

(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2005-538078**(P2005-538078A)**

(43) 公表日 平成17年12月15日(2005. 12. 15)

(51) Int. Cl.⁷**C07C 29/141****C07C 33/025**// **C07B 61/00**

F I

C O 7 C 29/141

C O 7 C 33/025

C O 7 B 61/00 3 0 0

テーマコード (参考)

4 H O O 6

4 H O 3 9

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-520615 (P2004-520615)
 (86) (22) 出願日 平成15年7月14日 (2003. 7. 14)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年2月28日 (2005. 2. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/007599
 (87) 国際公開番号 W02004/007411
 (87) 国際公開日 平成16年1月22日 (2004. 1. 22)
 (31) 優先権主張番号 10231942.1
 (32) 優先日 平成14年7月15日 (2002. 7. 15)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー ー 6 7 0 5 6 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100096183
 弁理士 石井 貞次
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (72) 発明者 ゲーベル, ハンスーゲオルク
 ドイツ連邦共和国 6 7 1 6 9 カルシュ
 タット, イム モゼンボーン 3 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シトロネラルからシトロネロールを生成させるための連続的水素化方法

(57) 【要約】

シトロネラルの選択的水素化によってシトロネロールを形成する方法であって、該シトロネラルが溶解されており、且つ炭素-炭素二重結合よりも炭素-酸素二重結合の水素化を優先的に行う触媒の粒子が懸濁されている液相を、水素を含有するガスの存在下で、該触媒粒子の移動を妨げる器具に通して導通させる方法を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シトロネラルを選択的水素化してシトロネロールとする方法であって、該シトロネラルが溶解されており、且つ、炭素-炭素二重結合よりも炭素-酸素二重結合の水素化を優先的に行うことのできる触媒の粒子が懸濁されている液相を、水素を含有するガスの存在下で、該触媒粒子の移動を妨げる器具に通して導通させる方法。

【請求項 2】

該触媒の活性成分がルテニウムを含んでなるものである請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

該触媒粒子の移動を妨げる器具が、触媒粒子の平均粒子径の2から2000倍の水力直径の開口部または流路を有するものである請求項1または2に記載の方法。

10

【請求項 4】

平均粒子径が0.0001から2 mmの触媒粒子が用いられる請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

該触媒粒子の移動を妨げる器具が充填物、編織物、オープンセルフォーム構造体、または構造化充填エレメントである請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

該液相および該水素を含有するガスが $100 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ を超える表面速度で、該触媒粒子の移動を妨げる器具に通して導通される請求項1から5のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 7】

該器具の該液相に面している表面の粗さが該触媒粒子の平均粒子径の0.1から10倍の範囲である請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

該液相が不活性希釈剤をさらに含んでなる請求項1から7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

該希釈剤が C_1 - C_6 -アルカノールである請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

該液相がアンモニア、第1級アミン、第2級アミン、および/または第3級アミンをさらに含んでなる請求項1から9のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 11】

該液相中のシトロネラルの濃度が重量比で50から90%である請求項8から10のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

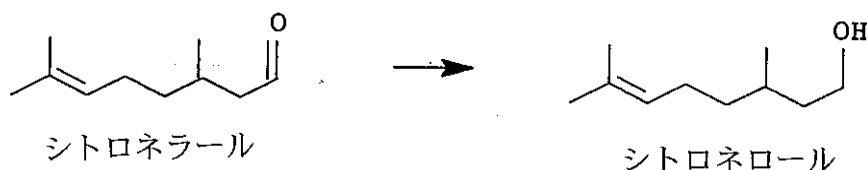
本発明はシトロネラルからシトロネロールへの連続的で選択的な水素化方法に関する(スキーム1)。

【0002】

スキーム1

40

【化1】



【背景技術】

【0003】

シトロネロールは香料として用いられる。

50

【 0 0 0 4 】

米国特許第3,346,650号は、クロム酸銅触媒上でのゲラニロールとネロールの混合物の水素化によるシトロネロールの調製方法を開示している。

【 0 0 0 5 】

不均一触媒での触媒水素化は、多くの場合、連続プロセス操作が可能な利点があるために、固定ベッドリアクターを用いて行われている。しかし、特別に調製された触媒を作成して用いなければならない、それらの触媒は短時間の操作時間の後でも活性を失うことがよくあり、高価で不便な方法で触媒を交換または再生しなければならない、そのことのためには通常は水素化プラントのシャットダウンのみならずその後の作業ステージも関わってくる。

