

(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2020-517558
(P2020-517558A)

(43) 公表日 令和2年6月18日(2020.6.18)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|------------|-------------|
| CO1B 39/48 (2006.01) | CO1B 39/48 | 4G073 |
| BO1J 37/10 (2006.01) | BO1J 37/10 | 4G169 |
| BO1J 29/70 (2006.01) | BO1J 29/70 | Z |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2019-540556 (P2019-540556)
 (86) (22) 出願日 平成30年4月12日 (2018. 4. 12)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年7月26日 (2019. 7. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2018/052550
 (87) 国際公開番号 WO2018/197982
 (87) 国際公開日 平成30年11月1日 (2018. 11. 1)
 (31) 優先権主張番号 62/491, 437
 (32) 優先日 平成29年4月28日 (2017. 4. 28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 503148834
 シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 シエ、ダン
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、サンラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブSSZ-109、その合成及び使用

(57) 【要約】

SSZ-109と呼ばれる新規の合成結晶性モレキュラーシーブが開示される。SSZ-109は、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサシアン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジネオペンチルヘキサシアン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン、及びN, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサシアン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオンの1つ以上を含む構造指向剤を使用して、合成される。

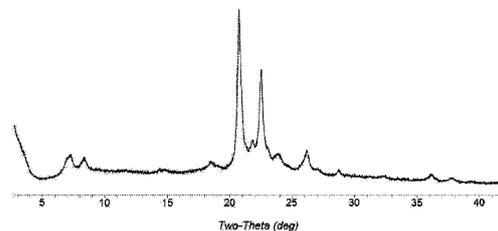


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その焼成された形態で、以下の表にリストされたピークを含む X 線回折パターンを有する、モレキュラーシーブ：

【表 1】

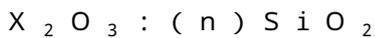
| 2-シータ | d-面間隔、nm | 相対強度 | ピークの広がり |
|--------------|----------|------|---------|
| 7.21 ± 0.30 | 1.225 | M | B |
| 8.43 ± 0.30 | 1.048 | W | Sh |
| 14.54 ± 0.30 | 0.609 | W | B |
| 18.62 ± 0.30 | 0.476 | W | B |
| 20.80 ± 0.30 | 0.427 | VS | Sh |
| 21.90 ± 0.30 | 0.405 | W | Sh |
| 22.74 ± 0.30 | 0.391 | M | Sh |
| 24.02 ± 0.30 | 0.370 | W | B |
| 26.34 ± 0.30 | 0.338 | M | B |
| 29.01 ± 0.30 | 0.308 | W | B. |

10

20

【請求項 2】

以下のモル関係：



(式中、X は三価の元素であり；そして、n は少なくとも 10)

を含む組成を有する、請求項 1 のモレキュラーシーブ。

30

【請求項 3】

X が、B、Al、Ga、及び Fe の 1 つ以上を含む、請求項 2 のモレキュラーシーブ。

【請求項 4】

X が、B 及び Al の 1 つ以上を含む、請求項 2 のモレキュラーシーブ。

【請求項 5】

その合成されたままの形態で、以下の表にリストされたピークを含む X 線回折パターンを有する、モレキュラーシーブ：

【表 2】

| 2-シート | d-面間隔、nm | 相対強度 | ピークの広がり |
|--------------|----------|------|---------|
| 7.29 ± 0.30 | 1.212 | W | B |
| 8.36 ± 0.30 | 1.056 | W | Sh |
| 14.71 ± 0.30 | 0.602 | W | B |
| 18.45 ± 0.30 | 0.480 | W | B |
| 20.74 ± 0.30 | 0.428 | VS | Sh |
| 21.82 ± 0.30 | 0.407 | W | Sh |
| 22.53 ± 0.30 | 0.394 | VS | Sh |
| 23.92 ± 0.30 | 0.372 | W | B |
| 26.17 ± 0.30 | 0.340 | M | B |
| 28.71 ± 0.30 | 0.311 | W | Sh. |

10

20

【請求項 6】

以下のモル関係を含む組成を有する、請求項 5 のモレキュラーシープ：

【表 3】

| | |
|-------------------------------------|--------------|
| $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ | ≥ 10 |
| Q/SiO_2 | $>0\sim 0.1$ |
| M/SiO_2 | $0\sim 0.1$ |

30

式中、X は、三価の元素であり；Q は、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン、及び N, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオンの 1 つ以上を含み；そして、M は、周期表の第 1 族及び第 2 族から選択される金属である。

【請求項 7】

三価の元素 (X) が、B、Al、Ga、及び Fe の 1 つ以上を含む、請求項 6 のモレキュラーシープ。

40

【請求項 8】

三価の元素 (X) が、B 及び Al の 1 つ以上を含む、請求項 6 のモレキュラーシープ。

【請求項 9】

請求項 5 のモレキュラーシープを合成する方法であって：

(a) 下記を含む反応混合物を調製すること：

(1) 酸化ケイ素の供給源；

(2) 場合により、三価の元素 (X) の酸化物の供給源；

(3) 場合により、周期表の第 1 族及び第 2 族から選択される金属 (M) の供給源；

(4) N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジネオペン

50

チルヘキサン - 1 , 6 - ジアンモニウムカチオン、及び N , N , N ' , N ' - テトラメチル - N - イソブチル - N ' - ネオペンチルヘキサン - 1 , 6 - ジアンモニウムカチオンの 1 つ以上を含む構造指向剤 (Q) ;

(5) 水酸化物イオンの供給源 ; 及び

(6) 水 ; 及び

(b) 当該反応混合物を、モレキュラーシーブの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に供すること、

