を含む反応混合物から調製される合成モルデナイト)のような、それらの合成体のひとつを使用してもよい。しかしながら、トランスアルキル化触媒において用いるTEA モルデナイトの場合、特許に記載される特定の合成手順によって1ミクロンより大きいサイズ及び一般的に約5から10ミクロンのサイズで主に大きな結晶を構成するモルデナイト産物の製造に至る。得られるTEA モルデナイトが平均結晶サイズが0.5ミクロン未満であるように合成を制御することによって液相芳香族トランスアルキル化の実質的に増強した活性をもつトランスアルキル化触媒を得ることが知られている。

40

#### 【0038】

トランスアルキル化に必要な小さい結晶TEA モルデナイトを次の範囲内のモル組成を有する合成混合物から結晶化することにより製造できる。

$R / R + Na +$	=	> 0.4	0.45 - 0.7
$OH / SiO_2$	=	< 0.22	0.05 - 0.2
$Si / Al_2$	=	> 30 - 90	35 - 50
$H_2O / OH$	=	50 - 70	50 - 60

## 【0039】

この合成混合物からの小さい結晶TEA モルデナイトの結晶化を90から200の温度で、6から180時間で行う。

## 【0040】

本発明に用いる触媒は無機酸化物材料のマトリックス又はバインダーを含んでよい。そのようなマトリックス又はバインダー物質は合成又は自然発生的物質及びクレイ、シリカ、及び/又は金属酸化物のような無機物質を含む。後者は自然発生的又はゼラチン状沈殿物又はシリカ及び金属酸化物の混合物を含むゲルの形態いずれかでよい。無機酸化物材料から構成される自然発生的クレイはモンモリロナイト及びカオリンファミリーのクレイ含み、そのファミリーはサブベントナイト(subbentonites)及びディキシー(Dixie)、マクナミー(McNamee)、ジョージア及びフロリダクレイ又は主な鉱物成分がハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト(nacrite)又はアナウキサイト(anauxite)である他のものとして通常知られるカオリンを含むことを特徴とする。そのようなクレイは天然に採掘鉱物として生の状態又は初期にか焼させた又は酸処理や化学修飾したものを好んでよい。

## 【0041】

本明細書にて用いる特に有用な触媒マトリックス及びバインダー物質はシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ アルミナ、シリカ マグネシア、シリカ ジルコニア、シリカ トリア、シリカ ベリリア、シリカ チタニア並びにシリカ アルミナ トリア、シリカ アルミナ ジルコニア、シリカ アルミナ マグネシア、シリカ マグネシア ジルコニアのような三元組成物を含む。マトリックスは共ゲル(cogel)の形態でもよい。これらの組成物の混合物も好んでよい。

## 【0042】

本発明の改良点において、結晶性分子ふるい及びバインダー又はマトリックスの相対的割合は結晶/バインダー比が約20/80から約60/40である狭い変化でよい。

## 【0043】

本発明に用いる触媒、又はその結晶性分子ふるい成分は、例えば第4族(例、Cr及びMo)、第7族(例、Mg及びRe)又は第8族(例、Co、Ni、Pd及びPt)、又はリンの金属のような機能付加を含む又は含まないでよい。

## 【0044】

本発明は改良アルキル化作用機序が次の実施例に関連して記載されるが、これらに限定されない。これらの実施例において、触媒反応を次の方法により測定する。

装置

攪拌棒及び固定触媒バスケットを備えるバッチ当たり300mLの反応容器を活性及び選択性の測定に用いた。反応容器はベンゼン及びプロピレンそれぞれを送入するために二つの分離容器を備えた。

原料前処理ベンゼン

## 【0045】

ベンゼンを市販品から得た。ベンゼンを等量(体積により)の分子ふるい13X、分子ふるい4A、Engelhard F 24クレイ、Selexsorb CD(入口から出口の順)を含む前処理容器(2L Hoke 容器)を通して処理した。全ての原料前処理物質は、使用前260のオーブンで12時間乾燥した。