10

【 0 0 0 6 】

あるいはまた、不均一触媒で触媒された水素化は、その水素化触媒を例えば攪拌タンク内で、機械的エネルギーを用いて液相中に懸濁することによって懸濁反応の形で行うことができる。これについては、例えば、Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 第4版, 第13巻, 1997, p138, Verlag Chemie Weinheimを参照せよ。懸濁に必要な程度以上にエネルギーを導入しても、水素化される分子の触媒分子表面への物質移動の著しい改善は起こらないが、それは、その触媒粒子と液相との間の到達しうる相対速度が沈降速度をわずかに超えるにすぎないからである。フロー型または流動型ベッドリアクターによってより高い相対速度が可能であるとはいえ、そのような速度には大きさが明らかに大きな触媒粒子を必要とし、それによって触媒のベッドが多少なりと操作の間に拡張されるようになる。しかし、大きな触媒粒子の容積に対して表面積がより小さければ物質の変換の程度が低くなり、相対速度が速くなった効果を相殺する。

20

【 0 0 0 7 】

EP-A 798 039では、リアクター中での触媒反応であって、そのリアクター中の液相には少なくとも1種の触媒が懸濁されているような反応を行う方法について開示している。ヒドロデヒドロリナロールからヒドロリナロールへの水素化、およびさらにテトラヒドロリナロールへの水素化について述べられている。ヒドロデヒドロリナロールは水素化される官能基としては三重結合が1つあるのみなので、当業者であれば選択的水素化に関して他の何らかの可能性を考慮することはないであろう。

【 発明の開示 】

30

【 0 0 0 8 】

本発明の1目的はシトロネラルをシトロネロールへ選択的に水素化するための、高い時空収率 (space-time yield) と単純な触媒交換の利点を兼ね備えた方法を提供することである。

【 0 0 0 9 】

我々はこの目的が、シトロネラルを溶解し、且つ炭素-炭素二重結合よりも炭素-酸素二重結合を優先的に水素化することができる触媒の粒子を懸濁した液相を、水素含有のガスの存在下で触媒粒子の移動を妨げる器具に通して導通させる方法によって達成されることを見出した。

【 0 0 1 0 】

40

本発明の方法では、触媒粒子の移動は適切な方法、例えば、リアクター内の内部構造物などによって妨げられる、すなわち、触媒粒子はその周囲の液体よりも強く引き留められるので、触媒粒子に対する液相の比較的高い相対速度が得られる。懸濁した粒子が体積に対して大きな表面積であることと組み合わせると、結果として高い時空収率が達成される。

【 0 0 1 1 】

本発明の方法を行うための適切な装置はEP-A 798 039中に述べられている。

【 0 0 1 2 】

触媒粒子の移動を妨げる器具は、好ましくは水力直径が触媒粒子の平均粒子径の2から2000倍の、特に5から500倍の、さらに好ましくは5から100倍の開口部または流路を有する

50

。

【0013】

水力直径は円形でない流路構造と等価な直径について述べる際の尺度として当業者にはよく知られたものである。開口部の水力直径は、開口部の断面積に4をかけてそれを外周で割った商と定義される。二等辺三角形の形状の断面を有する流路の場合には、水力直径は次のような式で示すことができ、

$$2bh/(b+2s)$$

式中、bは底辺、hは高さ、sはその三角形の等辺の長さである。

【0014】

適切な器具の開口部または流路は、通常は0.5から20 mm、好ましくは1から10 mm、より好ましくは1から3 mmの水力直径を有する。

【0015】

通例、触媒粒子はその平均直径が0.0001から2 mm、好ましくは0.001から1 mm、より好ましくは0.005から0.1 mmのものが用いられる。

【0016】

触媒粒子の移動を妨げる器具は、好ましくはプラスチック、例えばポリウレタンもしくはメラミン樹脂、またはセラミック製の充填物、編織物、オープンセルフォーム構造体、或いは、原理的には(すなわち、その幾何学的形状が)、蒸留と抽出の技術分野で既知に知られているような、構造化充填エレメントを含んでなるものとすることができる。しかし、本発明の目的に用いるものは、原理的には構造化充填物が、蒸留と抽出技術分野で用い

