

(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2008-516900

(P2008-516900A)

(43) 公表日 平成20年5月22日(2008.5.22)

| (51) Int.Cl.                    | F I                 | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|---------------------|-------------|
| <b>C O 7 D 301/12</b> (2006.01) | C O 7 D 301/12      | 4 C O 4 8   |
| <b>C O 7 D 303/04</b> (2006.01) | C O 7 D 303/04      | 4 H O 3 9   |
| <b>C O 7 B 61/00</b> (2006.01)  | C O 7 B 61/00 3 0 0 |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

|               |                              |          |   |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2007-536014 (P2007-536014) | (71) 出願人 | 504378582<br>ウーデ・ゲーエムベーハー                   |
| (86) (22) 出願日 | 平成17年9月16日 (2005.9.16)       |          |   |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成19年5月22日 (2007.5.22)       |          | ドイツ国44141 ドルトムント, フリ<br>ードリッヒ-ウーデーシュトラッセ 15 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2005/009965            | (74) 代理人 | 100089705                                   |
| (87) 国際公開番号   | W02006/042598                |          | 弁理士 社本 一夫                                   |
| (87) 国際公開日    | 平成18年4月27日 (2006.4.27)       | (74) 代理人 | 100140109                                   |
| (31) 優先権主張番号  | 102004050506.3               |          | 弁理士 小野 新次郎                                  |
| (32) 優先日      | 平成16年10月15日 (2004.10.15)     | (74) 代理人 | 100075270                                   |
| (33) 優先権主張国   | ドイツ (DE)                     |          | 弁理士 小林 泰                                    |
|               |                              | (74) 代理人 | 100080137                                   |
|               |                              |          | 弁理士 千葉 昭男                                   |
|               |                              | (74) 代理人 | 100096013                                   |
|               |                              |          | 弁理士 富田 博行                                   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンオキシドおよび過酸化物の生成方法、反応器ならびにその使用

## (57) 【要約】

本発明は、ウォールリアクターでの過酸化物化合物の反応または過酸化物化合物を生成するための反応のための方法であって、ウォールリアクターの反応チャンバーが、特定材料のコーティングを備えている方法に関する。本発明の方法は、より高い空時収率と向上した選択率の両方を得るために用いられる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

過酸化物化合物を用いてオレフィンの不均一系触媒気相エポキシ化によりオレフィンオキシドを調製するための方法であって、処置：

- i) 100 を超える温度で気相エポキシ化を実施し、
- ii) 少なくとも1つの寸法が10 mm未満である少なくとも1つの反応空間を有する反応器を用い、
- iii) ここにおいて、該反応空間の表面は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有し、そして
- iv) ここにおいて、該反応空間は触媒を含有する、を含む、前記方法。

10

## 【請求項 2】

反応空間が触媒でコーティングまたは部分的にコーティングされている反応器を用いる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

2 ~ 6 個の炭素原子を有するオレフィン、好ましくはプロペンをオレフィンとして用い、 $H_2O_2$  を過酸化物化合物として用いる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

反応器が、互いに平行に延びている複数の反応空間を有し、該反応空間それぞれにおいて、少なくとも1つの寸法、好ましくは1つの寸法のみが、1 mm未満、詳細には0.5 mm未満である、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

気相エポキシ化を、垂直または水平に平行に配置されている複数の空間を有するマイクロリアクターであって、該空間がそれぞれ少なくとも1つの入口と1つの出口を有する前記マイクロリアクターで実施する、請求項 4 に記載の方法であって、該空間が、積み重ねられたプレートまたは層により形成されており、該空間の一部が反応空間を表し、該空間の他の部分が熱輸送空間を表し、反応空間への入口が、少なくとも2個のディストリビューターユニットに接続しており、反応空間からの出口が、少なくとも1個のコレクターユニットに接続しており、反応空間と熱輸送空間の間の熱輸送が、共有のプレートにより形成されている少なくとも1つの共有の壁を介して起こる、前記方法。

30

## 【請求項 6】

マイクロリアクターが、すべての空間にスパーサー要素を有し、反応空間の内壁の少なくとも一部に施用された触媒を含有し、反応空間における自由流れの横断面の面積の4倍と円周との比として定義される水力直径が4000  $\mu m$  未満であり、隣接するスパーサー要素間の垂直方向の最小距離と触媒でのコーティング後の反応空間のスリット高さとの比が800未満10以上である、請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

周期表の第4 ~ 6 遷移族の元素および/またはヒ素もしくはセレンの化合物、ならびに/あるいはモレキュラーシーブを触媒として用いる、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 8】

チタン含有ゼオライト、詳細には2 ~ 4 %の $TiO_2$  含量を有するチタンシリカライト-1 (TS-1) を触媒として用いる、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

金属 - 有機化合物、詳細には、鉄 - またはチタン - 有機化合物を触媒として用いる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