プロピレン

## 【0046】

プロピレンを商業的特別なガス原料業者から入手した。これはポリマーグレードであった

。プロピレンは次の条件で前処理材料を含む300ml容器を通して処理した。それは  
 a. 150ml分子ふるい 5A、及び  
 b. 150ml Selexsorb CD  
 である。両方の保護土台を使用前に260 のオープンで12時間乾燥した。

【0047】

窒素は超高純度で、商業的特別なガス原料業者から入手した。窒素は次の条件で前処理材料を含む300ml容器を通して処理した。

それは

- a. 150ml分子ふるい 5A、及び  
 b. 150ml Selexsorb CD

である。両方の保護土台を使用前に260 のオープンで12時間乾燥した。

触媒調製及び充填

【0048】

触媒の2グラムサンプルを2時間、260 にてオープンで空気乾燥した。触媒をオープンから取り出し直ぐに1gの触媒を秤量した。石英片をバスケットの底に敷くために用い、続いて0.5又は1.0グラムの触媒がバスケットの石英の第一層の上へ充填された。石英片をその後その触媒の上に置いた。触媒及び石英片を含むバスケットを260 で一夜、約16時間オープンの中に置いた。

【0049】

反応装置と全ての層を各試験前に適当な溶媒（例えばトルエン）により洗浄した。反応装置と全てのラインを洗浄溶媒の全ての微量成分を除去するために洗浄後、風乾した。触媒と石英片を含むバスケットをオープンから取り出し、直ぐに反応装置に置かれ、反応装置を直ちに組み立てた。

試験手順

【0050】

反応装置の温度を170 に設定し、100sccm（標準立方センチメートル（standard cubic centimeter））の超高純度窒素で2時間パーズした。反応装置を2時間窒素パーズの後、反応装置温度を130 に下げ、窒素パーズを中断し反応装置の通気ラインを閉じた。156.1g量のベンゼンを300mlの移送容器へ送入し、密閉下で実施した。ベンゼンの容器を超高純度窒素により790kPa a(100psig)へ加圧し、ベンゼンを反応装置へ移した。攪拌機の色度を500rpmに設定し、反応装置を1時間平衡化した。75mlのHoke移送容器を28.1gの液体プロピレンで満たし、反応容器に接続し、それから超高純度窒素により2169kPa a(300psig)で接続した。1時間のベンゼン攪拌が終了した後、プロピレンをHoke移送容器から反応装置へ移した。2169kPa a(300psig)の窒素源を接続プロピレン容器に維持し、試験中一定の反応圧力を維持し実施するために、試験の間反応容器を開けた。液体サンプルを、プロピレンの添加後、30、60、120、150、180、240分で採取した。

【0051】

下記実施例にて、選択性はプロピレン変換が100%到達後の回収産物ジイソプロピルベンゼン対回収産物イソプロピルベンゼン(DIPB/IPB)の比である。いくつかの実施例の活性を当業者に周知の数学的方法を用いて二次速度定数を算出することにより決定した。

【実施例】

【0052】

実施例1

80/20の結晶/バインダーの比でMCM 49及びアルミナバインダーを含む触媒を1.27mm(1/20インチ)クアドロローブ(quadulobe)押し出し成型品として成形により調製した。

【0053】

10

20

30

40

50

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の0.5g量の触媒をバッチ反応容器に置き、130の温度及び2169kPa a(300psig)の圧力にてモル基準で3部ベンゼン及び1部プロピレンと接触した。二次速度定数算出により決定した活性は199であった。選択性(DIPB/IPB)は16.4%であった。

#### 実施例 2

##### 【0054】

また、60/40の結晶/バインダーの比でMCM 49及びアルミナバインダーを含む触媒を実施例1の触媒と同様の方法で1.27mm(1/20インチ)クアドロロブ(quadrulobe)として成形により調製した。