10

20

【0017】

有用な構造化充填エレメントは特に金属編み込み充填物およびワイヤー編み込み充填物、例えばMontz A3、Sulzer BX、DX、およびEXなどである。金属編み込み充填物の替わりに他の、織り込んだ、編み込んだ、またはフェルト状とした材料でできた構造化充填物の使用も可能である。さらに有用な構造化充填物はフラットまたは波形のシート、好ましくは穴があいていないか、またはその他の比較的大きな開口部を持たないもの、例えば、Montz B1またはSulzer Mellapakに対応するようなデザインのものである。例えばMontz BSHの充填物などの拡張金網(expanded metal)で作られた構造化充填物も有利である。本

30

【0018】

好ましい実施形態においては、器具の液相に面する表面はその粗さが触媒粒子の平均粒子径の0.1から10倍のもの、好ましくは0.5から5倍のものである。表面の平均の粗さの値Ra(DIN 4768/1に従って測定するとき)が0.001から0.01 mmであるような材料が好ましい。織り込んだステンレス鋼ワイヤーの充填物を用いるときには、適切な表面粗さはおそらく、酸素の存在下での熱処理、例えばその編み込んだものを約800 の温度で空気中で加熱処理することによって得ることができる。

【0019】

本発明の方法は、通常は1から100 barで、好ましくは1から60 barで、より好ましくは1から50 barの圧力で行われる。反応温度は通例、40から120 、好ましくは60から100 、より好ましくは70から90 である。

40

【0020】

シトロネラルに加えて、液相は、好ましくは不活性希釈剤を含んでなり、それは特にC₁-C₆-アルカノール、より好ましくはC₁-C₄-アルカノール、特にメタノールである。その液相は好ましくはさらに、アンモニア、第1級アミン、第2級アミン、および/または第3級アミンを含んでなり、そのうちで好ましいのは第3級アミン、例えばトリ(C₁-C₄-アルキル)アミン、特にトリメチルアミンである。液相中のシトロネラルの濃度は、好ましくは重量比で50から90%であり、より好ましくは重量比で60から80%であり、希釈剤の濃度は重

50

量比で40から50%、好ましくは20から35%であり、アンモニア/アミンの濃度は重量比で1から15%であり、好ましくは1から8%である。

【0021】

用いられる水素含有のガスは通常は少なくとも容積比で99.5%の純度を有する水素ガスである。液相中に存在するカルボニル化合物の量に基づいて化学量論的に必要とされる量が最低限用いられ、通常は1から20%過剰な量が用いられる。

【0022】

用いられる触媒は、炭素-炭素二重結合よりも炭素-酸素二重結合を優先的に水素化することができる市販の触媒懸濁液とすることができる。特に有用な触媒は活性成分として少なくともルテニウムを含んでなるものである。ルテニウムに加えて、該触媒はさらに別の活性成分、例えば鉄も含んでなるものとすることができる。該触媒は金属型および酸化型のものを用いることができる。該活性成分を支持体材料にアプライすることが好ましい。有用な支持体材料の例としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、または黒鉛、カーボンプラック、もしくは活性炭などの炭素が含まれる。懸濁が容易なため、活性炭が好ましい。触媒の総重量に基づいて、ルテニウムの含量は好ましくは重量比で0.1から10%、鉄の含量は好ましくは重量比で0.1から5%、特に重量比で0.5%から1.5%である。