バナジウムの酸化物化合物か、あるいは、酸化物、酸、モリブデート、タングステート、モリブデン - またはタングステン - 含有ホモポリ酸またはヘテロポリ酸、およびこれらのクラスの $H_2O_2$  付加物からなる群より選択されるモリブデンまたはタングステン化合物

50

を、触媒として用いる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 1】

活性成分が多孔質担体に施用されている触媒を用いる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

触媒が、エポキシ化反応に関して不活性なバインダーと一緒に反応空間の表面上に存在している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

不活性バインダーが実質的に酸化アルミニウム、酸化ケイ素またはシリケートからなる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

気相エポキシ化を、140～700、好ましくは140～250で実施する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

オレフィンと過酸化化合物を含むガス混合物を0.05～4MPaの圧力で接触させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

オレフィンと過酸化化合物を含むガス混合物を、1:1を超える、好ましくは1.1:1～30:1の範囲のモル比で用いる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

気相における不均一系触媒反応により過酸化化合物を調製するための方法であって、  
処置：

v) 100 を超える温度で過酸化化合物の前駆体と酸素および/または酸素含有化合物を反応させて過酸化化合物を形成することにより反応を実施し、

v i) 少なくとも1つの寸法が10mm未満である少なくとも1つの反応空間を有する反応器を用い、

v i i) ここにおいて、該反応空間の表面は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有し、そして

v i i i) ここにおいて、該反応空間は触媒を含有していてもよい、  
を含む、前記方法。

【請求項 1 8】

過酸化化合物との反応またはこれを形成するための反応のための反応器であって、

a) 少なくとも1つの寸法が10mm未満である少なくとも1つの反応空間、

b) 反応空間の表面の一部またはすべてが、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有し、そして

c) 反応空間が触媒を含有する、  
ことを含む、前記反応器。

【請求項 1 9】

反応空間の表面が触媒でコーティングまたは部分的にコーティングされている、請求項 1 8 に記載の反応器。

【請求項 2 0】

反応空間の少なくとも1つの寸法が1mm未満、とりわけ好ましくは0.5mm未満である、請求項 1 8 に記載の反応器。

【請求項 2 1】

過酸化化合物を用いる気相酸化のための請求項 1 8～20のいずれかに記載の反応器の使用。

【請求項 2 2】

過酸化化合物の合成のための請求項 1 8～20のいずれかに記載の反応器の使用。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、ウォールリアクター(wall reactor)での不均一系触媒気相酸化により、オレフィンオキシド、詳細にはプロペンオキシド、および過酸化物を調製するための方法、ならびに気相酸化におけるとりわけ適切な反応器の使用に関する。

## 【0002】

液相または気相で酸素を用いるプロペンなどのオレフィンのエポキシ化は公知である。

DE 19748481 A 1には、静的マイクロミキサーおよび特定の微細構造を有するマイクロリアクター、ならびに、空気または酸素を用いて不飽和化合物を接触酸化することにより気相でオキシランを調製するためのそれらの使用について記載されている。

10

## 【0003】

液相または気相中で過酸化水素を用いるプロペンなどのオレフィンのエポキシ化は、比較的新しい変法である。

このように、US - A - 5874596およびDE - A - 19731627には、チタンシリカライト触媒を用いる液相でのオレフィンのエポキシ化について記載されている。この方法の欠点は、高沸点副生物により触媒が急速に失活する点である。

## 【0004】

液相での有機化合物の酸化におけるウォールリアクター、より正確にはマイクロリアクターの使用は、EP - A - 903174により公知である。ここでは、過酸化物との発熱性酸化反応により生じた熱をより迅速に除去することができる冷却されたマイクロリアクターが用いられている。液状過酸化物化合物の分解は、中温で反応を実施することにより、少なくともしておくことができる。

20

## 【0005】

US - A - 4374260には、200 ~ 300 で銀含有触媒を用いる気相でのエチレンのエポキシ化について開示されている。用いられるエポキシ化剤は空気または分子酸素である。

## 【0006】

気相での反応体の他のエポキシ化反応はUS - A - 5618954により公知であり、ここでは、3, 4 - エポキシ - 1 - プテンを、100 ~ 400 の温度の固定床反応器中、水存在下で、酸素含有気体を用いて銀含有触媒上で反応させる。

30

## 【0007】

すでに、気相で過酸化水素を用いて低級オレフィンをエポキシ化する試みも、過酸化水素を熱的または触媒的に活性化して行われている(Azerb. Khim. Zh. (1981), 57 - 60のG. M. MamedjarovおよびT. M. NagievならびにNeftekhimiya 31 (1991), 670 - 675のT. M. Nagiev et al. 参照)。欠点は反応温度が高いことであり、これは経済的プロセスの妨げになる。

## 【0008】

他の方法では、Si含有触媒および425 ~ 500 の反応温度が用いられている(Azerb. Khim. Zh. (1984), 47 - 51のH. M. Gusenov et al. 参照)。ここでは、チューブリアクターが用いられ、プロペン転化率は15 ~ 65%である。