10

##### 【0055】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の0.5g量の触媒をバッチ反応容器に置き、130の温度及び2169kPa a(300psig)の圧力にてモル基準で3部ベンゼン及び1部プロピレンと接触した。二次速度定数算出により決定した活性は236であった。選択性(DIPB/IPB)は14.3%であった。

##### 【0056】

実施例2の方法は実施例1の親方法と比較してDIPB/IPB選択性において12.8%改善及び活性において18.6%改善を示した。

20

#### 実施例 3

##### 【0057】

40/60の結晶/バインダーの比でMCM 49及びアルミナバインダーを含む触媒を実施例1の触媒と同様の方法で1.27mm(1/20インチ)クアドロロブ(quadrulobe)として成形により調製した。

##### 【0058】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の0.5g量の触媒をバッチ反応容器に置き、130の温度及び2169kPa a(300psig)の圧力にてモル基準で3部ベンゼン及び1部プロピレンと接触した。二次速度定数算出により決定した活性は106であった。選択性(DIPB/IPB)は10.2%であった。

30

##### 【0059】

実施例3の方法は実施例1の親方法と比較してDIPB/IPB選択性において37.8%改善示した一方、活性が親方法の活性の47%内にとどまった。

#### 実施例 4

##### 【0060】

20/80の結晶/バインダーの比でMCM 49及びアルミナバインダーを含む触媒を実施例1の触媒と同様の方法で1.27mm(1/20インチ)クアドロロブ(quadrulobe)として成形により調製した。

##### 【0061】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の0.5g量の触媒をバッチ反応容器に置き、130の温度及び2169kPa a(300psig)の圧力にてモル基準で3部ベンゼン及び1部プロピレンと接触した。二次速度定数算出により決定した活性は185であった。選択性(DIPB/IPB)は8.6%であった。

40

##### 【0062】

実施例4の方法は実施例1の親方法と比較してDIPB/IPB選択性において48%改善示した一方、活性が親方法の活性の1%内にとどまった。

#### 実施例 5

##### 【0063】

自己結合MCM 22(従って100/0の結晶/バインダー比)を含む触媒を1.59

50

mm ( 1 / 16 インチ ) シリンダー状の押し出し成型品として成形により調製した。

【 0064 】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の 0.5 g 量の触媒をバッチ反応容器に置き、130 の温度及び 2169 kPa a ( 300 p s i g ) の圧力にてモル基準で 3 部ベンゼン及び 1 部プロピレンと接触した。二次速度定数算出により決定した活性は 295 であった。選択性 ( D I P B / I P B ) は 26.9 % であった。

実施例 6

【 0065 】

80 / 20 の結晶 / バインダーの比で M C M 22 及びアルミナバインダーを含む触媒を 10 実施例 5 の触媒と同様方法で 1.59 mm ( 1 / 16 インチ ) シリンダー状の押し出し成型品として成形により調製した。

【 0066 】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の 0.5 g 量の触媒をバッチ反応容器に置き、130 の温度及び 2169 kPa a ( 300 p s i g ) の圧力にてモル基準で 3 部ベンゼン及び 1 部プロピレンと接触した。二次速度定数算出により決定した活性は 184 であった。選択性 ( D I P B / I P B ) は 14.0 % であった。

実施例 7

【 0067 】

65 / 35 の結晶 / バインダーの比で M C M 22 及びアルミナバインダーを含む触媒を 20 実施例 5 の触媒と同様方法で 1.59 mm ( 1 / 16 インチ ) シリンダー状の押し出し成型品として成形により調製した。

【 0068 】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の 0.5 g 量の触媒をバッチ反応容器に置き、130 の温度及び 2169 kPa a ( 300 p s i g ) の圧力にてモル基準で 3 部ベンゼン及び 1 部プロピレンと接触した。二次速度定数算出により決定した活性は 222 であった。選択性 ( D I P B / I P B ) は 13.7 % であった。

実施例 8

【 0069 】

60 / 40 の結晶 / バインダーの比で M C M 22 及びアルミナバインダーを含む触媒を 30 実施例 5 の触媒と同様方法で 1.59 mm ( 1 / 16 インチ ) シリンダー状の押し出し成型品として成形により調製した。