10

【0023】

懸濁した触媒材料は、液相に導入することができ、その液相内で従来技法の助けを借りて分散される。

【0024】

触媒粒子の移動を妨げる器具は通例はリアクター中にある複数の内部構造物であり、それらは反応混液がそのリアクターを通過する際にその器具を通るように設計されている。すなわちその内部構造物は通常はリアクターのフリーの断面全体を満たしている。その内部構造物は、必ずしもそうでなくともよいが、好ましくは、液相の流れる方向にリアクターの長さ全体にわたって伸びている。

20

【0025】

種々のリアクターの形態が適切なものとしてあげられ、例えば、ジェットノズルリアクター、バブルカラムリアクター、またはチューブバンドルリアクターなどがある。それらのうちで特に適切なリアクターは垂直バブルカラムまたはチューブバンドルリアクターで、それらでは内部構造物は個々のチューブ内に収められている。

30

【0026】

水素含有ガスと液相とを同時に、好ましくは重力方向に逆らって、リアクターを通過させることが好ましい。気相は液相と、例えばインジェクターノズルによって十分に混合される。液相の表面速度は好ましくは $100 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ を超える速度、特に100から $250 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ であり、気相の表面速度は、好ましくは $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$ (STP)を超える速度、特に100から $250 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$ (STP)である。十分に高い表面速度を達成するためには、リアクターから出たガスと液相を再循環する副流があることが好ましい。

【0027】

水素化流体中に懸濁された触媒粒子は通常用いられる方法、例えば沈降、遠心、ケーキろ過、クロスフローろ過などによって除去される。

40

【0028】

本発明の水素化は連続的にまたはバッチワイズで行うことができるが、好ましくは連続的に行うことである。

【0029】

本発明の方法は付属の図面と下記の実施例で説明される。

【0030】

図1は本発明の方法を実施するために適したプラントを図示したもので、それは触媒粒子の移動を妨げる構造化充填物2を有するリアクター1 (バブルカラム)を含んでなる。液体はライン3を経由してリアクター1へと導入され、水素ガスはライン4を経由して導入される。循環させたガス5は混合ノズル6を用いて新鮮なガスと混合され、懸濁液11はポンプ

50

14によって循環される。リアクターの排出流はライン7を経由して分離容器8へと移送され、その中で気相を分離し、ライン9を経由して除去される。ガス状の不純物の蓄積を低く抑えるため、このガスの副流はライン10から引き出され、その残りはライン5を経由してリアクター中に導入される。懸濁された触媒はクロスフローフィルター12によって戻し入れられてリアクターシステム内に残り、触媒を含まない液相のみがライン13を経由して外に排出される。熱交換機15はリアクターシステム内の温度を正確に調整するために用いることができる。

【0031】

図2は波型に織られた層を図示したものである。本発明で使用可能な構造化充填物はこれらの層を2つ以上重ねて配置することにより得られる。各層は、等辺の長さs、底辺b、および高さhの二等辺三角形の形状の断面を有する流路を含んでなる。

10

【実施例1】

【0032】

図1に示したプラントでMontz A1 1200型の構造化織り込み充填物を備えたバブルカラム(長さ3000 mm、直径27.3 mm)を含んでなるものを用いた。この構造化充填物はステンレスワイヤーの織り込んだものを重ね合わせた複数の層からなるもので、その織ったものは、二等辺三角形の形状の断面を有する流路が形成されるように波型にされており、その二等辺三角形の等辺の長さは3.1 mm、底辺は5.1 mm、高さは1.8 mmで、それは水力直径1.62 mmに相当する。

【0033】

20

用いたフィードは重量比で70%のシトロネロール、重量比で27%のメタノール、および重量比で3%のトリメチルアミンの混合物である。活性炭上に5%のルテニウムおよび1%の鉄を付着させたものを含んでなり、平均粒子径が約50 μm であるRu/Fe-炭素触媒懸濁液をフィード中に懸濁した。反応は20 barの水素圧、80 の温度で連続的に行った。懸濁した触媒を含む液体およびガスを下部から、充填されたリアクター内に表面速度を200 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ として導入した。

【0034】

シトロネロールについての選択性は9%で変換率は95%を超えた。この触媒の時空速度 (hourly space velocity) は40.2 $\text{kg}_{\text{シトロネロール}}/\text{kg}_{\text{Rh}}\cdot\text{h}$ 、時空収率 (space-time yield) は233 $\text{kg}_{\text{シトロネロール}}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ であった。