40

## 【0009】

他の方法では、Fe含有触媒が用いられている(Neftekhimiya 31 (1991), 670 - 675のT. M. Nagiev et al. 参照)。反応収率は約30%であり、触媒の運転寿命は非常に短い。より長い運転寿命および反応温度のさらなる低下は、担体としての酸化アルミニウムに結合しているFe<sup>III</sup>OH - プロトポルフィリン触媒を用いて達成することができる。この触媒を用いると、160 の温度およびC<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.2 : 0.8のモル供給比において、約50%のプロペンオキシド収率が得られる。

50

## 【0010】

気相でC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-オレフィンを実行するための改良された方法は、DE-A-10002514に記載されている。該反応は、選択された触媒の存在下で気体状過酸化水素を用いて実施する。固定床および流動床反応器が適切な反応器として記載されている。この文書によると、該反応は250 未満、好ましくは60~150 の温度で実施し、オレフィンを等モル量、好ましくは過剰に用いる。

## 【0011】

ウォールリアクター、より正確にはマイクロリアクターでH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いてプロペンの気相エポキシ化を実施することは公知である。例えば、KruppaおよびSchuethは、とりわけマイクロリアクターでのエポキシ化反応を検討している(IMRET 7, 2003)。

10

## 【0012】

Chemie Ingenieur Technik 2004, 76(5), 620-5でG. Markowz et al. は、マイクロリアクターにおいてチタンシリカライト触媒上で気体状過酸化水素を用いるプロペンからプロペンオキドへの気相エポキシ化について記載している。反応器の設計および技術的な反応条件に関する詳細は開示されていない。

## 【0013】

この従来技術から進んで、本発明の目的は、過酸化化合物を用いてオレフィンを触媒的に気相エポキシ化するための改善された方法であって、高い空時収率と、熱的に不安定な重要な材料から生成物への高い選択率との組み合わせを、工業的使用を視野に入れて達成する方法を提供することである。本発明の他の目的は、過酸化化合物を調製するための改善された方法である。

20

## 【0014】

意外にも、触媒の内容物を有し、反応空間の少なくとも1つの寸法が1cm未満に保たれており、内壁が特定材料でコーティングされているウォールリアクターを用いると、過酸化化合物酸化体の生成物選択性は、従来の固定床反応器とは対照的に、反応温度が上昇すると向上し、結果として、用いられた過酸化化合物酸化体のより高い選択性が確認されることが見いだされた。さらに、意外にも、過酸化化合物酸化体は、特別な反応器においても向上した安定性を有し、これにより、これらの反応器も過酸化化合物の合成に適していることが見いだされた。

30

## 【0015】

本発明の他の目的は、過酸化化合物との気相反応およびこれを形成するための気相反応にとりわけ適した反応器を提供することである。

本発明は、水および適切な場合は不活性ガスの存在下で過酸化化合物を用いてオレフィンの不均一系触媒気相エポキシ化によりオレフィンオキドを調製するための方法であって、処置:

- i) 100 を超える温度で気相エポキシ化を実施し、
  - ii) 少なくとも1つの寸法が10mm未満である少なくとも1つの反応空間を有する反応器を用い、
  - iii) ここにおいて、該反応空間の表面は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有し、そして
  - iv) ここにおいて、該反応空間は触媒を含有し、好ましくは触媒でコーティングまたは部分的にコーティングされている、
- を含む、前記方法を提供する。

40

## 【0016】

本発明の方法を実施するために、それ自体が公知のすべてのウォールリアクターまたはマイクロリアクターを用いることが可能である。本説明の意図に関し、ウォールリアクターは、反応空間または複数の反応空間の少なくとも1つの寸法が10mm未満、好ましく

50

は 1 mm 未満、とりわけ好ましくは 0.5 mm 未満である反応器である。

【0017】

反応空間 / 複数の反応空間の触媒内容物は、反応空間とは異なる触媒内容物を有することができるコレクターまたはディストリビューター空間まで延長していることもできる。

反応器は、1つの反応空間または好ましくは複数の反応空間、より好ましくは互いに平行に延びている複数の反応空間を有することができる。

【0018】

反応空間は、少なくとも1つの寸法が 10 mm 未満であるという条件で、任意の寸法を有することができる。

反応空間は、円形、楕円形、三角形または多角形、詳細には長方形または正方形の横断面を有することができる。横断面の寸法または1つの寸法、すなわち、少なくとも1つの横方向の寸法または直径もしくは1つの直径は、10 mm 未満であることが好ましい。

【0019】

とりわけ好ましい態様において、横断面は長方形または円形であり、横断面の1つの寸法のみ、すなわち横方向の寸法または直径が、10 mm 未満である。

反応器は、反応条件下で安定であり、十分な熱の除去が可能であり、反応空間の表面が上記特定材料で完全または部分的にコーティングされている限り、あらゆる構成材料で作成されていることができる。