を含む、前記の方法。

【請求項 1 0】

反応混合物が、モル比で下記の組成を有する、請求項 9 に記載の方法 :

10

【表 4】

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ | ≥ 10 |
| M/SiO_2 | 0~0.50 |
| Q/SiO_2 | 0.05~0.50 |
| OH/SiO_2 | 0.01~0.60 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | 5~60. |

20

【請求項 1 1】

反応混合物が、モル比で下記の組成を有する、請求項 9 に記載の方法 :

【表 5】

| | |
|--------------------------------------|------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 20~500 |
| M/SiO_2 | 0.001~0.20 |
| Q/SiO_2 | 0.10~0.25 |
| OH/SiO_2 | 0.20~0.40 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | 20~40. |

30

【請求項 1 2】

三価の元素 (X) が、 B 、 A l 、 G a 、 及び F e の 1 つ以上を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 3】

三価の元素 (X) が、 B 及び A l の 1 つ以上を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 4】

結晶化条件が、 1 2 5 ~ 2 0 0 の温度を含む、請求項 9 に記載の方法。

40

【請求項 1 5】

有機化合物を含む供給原料を、転化生成物に転化するプロセスであって、当該供給原料を、有機化合物転化条件で、請求項 1 のモレキュラーシーブの活性形態を含む触媒と接触させることを含む、前記のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

関連出願への相互参照

本出願は、 A p r i l 2 8 , 2 0 1 7 に提出された米国仮出願第 6 2 / 4 9 1 , 4 3 7 の優先権を主張し、その全体は、参照によりここに組み込む。

50

【 0 0 0 2 】

技術分野

この開示は、SSZ-109と呼ばれる新規の合成結晶性モレキュラーシーブ、その合成、及び、吸着及び触媒プロセスにおけるその使用に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

背景

天然および合成の両方のモレキュラーシーブ材料は、過去には吸着剤として有用であり、様々な種類の有機転化反応のための触媒特性を有することが実証されてきた。ゼオライト、アルミノホスフェートおよびメソポーラス材料などの特定のモレキュラーシーブは、X線回折によって決定されるような明確な結晶構造を有する規則正しい（秩序ある）多孔質結晶材料である。結晶性モレキュラーシーブ材料の中には、多くの導路（チャンネル）または細孔によって相互接続され得る多数の空洞が存在する。これらの空洞および細孔は、特定のモレキュラーシーブ材料内で均一な大きさである。これらの細孔の寸法は、もっと大きな寸法のもの除外しつつ、特定の寸法の吸着分子を受け入れるような寸法であるため、これらの材料は、「モレキュラーシーブ」として知られるようになってきており、様々な工業プロセスで利用される。

10

【 0 0 0 4 】

多くの異なる結晶性モレキュラーシーブが発見されてきたが、ガス分離及び乾燥、有機転化反応、及び他の用途向けの所望の特性を持つ新しいモレキュラーシーブへの継続した必要性が存在する。

20

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本開示によれば、独特の粉末X線回折パターンを有し、SSZ-109と呼ばれる新しいモレキュラーシーブが、N, N, N', N'-テトラメチル-N, N'-ジイソブチルヘキサン-1, 6-ジアンモニウムカチオン、N, N, N', N'-テトラメチル-N, N'-ジネオペンチルヘキサン-1, 6-ジアンモニウムカチオン、及びN, N, N', N'-テトラメチル-N-イソブチル-N'-ネオペンチルヘキサン-1, 6-ジアンモニウムカチオンの1つ以上を含む構造指向剤を使用して、合成された。

30

【 0 0 0 6 】

概要

ここに記載するのは、SSZ-109と呼ばれる新規の結晶性モレキュラーシーブ材料、構造指向剤の存在下でのその合成、及び、その使用（例えば、有機転化反応での触媒として及び吸着剤として）である。

【 0 0 0 7 】

一態様において、その合成されたままの形態で、表2にリストされたピークを含むX線回折パターンを有するモレキュラーシーブが提供される。

【 0 0 0 8 】

その合成されたままの形態及び無水物の形態で、モレキュラーシーブは、以下のモル関係を含む化学組成を有する：

40

【 表 A 】

| | 幅広 | 例示 |
|---|--------|--------|
| SiO ₂ /X ₂ O ₃ | ≥10 | 20~500 |
| Q/SiO ₂ | >0~0.1 | >0~0.1 |
| M/SiO ₂ | 0~0.1 | >0~0.1 |

50

式中、Xは、三価の元素（例えば、B、Al、Ga、及びFeの1つ以上）であり；Qは、N、N、N'、N'-テトラメチル-N、N'-ジイソブチルヘキサン-1,6-ジアンモニウムカチオン、N、N、N'、N'-テトラメチル-N、N'-ジネオペンチルヘキサン-1,6-ジアンモニウムカチオン、及びN、N、N'、N'-テトラメチル-N-イソブチル-N'-ネオペンチルヘキサン-1,6-ジアンモニウムカチオンの1つ以上を含み；そして、Mは、元素の周期表の第1族及び第2族から選択される金属である。