【 0070 】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の 0.5 g 量の触媒をバッチ反応容器に置き、130 の温度及び 2169 kPa a ( 300 p s i g ) の圧力にてモル基準で 3 部ベンゼン及び 1 部プロピレンと接触した。選択性 ( D I P B / I P B ) は約 9.5 % であり、実施例 5、6、及び 7 の方法に対して約 31 % から 40 約 65 % の改善である。

実施例 9

【 0071 】

40 / 60 の結晶 / バインダーの比で M C M 22 及びアルミナバインダーを含む触媒を 実施例 5 の触媒と同様方法で 1.59 mm ( 1 / 16 インチ ) シリンダー状の押し出し成型品として成形により調製した。

【 0072 】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の 0.5 g 量の触媒をバッチ反応容器に置き、130 の温度及び 2169 kPa a ( 300 p s i g ) の圧力にてモル基準で 3 部ベンゼン及び 1 部プロピレンと接触した。選択性 ( D I P B / I P B ) は約 4.5 % であり、実施例 5、6、及び 7 の方法に対して約 67 % から 50

約 83% の改善である。

実施例 10

【0073】

20/80 の結晶 / バインダーの比で MCM 22 及びアルミナバインダーを含む触媒を実施例 5 の触媒と同様方法で 1.59 mm ( 1 / 16 インチ ) シリンダー状の押し出し成型品として成形により調製した。

【0074】

260 前処理温度で上記触媒活性試験手順において記載のようにこの実施例の 0.5 g 量の触媒をバッチ反応容器に置き、130 の温度及び 2169 kPa a ( 300 p s i g ) の圧力にてモル基準で 3 部ベンゼン及び 1 部プロピレンと接触した。選択性 ( D I P B / I P B ) は 0.5 % であり、実施例 5、6、及び 7 の方法に対して約 96% から約 98% の改善である。

10

【0075】

本明細書に手引用されるすべての特許、特許出願、試験手順、優先権書類、論文、刊行物、マニュアル及び他の文書は参照によりその開示が本開示と矛盾しない範囲ですべて組み入れられ、そのような取り込みが許容されるすべて権利に全て組み入れられる。

【0076】

複数の数値の下限及び複数の数値の上限が本願に記載される場合、任意の下限値から任意の上限値までの範囲が意図される。

【0077】

本発明の説明される実施態様が詳細に記載されたときは、当業者にとって種々の他の変更が明らかであり、特許請求の範囲を逸脱せずに当該技術分野の当業者が容易に実施できると理解されるであろう。従って本願添付した特許請求の範囲は、本明細書にて記載した実施例と説明に限定されることを意図せず、むしろ請求の範囲は、本発明に関する当該技術分野の当業者により均等であると扱われるようなすべての特徴を含め、本発明に存在する特許性のある新規性をもつ全ての特徴を含むものとして解釈されることを意図している。

20

## フロントページの続き

- (72)発明者 ロー、フレデリック・ワイ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08842、ミドルセックス、ピー・オー・ボックス 3  
43
- (72)発明者 エリア、クリスティーヌ・エヌ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08842、ブリッジウォーター、ガレットソン・ロード  
437
- (72)発明者 ヴィンセント、マシュー・ジェイ  
アメリカ合衆国、テキサス州 77521、ベータウン、ゴルフウェイ・ドライブ 4724

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 米国特許第05149894 (US, A)  
特表2002-532443 (JP, A)  
特表2003-509479 (JP, A)  
特表2005-507375 (JP, A)  
特表平10-511942 (JP, A)  
特表平08-511544 (JP, A)  
特表平05-502035 (JP, A)  
特表2004-534845 (JP, A)  
特表2002-506838 (JP, A)  
米国特許第04891458 (US, A)  
特開平11-199526 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B 31/00 - 63/04  
C07C 1/00 - 409/44