【0020】

したがって、反応器は、反応空間または複数の反応空間が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび / またはエナメルでコーティングされているという条件で、金属材料で作成されていることができる。

【0021】

反応空間の表面層における上記酸化物および / またはガラスの合計の典型的な割合は、反応空間の表面層を形成している材料に基づき 20 ~ 100 重量%である。

とりわけ好ましい態様において、反応器または少なくとも反応空間を包囲する部分は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を含む。公知のように、この材料は過酸化物化合物の存在下で酸化して酸化アルミニウムを形成する。

【0022】

本発明に従って用いられる反応器の他の特徴は、反応空間の全体または一部が触媒を含有する点である。反応空間の表面が触媒で部分的または完全にコーティングされていることが好ましい。

【0023】

触媒は基材の特定表面に施用することができ、または反応空間に、微細な担持もしくは非担持触媒を完全または部分的に充填する。触媒で充填またはコーティングされている体積は、多孔質であり、反応器での反応条件下で反応体を浸透させることができ、その結果、これら反応体も特定材料と接触することができる。

【0024】

意外にも、上記特定材料を反応条件下で用いると、所望の反応の選択性が温度に伴い向上し、その結果、用いられる過酸化物または生じる過酸化物の生成物収率が向上することが見いだされた。

【0025】

したがって、本発明は、不均一系触媒気相反応により過酸化物化合物を調製するための方法であって、処置：

v) 100 を超える温度で過酸化物化合物の前駆体と酸素および / または酸素含有化合物を反応させて過酸化物化合物を形成することにより反応を実施し、

v i) 少なくとも1つの寸法が 10 mm 未満である少なくとも1つの反応空間を有する反応器を用い、

v i i) ここにおいて、該反応空間の表面は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび / またはエナメルを含む層を有し、

10

20

30

40

50

そして

v i i i ) ここにおいて、該反応空間は触媒を含有していてもよく、好ましくは触媒でコーティングまたは部分的にコーティングされている、  
を含む、前記方法も提供する。

【0026】

過酸化化合物の前駆体は一般に酸素である。したがって、本発明は、特有の反応器において水素と酸素から過酸化水素を調製することを包含する。有機分子を過酸化水素と反応させて、有機過酸化化合物、例えば過酢酸を形成することも可能である。

【0027】

本発明はまた、過酸化化合物との反応またはこれを形成するための反応のための反応器であって、

- a) 少なくとも1つの寸法が10mm未満である少なくとも1つの反応空間、
  - b) 反応空間の表面が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有し、そして
  - c) 反応空間が触媒を含有し、反応空間の表面が触媒でコーティングまたは部分的にコーティングされていることが好ましい、
- ことを含む反応器を提供する。

【0028】

本発明はさらに、過酸化化合物を用いる気相酸化または過酸化化合物の合成、詳細には不均一系触媒気相反応において、特別にコーティングされた反応器を使用することも規定する。

【0029】

本発明の方法のとりわけ好ましい態様では、気相エポキシ化を、垂直または水平に平行に配置されている複数の空間を有するマイクロリアクターであって、該空間がそれぞれ少なくとも1つの入口と1つの出口を有する前記マイクロリアクターで実施する。ここにおいて、該空間は、積み重ねられたプレートまたは層により形成されており、該空間の一部は、少なくとも1つの寸法が10mm未満である反応空間を表し、該空間の他の部分は熱輸送空間を表し、反応空間への入口は、少なくとも2個のディストリビューターユニットに接続しており、反応空間からの出口は、少なくとも1個のコレクターユニットに接続しており、反応空間と熱輸送空間の間の熱輸送は、共有のプレートにより形成されている少なくとも1つの共有の壁を介して起こる。

【0030】

このタイプのとりわけ好ましいマイクロリアクターは、すべての空間にスペーサー要素を有し、反応空間の内壁の少なくとも一部に施用された触媒材料を含有し、反応空間における自由流れの横断面の面積の4倍と円周との比として定義される水力直径が4000 $\mu$ m未満、好ましくは1500 $\mu$ m未満、とりわけ好ましくは500 $\mu$ m未満であり、隣接するスペーサー要素間の垂直方向の最小距離と触媒でのコーティング後の反応空間のスリット高さとの比が800未満10以上、好ましくは450未満、とりわけ好ましくは100未満である。

【0031】

オレフィンとしては、1個以上の二重結合を有するすべての化合物を用いることが可能である。直鎖または分岐状および環状オレフィンを用いることもできる。オレフィンは、混合物として用いることもできる。

【0032】

オレフィン出発材料は、少なくとも2個の炭素原子を有する。気相エポキシ化の条件下で十分に熱的に安定であるという条件で、任意の炭素原子数を有するオレフィンを用いることが可能である。

【0033】

2~6個の炭素原子を有するオレフィンを用いることが好ましい。例は、エテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、ならびにペンテンおよびヘキセン、例えば