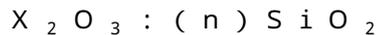
【0009】

別の形態では、その焼成された形態で、表3にリストされたピークを含むX線回折パターンを有するモレキュラーシーブが提供される。

10

【0010】

その焼成された形態で、モレキュラーシーブは、以下のモル関係を含む化学組成を有する：



（式中、Xは三価の元素（例えば、B、Al、Ga、及びFeの1つ以上）であり；そして、nは少なくとも10）。

【0011】

更なる態様において、下記の方法が提供される：

ここに記載のモレキュラーシーブを合成する方法であって：

(a) 下記を含む反応混合物を調製すること：

20

(1) 酸化ケイ素の供給源；

(2) 場合により、三価の元素の酸化物の供給源；

(3) 場合により、元素の周期表の第1族及び第2族から選択される金属の供給源；

(4) N、N、N'、N'-テトラメチル-N、N'-ジイソブチルヘキサン-1,6-ジアンモニウムカチオン、N、N、N'、N'-テトラメチル-N、N'-ジネオペンチルヘキサン-1,6-ジアンモニウムカチオン、及びN、N、N'、N'-テトラメチル-N-イソブチル-N'-ネオペンチルヘキサン-1,6-ジアンモニウムカチオンの1つ以上を含む構造指向剤の供給源；

(5) 水酸化物イオンの供給源；及び

(6) 水；及び

30

(b) 当該反応混合物を、モレキュラーシーブの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に供すること、

を含む、前記の方法。

【0012】

更に別の形態では、有機化合物を含む供給原料を、転化生成物に転化するプロセスであって、当該供給原料を、有機化合物転化条件で、ここに記載のモレキュラーシーブの活性形態を含む触媒と接触させることを含む、前記のプロセスが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

図面の簡単な記述

40

【図1】図1は、例1の合成されたままのモレキュラーシーブの粉末X線回折(XRD)パターンを示す。

【0014】

【図2】図2は、例1の合成されたままのモレキュラーシーブの走査型電子顕微鏡写真(SEM)画像である。

【0015】

【図3】図3は、例11の焼成されたモレキュラーシーブの粉末XRDパターンを示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

詳細な記述

50

緒言

用語「合成されたままの」は、構造指向剤を除去する前の、結晶化後のその形態のモレキュラーシーブのことを言うために、ここで使用される。

【0017】

用語「無水」は、物理的吸着水及び化学的吸着水の両方が実質的に欠けているモレキュラーシーブのことを言うために、ここで使用される。

【0018】

ここで使用される時、周期表の族のためのナンバリングスキームは、Chem. Eng. News 1985, 63(5), 26-27に開示されている通りである

【0019】

反応混合物

一般に、モレキュラーシーブSSZ-109は、下記によって合成される：

(a) 下記を含む反応混合物を調製すること：

(1) 酸化ケイ素の供給源；

(2) 場合により、三価の元素(X)の酸化物の供給源；

(3) 場合により、元素の周期表の第1族及び第2族から選択される金属(M)の供給源；

(4) N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン、及びN, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオンの1つ以上を含む構造指向剤(Q)の供給源；

(5) 水酸化物イオンの供給源；及び

(6) 水；及び

(b) 当該反応混合物を、モレキュラーシーブの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に供すること。

【0020】

モレキュラーシーブが形成される反応混合物の組成は、モル比で、以下の表1に特定されている：

【表1】

表1

| 反応物質 | 幅広 | 例示 |
|---|-----------|-----------|
| SiO ₂ /X ₂ O ₃ | ≥10 | 20~500 |
| M/SiO ₂ | 0~0.5 | 0.01~0.20 |
| Q/SiO ₂ | 0.05~0.50 | 0.10~0.25 |
| OH/SiO ₂ | 0.01~0.60 | 0.20~0.40 |
| H ₂ O/SiO ₂ | 5~60 | 20~40 |

【0021】

酸化ケイ素の適切な供給源は、コロイドシリカ、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、及び、テトラアルキルオルトケイ酸塩を含む。

【0022】

もし存在するなら、三価の元素Xの適切な供給源は、選択される元素X(例えば、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、及び鉄)に依存する。Xがホウ素である実施形態では、ホウ素の適切な供給源は、ホウ酸及び水溶性ホウ酸塩(例えば、ホウ酸ナトリウム)を含む

10

20

30

40

50

。Xがアルミニウムである実施形態では、酸化アルミニウムの適切な供給源は、水和アルミナ及び水溶性アルミニウム塩（例えば、硝酸アルミニウム）を含む。

【0023】

Si及びXの組み合わせ供給源を、追加で又は代替として使用することができ、そして、例えば、アルミノケイ酸塩ゼオライト（例えば、ゼオライトY）及びクレー又は処理粘土（例えば、メタカオリン）を含むことができる。

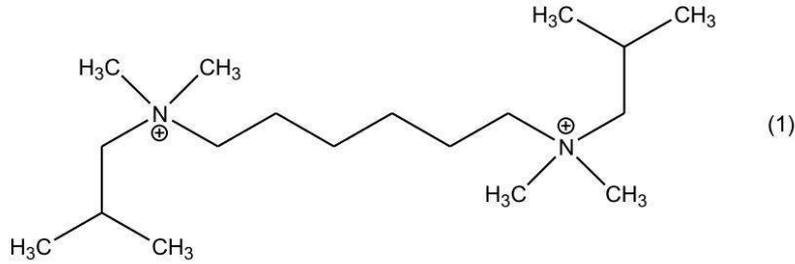
【0024】

もし存在するなら、適切な第1族又は第2族金属（M）の例には、ナトリウム、カリウム及びカルシウムを含む。金属は、一般に、水酸化物として反応混合物中に存在する。

【0025】

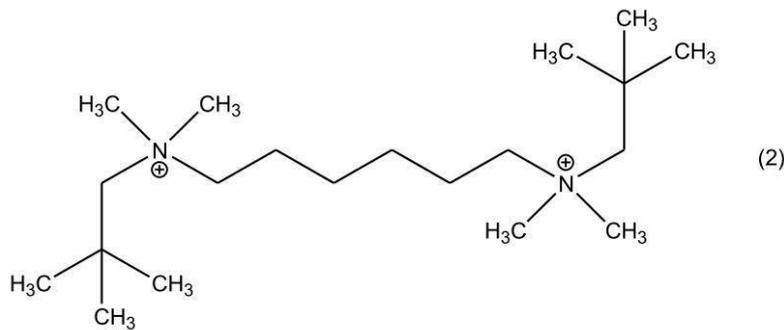
構造指向剤（Q）は、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン（N, N - ジメチルイソブチルアミンのC₆ジクワット）、N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオン（N, N - ジメチルネオペンチルアミンのC₆ジクワット）、及びN, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウムカチオンの1つ以上を含み、それらは、それぞれ、下記の構造（1）、（2）、及び（3）によって表わされる：