30

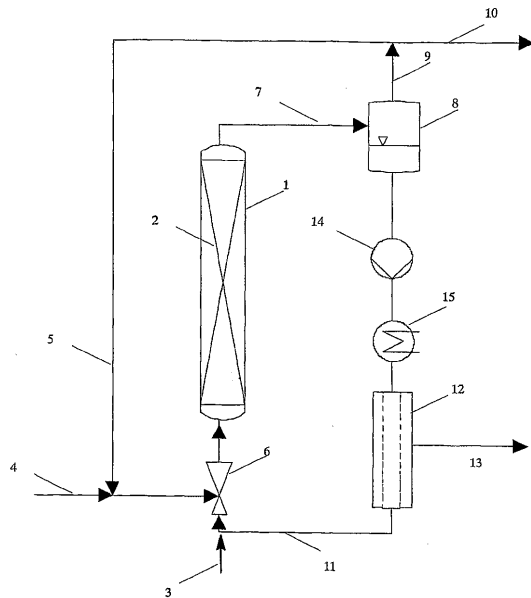
【図面の簡単な説明】

【0035】

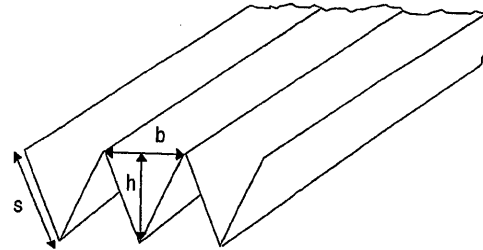
【図1】図1は本発明の方法を実施するために適したプラントを図示したものである。

【図2】図2は波型に織られた層を図示したものである。

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成16年6月29日(2004.6.29)

【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】

シトロネラルを選択的水素化してシトロネロールとする方法であって、該シトロネロールが溶解されており、且つ、炭素-炭素二重結合よりも炭素-酸素二重結合の水素化を優先的に行うことのできる触媒の粒子が懸濁されている液相を、水素を含有するガスの存在下で、該触媒粒子の移動を妨げる器具に通して導通させる方法であり、該液相は更にアンモニア、第1級アミン、第2級アミン、および/または第3級アミン、ならびに不活性希釈剤を含み、該液相中のシトロネラルの濃度は重量比で50から90%である前記方法。

【請求項 2】

該触媒の活性成分がルテニウムを含んでなるものである請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

該触媒粒子の移動を妨げる器具が、触媒粒子の平均粒子径の2から2000倍の水力直径の開口部または流路を有するものである請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

平均粒子径が0.0001から2 mmの触媒粒子が用いられる請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

該触媒粒子の移動を妨げる器具が充填物、編織物、オープンセルフォーム構造体、また

は構造化充填エレメントである請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

該液相および該水素を含有するガスが $100 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ を超える表面速度で、該触媒粒子の移動を妨げる器具に通して導通される請求項1から5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

該器具の該液相に面している表面の粗さが該触媒粒子の平均粒子径の0.1から10倍の範囲である請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

該希釈剤が C_1 - C_6 -アルカノールである請求項1から7のいずれかに記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 03/07599
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C29/141 C07C33/025		
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 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, INSPEC, COMPENDEX, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 1 318 129 A (BASF AG) 11 June 2003 (2003-06-11) paragraphs '0009!', '0019!', '0024!', '0026!; claims 1,4,5,8,9,12-15	1-10
Y	US 4 029 709 A (DE SIMONE ROBERT S ET AL) 14 June 1977 (1977-06-14) column 5, line 1 - line 9 column 5, line 38 - column 6, line 64 column 7, line 51 - line 52 column 7, line 63 - column 8, line 7; claims 1-5,10,11,13 --- -/-	1-11
<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 doubt 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 27 November 2003		Date of mailing of the international search report 09/12/2003
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 Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/07599