10

20

30

40

50

シクロヘキセンおよびシクロペンテン、またはこれらのオレフィンの2種以上の混合物であるが、より高級なオレフィンも好ましい。本方法は、プロペンからプロペンオキシドを調製するのにとりわけ有用である。

【0034】

過酸化化合物としては、 $H_2O_2$ 、ヒドロペルオキシド、または、気相反応の条件下で十分に熱的に安定であるという条件で、任意の炭化水素基を有する有機過酸化物を用いることが可能である。

【0035】

過酸化水素としては、 $H_2O_2$ を含むすべての気化する組成物を用いることが可能である。30～90重量%の過酸化水素を含有する水溶液であって、気化させてウォールリアクターに供給する水溶液を用いると有利である。気体状過酸化水素は、この目的に適した装置での気化により得られる。水性過酸化水素の気化に由来する水との後続反応を低減するために、高濃度の $H_2O_2$ 溶液を気化器に供給することが好ましい。これによりエネルギー消費も低減する。

10

【0036】

触媒としては、過酸化水素を用いるオレフィンの気相酸化のためのあらゆる触媒を用いることが可能である。

適切で好ましい触媒のクラスの一つは、モレキュラーシーブ、詳細には合成ゼオライトである。モレキュラーシーブからなる群からのとりわけ好ましい触媒は、化学式 $(SiO_2)_{1-x}(TiO_2)_x$ のチタン含有モレキュラーシーブ、例えば、MFI結晶構造を有するチタンシリカライト-1(TS1)、MEL結晶構造を有するチタンシリカライト-2(TS-2)、BEA結晶構造を有するチタン-ゼオライト、およびゼオライトZSM48の結晶構造を有するチタンシリカライト-48に基づく。TS-1の $TiO_2$ 含量は、2～4%であることが好ましい。チタンシリカライトは市販されている。純粋なチタンシリカライトの代わりに、チタンシリカライトに加えて非晶質または結晶質の酸化物、例えば、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ および/または $ZrO_2$ を含む化合物生成物を用いることも可能である。

20

【0037】

ここにおいて、チタンシリカライトの微結晶は、他の酸化物の微結晶の間に均質に分配して顆粒を形成させるか、他の酸化物のコア上の外殻として位置させることができる。

30

他のクラスは、金属-有機触媒、例えば、適切な担体上の鉄-有機(プロトポルフィリン)またはチタン-有機化合物である。

【0038】

好ましい触媒の他のクラスは、触媒的に活性な元素として周期表の第4～6遷移族の1種以上の元素ならびに/またはヒ素化合物および/もしくはセレン化合物を含有する無機化合物、詳細には酸化物化合物であることが好ましい。

【0039】

チタン、バナジウム、クロム、モリブデンおよびタングステンの化合物がとりわけ好ましい。

これらの化合物の触媒作用は、他の機構を除外するものではないが、触媒の多孔質構造による、および/または触媒がペルオキシ化合物を可逆的に形成する能力による、過酸化物出発材料の活性化であると考えられる。

40

【0040】

とりわけ適切な触媒は、酸化バナジウム、バナデートおよびそれらの $H_2O_2$ 付加物である。

エポキシ化触媒の他のとりわけ適切なクラスは、モリブデンまたはタングステンを含む。例は、 $MoO_3$ および $WO_3$ 、モリブデン酸およびタングステン酸、塩基性度がエポキシドの加水分解を引き起こさない範囲でのアルカリ金属およびアルカリ土類金属のモリブデートおよびタングステート、ホモポリモリブデート、ホモポリタングステート、ヘテロポリモリブデートおよびヘテロポリタングステート(=ホモポリ酸およびヘテロポリ酸)、

50



ならびに上記クラスの物質の $H_2O_2$ 付加物、例えば、ペルオキシモリブデン酸、ペルオキシタングステン酸、ペルオキシモリブデートおよびペルオキシタングステートであり、これらは、エポキシ化中に他のMoおよびW化合物からその場で(in situ)形成することもできる。

【0041】

過酸化水素を調製するための触媒は、例えば、適切な担体、例えば炭素または $SiO_2$ 上の金、パラジウムまたは他の貴金属である。一般に、有機過酸化物化合物の調製に触媒は必要ない。

【0042】

とりわけ適したコーティングを調製するために、触媒を、エポキシ化反応に関して不活性なバインダーと一緒に、反応空間の壁の一部または全体に施用した。特に難しいのは、気体状過酸化物化合物に対し非常に不活性であるバインダーの性質に関する点である。

10

【0043】

液体の用途のための不活性バインダーには多くの例がある。しかしながら、ほとんどの物質は、気体状過酸化物化合物に対し、触媒分解特性において著しい相違を示す。酸化アルミニウム、二酸化ケイ素またはシリケートを含むコーティングの使用は、とりわけ好ましいことが見いだされている。これらの好ましい触媒コーティングは、不活性バインダーを活性成分、好ましくは粉末活性成分と混合し、付形し、熱処理することにより、調製することができる。