【化 1】



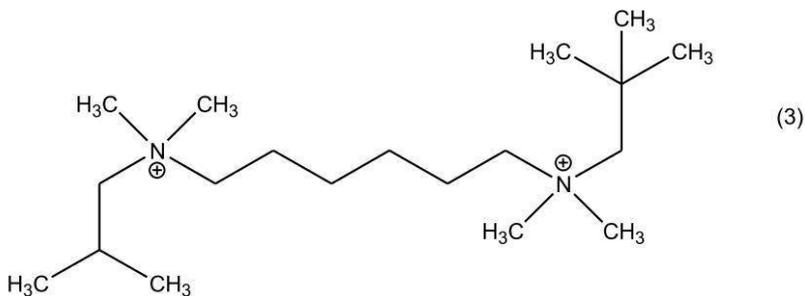
N,N,N',N'-テトラメチル-N,N'-ジイソブチルヘキサン-1,6-ジアンモニウム カチオン

10



N,N,N',N'-テトラメチル-N,N'-ジネオペンチルヘキサン-1,6-ジアンモニウム カチオン

20



N,N,N',N'-テトラメチル-N-ジイソブチル-N'-ネオペンチルヘキサン-1,6-ジアンモニウム カチオン

30

【0026】

ジ第4級アンモニウム化合物(1)及び(2)は、それぞれ、1,6-ジハロヘキサン(例えば、1,6-ジブロモヘキサン又は1,6-ジヨードヘキサン)を、N,N-ジメチルイソブチルアミンと及びN,N-ジメチルネオペンチルアミンと反応させることによって、合成できる。ジ第4級アンモニウム化合物(3)は、1,6-ジハロヘキサンを、N,N-ジメチルイソブチルアミン及びN,N-ジメチルネオペンチルアミンの混合物と反応させることによって、合成できる。

40

【0027】

Qの適切な供給源は、ジ第4級アンモニウム化合物の水酸化物、塩化物、臭化物、及び/又は他の塩である。

【0028】

水酸化物イオンの供給源は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどの第1族金属の水酸化物であることができる。水酸化物は、アルミニウムの供給源として水酸化アルミニウムを使用することによって、又は、構造指向剤の対イオンとしても、存在することができる。

【0029】

50

反応混合物は、反応混合物の 0.01 ~ 10,000 重量 ppm (例えば、100 ~ 5000 重量 ppm) の量で、前の合成からの SSZ-109 などのモレキュラーシーブ材料の種を含有することができる。

【0030】

ここに記載の各実施形態について、モレキュラーシーブ反応混合物は、複数の供給源によって供給することができる。また、2つ以上の反応成分を1つの供給源によって提供することができる。

【0031】

反応混合物は、バッチ式または連続式のいずれかで調製することができる。ここに記載のモレキュラーシーブの結晶の大きさ、モルフォロジーおよび結晶化時間は、反応混合物の性質および結晶化条件によって様々に変わり得る。

10

【0032】

結晶化および合成後の処理

上記反応混合物からのモレキュラーシーブの結晶化は、適切な反応容器中、例えばポリプロピレン瓶またはテフロン(登録商標)ライニングされた又はステンレススチール製オートクレーブ中、125 ~ 200 の温度で、使用される温度で結晶化が起こるのに十分な時間(例えば、5 ~ 20日間)、静置条件、回転条件、または攪拌条件下で行うことができる。結晶化は、通常は、自生圧力下に閉鎖系中で実施される。

【0033】

モレキュラーシーブ結晶が一旦形成されたら、遠心分離または濾過などの標準的な機械的分離技術によって、固体生成物を反応混合物から回収する。結晶を水で洗浄し、次いで乾燥させ、合成されたままのモレキュラーシーブ結晶を得る。乾燥工程は、典型的には200 未満の温度で実施される。

20

【0034】

結晶化プロセスの結果として、回収された結晶性モレキュラーシーブ生成物は、その細孔構造内に、合成で使用される構造指向剤の少なくとも一部を含有する。

【0035】

ここに記載のモレキュラーシーブは、その合成で使用される構造指向剤の一部又は全てを除去するためにその後の処理に供することができる。これは、熱処理によって都合よく達成でき、そこでは、合成されたままの材料は、少なくとも370 の温度で、少なくとも1分間で24時間以下、加熱できる。熱処理は、925 までの温度で実施できる。熱処理に減圧及び/又は過圧を使用できるが、利便性の理由で、大気圧が典型的に所望され得る。追加で又は代わりに、構造指向剤は、オゾンでの処理によって除去することができる(例えば、A.N. Parikh et al., Micropor. Mesopor. Mater. 2004, 76, 17-22を参照)。特に金属、水素及びアンモニウムの形態の有機フリー生成物は、特定の有機(例えば、炭化水素)転化反応の触媒作用に特に有用である。本開示では、水素の形態の有機フリーモレキュラーシーブは、存在する金属機能があってもなくても、モレキュラーシーブの「活性形態」と呼ばれる。