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 939 589 A (KAIBEL GERD ET AL) 17 August 1999 (1999-08-17) cited in the application column 1, line 5 - line 11 column 1, line 49 -column 4, line 56; claims 1-5; figures -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/07599

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1318129	A	11-06-2003	DE 10160141 A1	18-06-2003
			CN 1422834 A	11-06-2003
			EP 1318129 A2	11-06-2003
			JP 2003221351 A	05-08-2003
US 4029709	A	14-06-1977	BE 851504 A1	16-08-1977
			CH 622236 A5	31-03-1981
			DE 2706862 A1	18-08-1977
			ES 455999 A1	16-05-1978
			FR 2341547 A1	16-09-1977
			GB 1541982 A	14-03-1979
			IT 1076191 B	27-04-1985
			JP 52100405 A	23-08-1977
			NL 7701318 A	19-08-1977
US 5939589	A	17-08-1999	DE 19611976 A1	02-10-1997
			AT 243072 T	15-07-2003
			CA 2201014 A1	26-09-1997
			CN 1168812 A ,B	31-12-1997
			DE 59710290 D1	24-07-2003
			EP 0798039 A2	01-10-1997
			JP 10005575 A	13-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07599

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C29/141 C07C33/025

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 1 318 129 A (BASF AG) 11. Juni 2003 (2003-06-11) Absätze '0009!', '0019!', '0024!', '0026!'; Ansprüche 1,4,5,8,9,12-15	1-10
Y	US 4 029 709 A (DE SIMONE ROBERT S ET AL) 14. Juni 1977 (1977-06-14) Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 9 Spalte 5, Zeile 38 - Spalte 6, Zeile 64 Spalte 7, Zeile 51 - Zeile 52 Spalte 7, Zeile 63 - Spalte 8, Zeile 7; Ansprüche 1-5,10,11,13 --- -/--	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 Benützung, 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

27. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/12/2003

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

Seelmann, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 03/07599

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 939 589 A (KAIBEL GERD ET AL) 17. August 1999 (1999-08-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 11 Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 4, Zeile 56; Ansprüche 1-5; Abbildungen -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1318129	A	11-06-2003	DE	10160141 A1	18-06-2003
			CN	1422834 A	11-06-2003
			EP	1318129 A2	11-06-2003
			JP	2003221351 A	05-08-2003
US 4029709	A	14-06-1977	BE	851504 A1	16-08-1977
			CH	622236 A5	31-03-1981
			DE	2706862 A1	18-08-1977
			ES	455999 A1	16-05-1978
			FR	2341547 A1	16-09-1977
			GB	1541982 A	14-03-1979
			IT	1076191 B	27-04-1985
			JP	52100405 A	23-08-1977
			NL	7701318 A	19-08-1977
US 5939589	A	17-08-1999	DE	19611976 A1	02-10-1997
			AT	243072 T	15-07-2003
			CA	2201014 A1	26-09-1997
			CN	1168812 A ,B	31-12-1997
			DE	59710290 D1	24-07-2003
			EP	0798039 A2	01-10-1997
			JP	10005575 A	13-01-1998

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

(72)発明者 ガーラッハ, ティル

ドイツ連邦共和国 6 7 0 7 1 ルートビヒスハーフェン, アム ヴァイデンシュラーク 1 8

(72)発明者 ヴェグナー, ギュンター

ドイツ連邦共和国 6 7 3 5 4 レーマーバーク, シュイラーシュトラッセ 3 2

(72)発明者 フクス, ハートヴィーク

ドイツ連邦共和国 6 7 0 6 3 ルートビヒスハーフェン, アン デル フロシュラッヘ 2 3

(72)発明者 ウンファールヒト, ジグネ

ドイツ連邦共和国 6 8 1 6 9 マンハイム, ガーテンフェルドシュトラッセ 2 3

(72)発明者 ザルデン, アクセル

ドイツ連邦共和国 7 0 1 8 0 シュトゥットガルト, ファルベンヘンネンシュトラッセ 1 1

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC41 BA19 BA23 BA55 BA85 BB14 BB19 BC10 BC11

BC18 BC30 BC32 BD80 BE20 FC74 FE11

4H039 CA60 CB20