【0044】

他の態様では、活性成分が多孔質担体に施用されている触媒を用いる。この方法で、とりわけ高い反応収率につながるとりわけ大きな内容積をもたらすことが可能である。

20

本発明の方法のための出発材料は、ウォールリアクターに供給される。供給流は、他の成分、例えば、水蒸気および/または他の不活性ガスを含有することができる。

【0045】

本方法は、典型的には継続的に実施される。

ウォールリアクター、すなわち触媒上での反応中に液相が形成しないことが重要である。これにより、触媒の運転寿命は長くなり、再生の必要性は低下する。

【0046】

これに加えて、低沸点有機溶媒、アンモニアまたは分子酸素のような他のガスを、供給ガス混合物に加えることもできる。

30

エポキシ化するオレフィン、原理上、過酸化物成分、好ましくは過酸化水素に対し、任意の比率で用いることができる。

【0047】

一般に、オレフィンと過酸化物成分、好ましくは $H_2O_2$ とのモル比が大きくなるほど、エポキシドの収率は高くなる。オレフィンが過剰に、好ましくは1:1:1~30:1の範囲で存在している、オレフィンと過酸化物化合物とのモル比が好ましい。

【0048】

気相反応は、100 を超える温度、好ましくは140 を超える温度で実施する。好ましい反応温度は、140~700、詳細には140~250 である。

40

気相反応は、0.05~4 MPa、好ましくは0.1~0.6 MPaの圧力で実施すると有利である。

【0049】

反応混合物は、当業者に公知の方法で後処理することができる。

本発明の方法は、実施するのが簡単であり、高い空時収率と重要な酸化体の高い選択率との組み合わせをもたらす。

【0050】

とりわけ好ましいマイクロリアクターでは、爆発に対する保護のための特別な予防措置を施行することができる。

以下の実施例は、本発明を制限することなく例示するものである。

50

## 【0051】

実験はすべて、気化器と、水力直径が1mm未満でアルミニウムを含むマイクロリアクターを含む装置で実施した。市販の安定化した50重量%の過酸化水素溶液と、さまざまな触媒を用いた。ガス流（プロペン、窒素）および過酸化水素溶液の測定および計量は、Bronkhorstからの質量流量センサーを用いて実施した。

## 【0052】

50重量%の過酸化水素溶液と、気化器の温度に予熱してあるプロペンと窒素のガス混合物とを、計量してガラス製気化器（100）に供給した。気化器から出てきたガス混合物は、18mL/minの $H_2O_2$ 、53mL/minのプロペン、247mL/minの $N_2$ および分量の水を含んでおり、これをマイクロリアクターにおいて100～180のさまざまな温度で反応させた。この目的のために、反応器を0.3gのチタンシリカライト-1触媒でコーティングした。

10

## 【0053】

予想に反して、マイクロリアクターにおいて、重要な酸化体のプロピレンオキシド選択率が温度の上昇に伴い向上したことが測定された。結果を以下の表に示す。反応温度を100から140に上昇させると、選択率は100%向上した。

## 【0054】

## 【表1】

|               |     |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 反応温度 (°C)     | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 |
| 酸化体のPO選択率 (%) | 15  | 27  | 32  | 33  | 37  |

20

## 【0055】

Krupper、AmalおよびSchuethは、ガラスで作成されている固定床反応器において、チタンシリカライト-1上で $H_2O_2$ を用いるプロペンの不均一系触媒気相エポキシ化に対する温度の影響を試験している（Europacat IV, 2003）。結果を以下に示す。実際に予想されたように、反応した $H_2O_2$ のPO選択率は温度の上昇に伴い継続的に低下した。反応温度を100から140に上昇させると、選択率は15%低下した。

30

## 【0056】

## 【表2】

|               |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| 反応温度 (°C)     | 100 | 120 | 140 | 150 |
| 酸化体のPO選択率 (%) | 14  | 13  | 12  | 12  |

## 【0057】

したがって、マイクロリアクターでのエポキシ化において、公知の現況技術と比較して、温度を上昇させることにより、酸化体の向上したプロピレンオキシド選択率と、同様に向上した空時収率の両方を達成することができる。該効果は、1cmの水力直径を有する従来の固定床反応器では達成することができない。したがって、該効果を達成するのに決定的な水力直径は1cm未満である。

40

## 【手続補正書】

【提出日】平成18年9月12日(2006.9.12)

## 【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】**

過酸化化合物を用いてオレフィンの不均一系触媒気相エポキシ化によりオレフィンオキシドを調製するための方法であって、処置：

- i) 100 を超える温度で気相エポキシ化を実施し、
- ii) 少なくとも1つの寸法が10 mm未満である少なくとも1つの反応空間を有する反応器を用い、
- iii) ここにおいて、該反応空間の表面は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有し、そして
- iv) ここにおいて、該反応空間は触媒を含有する、を含む、前記方法。