30

【0036】

SiO_2 / X_2O_3 モル比に依存して及び所望の範囲で、モレキュラーシーブ中のいかなる第1族又は第2族の金属カチオンも、他のカチオンとのイオン交換によって、当該技術分野で周知の技術に従って置換することができる。好ましい置換カチオンとしては、金属イオン、水素イオン、水素前駆体(例えば、アンモニウム)イオンおよびこれらの混合物が挙げられる。特に好ましい置換カチオンは、特定の有機転化反応のために触媒活性を調整するカチオンである。これらのカチオンには、水素、希土類金属および元素の周期表の2族~15族の金属が含まれる。

40

【0037】

モレキュラーシーブの特徴付け

その合成されたままの及び無水物の形態において、モレキュラーシーブ SSZ-109 は、以下のモル関係を含む化学組成を有する：

50

【表 B】

| | 幅広 | 例示 |
|-------------------------------------|--------------|--------------|
| $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ | ≥ 10 | 20~500 |
| Q/SiO_2 | $>0\sim 0.1$ | $>0\sim 0.1$ |
| M/SiO_2 | $0\sim 0.1$ | $>0\sim 0.1$ |

10

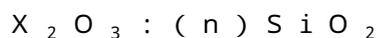
上記の式中、組成変項 X、Q 及び M は、上述した通りである。

【0038】

本モレキュラーシーブの合成されたままの形態は、合成されたままの形態を調製するために使用される反応混合物の反応物質のモル比とは異なるモル比を有していてもよいことに留意されたい。この結果は、(反応混合物から)形成される結晶中への反応混合物の反応物質の100%の組込みが不完全であることに起因して起こり得る。

【0039】

その焼成された形態で、モレキュラーシーブ SSZ-109 は、以下のモル関係を含む化学組成を有する：



(式中、X は、三価の元素(例えば、B、Al、Ga、及び Fe の1つ以上)であり、n は、少なくとも10(例えば、10~1000、10~500、15~1000、15~500、20~1000、20~500、25~1000、又は、25~500)の値を有する)。SSZ-109 は、三価の元素 X が不存在か又は本質的に不存在の完全にケイ質(「オール-シリカ」)の形態で合成できるということが、n の許容値から理解されよう。

20

【0040】

SSZ-109 の合成されたままの形態及び焼成された形態は、特徴的な粉末 X 線回折パターンを有し、それは、モレキュラーシーブの合成されたままの形態で、下記の表 2 にリストされたラインを少なくとも含み、そして、モレキュラーシーブの焼成された形態で、下記の表 3 にリストされたピークを少なくとも含む。

30

【表 2】

表2

合成されたままのSSZ-109の特徴的なピーク

| 2-シータ ^(a) | d-面間隔、nm | 相対強度 ^(b) | ピークの広がり ^(c) |
|----------------------|----------|---------------------|------------------------|
| 7.29 | 1.212 | W | B |
| 8.36 | 1.056 | W | Sh |
| 14.71 | 0.602 | W | B |
| 18.45 | 0.480 | W | B |
| 20.74 | 0.428 | VS | Sh |
| 21.82 | 0.407 | W | Sh |
| 22.53 | 0.394 | VS | Sh |
| 23.92 | 0.372 | W | B |
| 26.17 | 0.340 | M | B |
| 28.71 | 0.311 | W | Sh |

10

20

30

(a) ± 0.30 度

(b) 提供された粉末 X 線回折パターンは、相対強度スケールに基づくものであり、X 線回折パターンの最強ラインは 100 の値で指定される：W = 弱 (> 0 ~ 20) ; M = 中 (> 20 ~ 40) ; S = 強 (> 40 ~ 60) ; 及び VS = 非常に強 (> 60 ~ 100) 。

(c) ピークの広がり、XRD ピークの半値全幅 (FWHM) によって特徴づけられる。FWHM 値に基づき、ピークは、Sh = シャープ ($1.5 \times$ 最小の FWHM) ; B = ブロード ($> 1.5 \times$ 最小の FWHM) として、分類される。ピークの広がり、クローズ d - 面間隔値を有する反射の重なり及び / 又は構造不規則性からの一因となり得る。

【表 3】

表3

焼成されたSSZ-109の特徴的なピーク

| 2-シータ ^(a) | d-面間隔、nm | 相対強度 ^(b) | ピークの広がり ^(c) |
|----------------------|----------|---------------------|------------------------|
| 7.21 | 1.225 | M | B |
| 8.43 | 1.048 | W | Sh |
| 14.54 | 0.609 | W | B |
| 18.62 | 0.476 | W | B |
| 20.80 | 0.427 | VS | Sh |
| 21.90 | 0.405 | W | Sh |
| 22.74 | 0.391 | M | Sh |
| 24.02 | 0.370 | W | B |
| 26.34 | 0.338 | M | B |
| 29.01 | 0.308 | W | B |

10

20

30

40

50

(a) ± 0.30 度

(b) 提供された粉末 X 線回折パターンは、相対強度スケールに基づくものであり、X 線回折パターンの最強ラインは 100 の値で指定される：W = 弱 (> 0 ~ 20) ; M = 中 (> 20 ~ 40) ; S = 強 (> 40 ~ 60) ; 及び VS = 非常に強 (> 60 ~ 100) 。

(c) ピークの広がりは、XRD ピークの半値全幅 (FWHM) によって特徴づけられる。FWHM 値に基づき、ピークは、Sh = シャープ ($1.5 * \text{最小の FWHM}$) ; B = ブロード ($> 1.5 * \text{最小の FWHM}$) として、分類される。ピークの広がり、クロース d - 面間隔値を有する反射の重なり及び / 又は構造不規則性からの一因となり得る。