**【請求項 2】**

反応空間が触媒でコーティングまたは部分的にコーティングされている反応器を用いる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

2 ~ 6 個の炭素原子を有するオレフィン、好ましくはプロペンをオレフィンとして用い、 $H_2O_2$  を過酸化化合物として用いる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

反応器が、互いに平行に延びている複数の反応空間を有し、該反応空間それぞれにおいて、少なくとも1つの寸法、好ましくは1つの寸法のみが、1 mm未満、詳細には0.5 mm未満である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

気相エポキシ化を、垂直または水平に平行に配置されている複数の空間を有するマイクロリアクターであって、該空間がそれぞれ少なくとも1つの入口と1つの出口を有する前記マイクロリアクターで実施する、請求項 4 に記載の方法であって、該空間が、積み重ねられたプレートまたは層により形成されており、該空間の一部が反応空間を表し、該空間の他の部分が熱輸送空間を表し、反応空間への入口が、少なくとも2個のディストリビューターユニットに接続しており、反応空間からの出口が、少なくとも1個のコレクターユニットに接続しており、反応空間と熱輸送空間の間の熱輸送が、共有のプレートにより形成されている少なくとも1つの共有の壁を介して起こる、前記方法。

**【請求項 6】**

マイクロリアクターが、すべての空間にスパーサー要素を有し、反応空間の内壁の少なくとも一部に施用された触媒を含有し、反応空間における自由流れの横断面の面積の4倍と円周との比として定義される水力直径が4000  $\mu m$  未満であり、隣接するスパーサー要素間の垂直方向の最小距離と触媒でのコーティング後の反応空間のスリット高さとの比が800未満10以上である、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

周期表の第4 ~ 6 遷移族の元素および/またはヒ素もしくはセレンの化合物、ならびに/あるいはモレキュラーシーブを触媒として用いる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

チタン含有ゼオライト、詳細には2 ~ 4 %の $TiO_2$  含量を有するチタンシリカライト-1 (TS-1) を触媒として用いる、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

金属 - 有機化合物、詳細には、鉄 - またはチタン - 有機化合物を触媒として用いる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

バナジウムの酸化化合物か、あるいは、酸化物、酸、モリブデート、タングステート、モリブデン - またはタングステン - 含有ホモポリ酸またはヘテロポリ酸、およびこれらのクラスの $H_2O_2$  付加物からなる群より選択されるモリブデンまたはタングステン化合物

を、触媒として用いる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 1】

活性成分が多孔質担体に施用されている触媒を用いる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

触媒が、エポキシ化反応に関して不活性なバインダーと一緒に反応空間の表面上に存在している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

不活性バインダーが実質的に酸化アルミニウム、酸化ケイ素またはシリケートからなる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

気相エポキシ化を、140～700、好ましくは140～250で実施する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

オレフィンと過酸化物化合物を含むガス混合物を0.05～4MPaの圧力で接触させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

オレフィンと過酸化物化合物を含むガス混合物を、1:1を超える、好ましくは1.1:1～30:1の範囲のモル比で用いる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

気相における不均一系触媒反応により過酸化物化合物を調製するための方法であって、処置：

v) 100 を超える温度で過酸化物化合物の前駆体と酸素および/または酸素含有化合物を反応させて過酸化物化合物を形成することにより反応を実施し、

v i) 少なくとも1つの寸法が10mm未満である少なくとも1つの反応空間を有する反応器を用い、

v i i) ここにおいて、該反応空間の表面は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有し、そして

v i i i) ここにおいて、該反応空間は触媒を含有していてもよい、を含む、前記方法。

【請求項 1 8】

a) 少なくとも1つの寸法が10mm未満である少なくとも1つの反応空間、

b) 反応空間の表面の一部またはすべてが、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有すること、そして

c) 反応空間が触媒を含有すること、

の特徴を有する反応器の、過酸化物化合物を用いた気相酸化反応のための使用。

【請求項 1 9】

a) 少なくとも1つの寸法が10mm未満である少なくとも1つの反応空間、

b) 反応空間の表面の一部またはすべてが、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、二酸化ケイ素、酸化スズ、ガラスおよび/またはエナメルを含む層を有すること、そして

c) 反応空間が触媒を含有すること、

の特徴を有する反応器の、100 を超える温度で過酸化物化合物を合成するための使用。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2005/009965