【 0 0 4 1 】

ここに提示される粉末 X 線回折パターンは、標準的な技術によって収集された。放射線は、CuK 放射線であった。2 (はブラッグ角である) の関数としてのピーク高さおよび位置は、ピークの相対強度 (バックグラウンドに合わせて調整する) から読み取られ、記録された線に対応する面間隔 d を計算することができる。

【 0 0 4 2 】

回折パターンのわずかな変動は、格子定数の変化に起因するサンプルの骨格種のモル比の変動から生じ得る。さらに、十分に不規則の材料及び / 又は小さな結晶が、ピークの形状および強度に影響を与え、顕著なピークの広がり (ブロードニング) を引き起こすであろう。回折パターンのわずかな変動は、調製に使用された有機化合物の変動から生じる場合もある。焼成は、XRD パターンのわずかなシフトをも引き起こし得る。これらのわずかな乱れにもかかわらず、基本的な結晶格子構造は変化しないまま維持されている。

【 0 0 4 3 】

吸着及び触媒作用

モレキュラーシーブ SSZ - 109 は、現在の商業的に / 工業的に重要なものを多く含む多種多様の有機化合物転化プロセスに触媒作用を及ぼすために、吸着剤として、又は、

特にそのアルミノケイ酸塩の形態で、触媒として、使用できる。単独で、又は、他の結晶性の触媒を含む1つ以上の他の触媒活性な物質と組み合わせ、SSZ-109によって有効に触媒作用を及ぼされる化学的転化プロセスの例は、酸活性を持つ触媒を要求するものを含む。有機転化プロセスは、例えば、分解、水素化分解、改質、芳香族化、オリゴマー化、異性化、脱ろう、及びアルキル化、アルキル交換反応、不均化、又は、芳香族の異性化を、含む。

【0044】

多くの触媒の場合におけるように、有機転化プロセスで使用される温度及び他の条件に抵抗力のある他の材料を、SSZ-109に組み込むことが所望され得る。そのような材料は、活性及び不活性な材料及び合成又は天然のゼオライト、並びに、アルミナなどの金属酸化物及び/又はシリカ、クレーなどの無機材料を含む。後者のものは、金属酸化物とシリカの混合物を含む、ゲル又はゲル状の沈澱の形態、又は、天然のいずれかであることができる。活性であるSSZ-109と併用した材料の使用(すなわち、それらと組み合わせるか又は新しい材料の合成の間に存在する)は、特定の有機転化プロセスでの触媒の転化及び/又は選択性を変える傾向にある。不活性な材料は、所定のプロセスでの転化の量を制御するための希釈剤として適切に機能し、それにより、反応の速度を制御するための他の手段を使用することなく、経済的で秩序のあるやり方で、生成物を得ることができる。これらの材料は、商業的な運転条件下での触媒の粉砕強度を改善するために、天然クレー(例えば、ベントナイト及びカオリン)の中に、組み込むことができる。これらの材料(すなわち、クレー、酸化物など)は、触媒用の結合剤として機能する。良好な粉砕強度を有する触媒を提供することが所望される。なぜなら、商業的な使用では、触媒が粉末状の材料に崩壊するのを妨げることが所望されるからである。これらのクレー及び/又は酸化物結合剤は、触媒の粉砕強度を改善するという目的でのみ、普通に使用されてきた。

【0045】

SSZ-109と複合体化できる天然クレーは、モンモリロナイト及びカオリンファミリーを含み、当該ファミリーは、サブベントナイト、及び、Dixie, McNamee, Georgia and Florida claysとして普通に公知のカオリン、又は、主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、又はアナウキサイトである他のものを含む。そのようなクレーは、焼成、酸処理又は化学的変性に最初に供するか又は、元々採鉱された生の状態で使用することができる。SSZ-109との複合体化に有用な結合剤は、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ベリリア、アルミナ、及びそれらの混合物などの無機酸化物をも含む。

【0046】

前述の材料に加えて、SSZ-109は、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-チタニアなどの多孔性のマトリックス材料と、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-マグネシア及びシリカ-マグネシア-ジルコニアなどの3元組成物と、複合体化できる。

【0047】

SSZ-109及び無機酸化物マトリックスの相対比率は、複合物の1~90wt%(例えば、2~80wt%)の範囲のSSZ-109含有量で、広く変化できる。

【0048】

実施例

以下の例示的な諸例は、非限定的なものであることを意図している。

【0049】

例1

アルミノケイ酸塩SSZ-109の合成

14.82gの脱イオン水、0.62gの45% KOH溶液、11.24gの14.24% N, N, N', N'-テトラメチル-N, N'-ジイソブチルヘキサン-1, 6-ジアンモニウム水酸化物溶液、10.0gのコロイドシリカ(LUDOX(登録商標)A

10

20

30

40

50

S - 30) 及び 0.05 g の水和アルミナ (Reheis F - 2000) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで攪拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 9 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

【0050】

合成されたままの生成物の粉末 XRD は、図 1 に示すパターンを与え、そして、当該生成物が SSZ - 109 と呼ばれる新しいモレキュラーシーブ相の純粋な形態であることを示した。合成されたままの生成物の SEM 画像は、結晶の均一なフィールドを示す図 2 に示される。

10

【0051】

当該生成物は、ICP 元素分析で決定して、SiO₂ / Al₂O₃ モル比 127.23 を有した。

【0052】

例 2

アルミノケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

11.85 g の脱イオン水、0.32 g の 50% NaOH 溶液、8.99 g の 14.24% N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液、8.0 g のコロイドシリカ (LUDOX (登録商標) AS - 30) 及び 0.04 g の水和アルミナ (Reheis F - 2000) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで攪拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 9 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

20

【0053】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なアルミノケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0054】

30

例 3

アルミノケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

13.62 g の脱イオン水、0.62 g の 45% KOH 溶液、12.50 g の 13.36% N, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液、10.0 g のコロイドシリカ (LUDOX (登録商標) AS - 30) 及び 0.05 g の水和アルミナ (Reheis F - 2000) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで攪拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置かれた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 9 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

40

【0055】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なアルミノケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0056】

例 4

アルミノケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

8.98 g の脱イオン水、0.62 g の 45% KOH 溶液、17.22 g の 10.11% N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液、10.0 g のコロイドシリカ (LUDOX (登録商標) A

50

S - 30) 及び 0.05 g の水和アルミナ (Reheis F - 2000) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで攪拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 9 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

【0057】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なアルミノケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0058】

例 5

アルミノケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

11.86 g の脱イオン水、0.50 g の 45% KOH 溶液、8.99 g の 14.24% N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液、8.0 g のコロイドシリカ (LUDOX (登録商標) AS - 30) 及び 0.02 g の水和アルミナ (Reheis F - 2000) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで攪拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 9 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

【0059】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なアルミノケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0060】

当該生成物は、ICP 元素分析で決定して、SiO₂ / Al₂O₃ モル比 354.87 を有した。

【0061】

例 6

アルミノケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

13.64 g の脱イオン水、0.40 g の 50% NaOH 溶液、12.50 g の 13.36% N, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液、10.0 g のコロイドシリカ (LUDOX (登録商標) AS - 30) 及び 0.02 g の水和アルミナ (Reheis F - 2000) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで攪拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 9 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

【0062】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なアルミノケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0063】

例 7

アルミノケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

11.85 g の脱イオン水、0.16 g の 50% NaOH 溶液、8.99 g の 14.24% N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液、8.0 g のコロイドシリカ (LUDOX (登録商標) AS - 30) 及び 0.05 g の水和アルミナ (Reheis F - 2000) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで攪拌した。そ

10

20

30

40

50

の後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 9 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

【0064】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なアルミノケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0065】

当該合成されたままの生成物は、ICP 元素分析で決定して、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比 99.31 を有した。

10

【0066】

例 8

アルミノケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

20.08 g の脱イオン水、1.29 g の 45% KOH 溶液、18.13 g の 14.24% N, N, N', N' - テトラメチル - N, N' - ジイソブチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液及び 5.00 g の CBV760 Y - ゼオライト粉末 (Zeolyst International; SiO_2 / Al_2O_3 モル比 = 60) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで撹拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、160 で 6 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

20

【0067】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なアルミノケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0068】

当該合成されたままの生成物は、ICP 元素分析で決定して、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比 47.72 を有した。

【0069】

例 9

ホウケイ酸塩 SSZ - 109 の合成

19.09 g の脱イオン水、0.67 g の 50% NaOH 溶液、20.84 g の 13.36% N, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液、5.0 g のヒュームドシリカ (CAB-O-SIL (登録商標) M-5) 及び 0.10 g のホウ酸を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで撹拌した。その後、ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (43 rpm) させながら 160 で 8 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 で乾燥された。

40

【0070】

粉末 XRD は、当該生成物が純粋なホウケイ酸塩 SSZ - 109 モレキュラーシーブであることを示した。

【0071】

例 10

オール - シリカ SSZ - 109 の合成

8.23 g の脱イオン水、18.76 g の 13.36% N, N, N', N' - テトラメチル - N - イソブチル - N' - ネオペンチルヘキサン - 1, 6 - ジアンモニウム水酸化物溶液及び 10.0 g のコロイドシリカ (LUDOX (登録商標) AS-30) を、テフロン (登録商標) ライナー中で一緒に混合した。得られたゲルを、均一になるまで撹拌し

50

た。その後、ライナーは蓋をして、そして、P a r r スチールオートクレーブ反応器の中に置いた。その後、オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、タンピング (4 3 r p m) させながら 1 6 0 で 1 6 日間、加熱された。固体生成物が、遠心分離により回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、9 5 で乾燥された。

【 0 0 7 2 】

粉末 X R D は、当該生成物が純粋なシリカ S S Z - 1 0 9 モレキュラーシーブであることを示した。

【 0 0 7 3 】

例 1 1

S S Z - 1 0 9 の焼成

例 1 の合成されたままのモレキュラーシーブは、1 / 分の割合で 5 9 5 に加熱されて 5 9 5 で 5 時間保持された気流下、マッフル炉の内部で焼成され、冷却され、そして、その後、粉末 X R D によって分析された。

【 0 0 7 4 】

焼成された生成物の粉末 X R D は、図 3 に示すパターンを与え、そして、当該材料が、有機構造指向剤を除去するための焼成後に安定であることを示した。

【 0 0 7 5 】

例 1 2

マイクロ細孔容積分析

例 1 1 の焼成されたモレキュラーシーブ材料は、1 0 m L (モレキュラーシーブのグラム当たり) の 1 N 硝酸アンモニウム溶液で、9 0 で 2 時間、処理された。混合物は冷却され、溶媒はデカントオフされ、そして、同じプロセスが繰り返された。

【 0 0 7 6 】

乾燥後、生成物 (N H ₄ - S S Z - 1 0 9) は、B . E . T . 方法を介してそして吸着質として N ₂ を使用するマイクロ細孔容積分析に供された。モレキュラーシーブは、0 . 0 9 c m ³ / g のマイクロ細孔容積を有した。

10

20

【 図 1 】

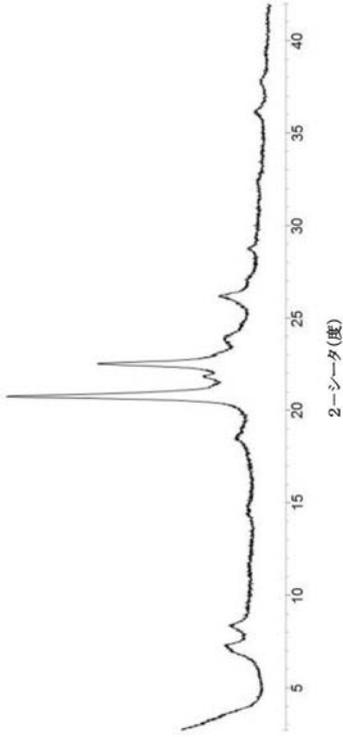


図1

【 図 2 】

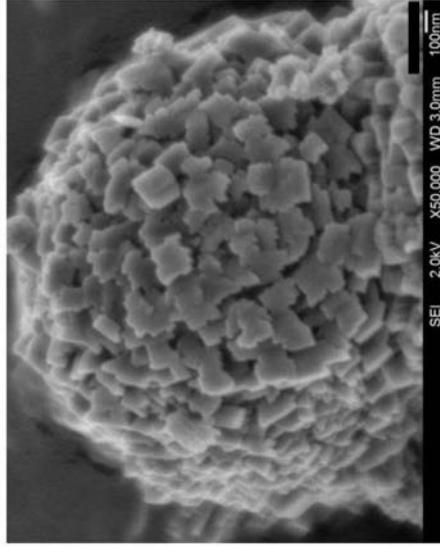


図2

【 図 3 】

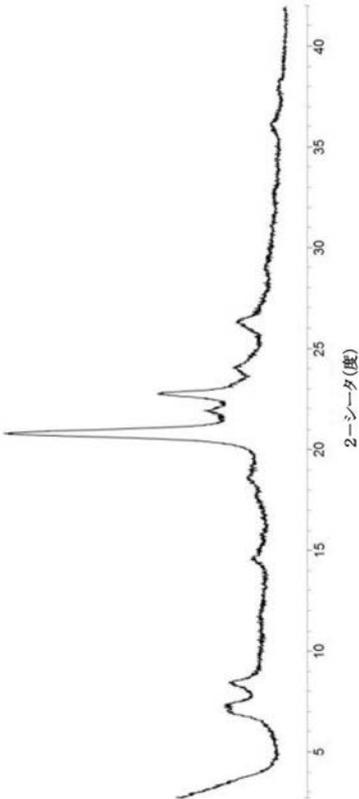


図3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/1B2018/052550 |
|---|

| | | |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| INV. C01B37/02 C01B39/12 C01B39/48 ADD. | | |
| 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) C01B | | |
| 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0 142 317 A2 (MOBIL OIL CORP [US]) 22 May 1985 (1985-05-22) claims 1, 6 ----- | 1-15 |
| A | WO 2009/038740 A2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; LAI WENYIH F [US]; ROTH WIESLAW J [US];) 26 March 2009 (2009-03-26) claims 1-18 page 11, Table 1 ----- | 1-15 |
| A | WO 2017/044365 A1 (CHEVRON USA INC [US]) 16 March 2017 (2017-03-16) claim 6 ----- | 1-4,15 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent 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 *8* document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 6 June 2018 | | Date of mailing of the international search report 19/06/2018 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Rigondaud, Bernard |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2018/052550

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0142317 | A2 | 22-05-1985 | |
| | | AU 3540184 A | 23-05-1985 |
| | | BR 8405832 A | 17-09-1985 |
| | | DK 542784 A | 17-05-1985 |
| | | EP 0142317 A2 | 22-05-1985 |
| | | JP S60127227 A | 06-07-1985 |
| | | ZA 8408674 B | 25-06-1986 |
| ----- | | | |
| WO 2009038740 | A2 | 26-03-2009 | |
| | | CA 2699155 A1 | 26-03-2009 |
| | | CN 101801848 A | 11-08-2010 |
| | | EP 2200939 A2 | 30-06-2010 |
| | | JP 5677844 B2 | 25-02-2015 |
| | | JP 2010538964 A | 16-12-2010 |
| | | KR 20100074198 A | 01-07-2010 |
| | | US 2009076317 A1 | 19-03-2009 |
| | | WO 2009038740 A2 | 26-03-2009 |
| ----- | | | |
| WO 2017044365 | A1 | 16-03-2017 | |
| | | CN 107848820 A | 27-03-2018 |
| | | US 2017073240 A1 | 16-03-2017 |
| | | WO 2017044365 A1 | 16-03-2017 |
| ----- | | | |

 フロントページの続き

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

Fターム(参考) 4G073 BA02 BA04 BA05 BA36 BA56 BA57 BA58 BA63 BA69 BA75
 BB03 BB06 BB07 BB24 BB48 BD07 BD10 CZ05 CZ41 FC04
 FC13 FC17 FC19 FC30 FD24 GA01 GA03 GA14 UA03 UA04
 UA06 UB40
 4G169 AA02 BA01A BA01B BA02A BA02B BA07A BA07B BC17A BC66A BD03A
 BE01C BE17C CB41 CB46 CB62 CC05 CC06 CC11 CC13 EC06Y
 FC02 FC03 FC07 FC08 ZA32A ZA32B ZB01 ZB03 ZB08 ZB09
 ZC02 ZC04