|   |   |   |
|---|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>C07D301/12 B01J19/00 B01J19/24 C01B15/029   |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |   |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C07B C07D B01J 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 practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| X   | DE 198 41 993 A1 (MANNESMANN AG; P21 -<br>POWER FOR THE 21ST CENTURY GMBH)<br>9 March 2000 (2000-03-09)<br>abstract; claims 2,3<br>column 2, line 58 - line 64  | 18-20   |
| X   | GAVRIILIDIS ET AL: "1-Pentene epoxidation<br>in catalytic microfabricated reactors"<br>JOURNAL OF CATALYSIS,<br>vol. 223, 25 April 2004 (2004-04-25),<br>pages 241-249, XP004500266<br>the whole document | 1-4,7,8,<br>18-21   |
| X   | WO 02/18042 A (DEGUSSA AG)<br>7 March 2002 (2002-03-07)<br>the whole document   | 1-22  |
|   | -/--  |   |
| <input checked="" 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 :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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.<br>"Z" document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>20 January 2006</b>   |   | Date of mailing of the international search report<br><b>14/02/2006</b> |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Authorized officer<br><b>Eberhard, M</b>                                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No  
 PCT/EP2005/009965

| 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 1 415 706 A (CORNING INCORPORATED)<br>6 May 2004 (2004-05-06)<br>the whole document  | 18-20                       |
| X  | DE 101 11 747 A1 (PENTH, BERND)<br>19 September 2002 (2002-09-19)<br>the whole document   | 18-20                       |
| X  | US 2004/034111 A1 (TONKOVICH ANNA LEE ET AL)<br>19 February 2004 (2004-02-19)<br>paragraphs '0039!', '0049!' - '0054!',<br>'0056!' - '0062!', '0076!'   | 1-13,<br>18-21              |
| X  | ZAPF ET AL: "Nanoporose<br>Katalystaorschichten fuer Anwendungen im<br>Mikroreaktor"<br>CHEMIE INGENIEUR TECHNIK,<br>vol. 76, no. 5,<br>28 April 2004 (2004-04-28), pages 513-514,<br>XP002359643<br>the whole document   | 1,2,7-9,<br>11-13,<br>18,19 |
| X  | US 2001/021784 A1 (SCHUTTE RUDIGER ET AL)<br>13 September 2001 (2001-09-13)<br>the whole document   | 1-3,7-16                    |
| X  | US 2002/028164 A1 (SCHUTTE RUDIGER ET AL)<br>7 March 2002 (2002-03-07)<br>the whole document<br>paragraphs '0063!', '0073!' - '0094!';<br>claims 1,13,16  | 1-22                        |
| X  | US 2004/105812 A1 (TONKOVICH ANNA LEE Y ET AL)<br>3 June 2004 (2004-06-03)<br>paragraphs '0018!' - '0020!', '0042!',<br>'0047!', '0048!'<br>page 4, column 2, lines 12,13   | 1-16,<br>18-21              |
| X  | ANONYMOUS: "Neuer Schub für die<br>Mikroverfahrenstechnik"<br>PROCESS, MAGAZIN FÜR CHEMIE- UND<br>PHARMATECHNIK, 'Online!<br>September 2004 (2004-09), XP002359913<br>Retrieved from the Internet:<br>URL: <a href="http://www.process.de/fachartikel/druck/pr_fachartikel_druck_1555250.html">http://www.process.de/fachartikel/druck/pr_fachartikel_druck_1555250.html</a><br>'retrieved on 2005-12-15!<br>the whole document | 1-16,<br>18-21              |
| P,X  | WO 2004/091771 A (UHDE GMBH; DEGUSSA AG;<br>MARKOWZ, GEORG; ALBRECHT, JOHANNES;<br>EHRlich, JO) 28 October 2004 (2004-10-28)<br>claims 1-23   | 1-6,14,<br>15,17-22         |
|  | -----<br>-/--   |                             |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2005/009965

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| P,X  | US 2004/229752 A1 (LONG RICHARD Q ET AL)<br>18 November 2004 (2004-11-18)<br>paragraph '0089!<br>page 7, column 2, line 14 - line 23<br>-----   | 18-20                 |
| P,X  | US 2004/220434 A1 (BROPHY JOHN H ET AL)<br>4 November 2004 (2004-11-04)<br>paragraphs '0029!, '0038! - '0040!,<br>'0053! - '0055!, '0059!, '0069!,<br>'0073!, '0075! - '0124!, '0126! -<br>'0132!, '0135!, '0141!, '0145!<br>-----  | 1-16,<br>18-21        |
| P,X  | YUAN ET AL: "Propylene epoxidation in a<br>microreactor with electric heating"<br>CATALYSIS TODAY,<br>vol. 105, 2005, pages 544-550, XP002359644<br>the whole document<br>-----   | 1,18                  |
| P,X  | US 2005/163701 A1 (TONKOVICH ANNA L ET AL)<br>28 July 2005 (2005-07-28)<br>the whole document<br>-----  | 17-20,22              |
| P,X  | EP 1 568 412 A (BATTELLE MEMORIAL<br>INSTITUTE) 31 August 2005 (2005-08-31)<br>page 10, line 10<br>paragraphs '0047!, '0048!, '0086!<br>-----   | 1-16,<br>18-21        |
| P,X  | US 2004/228781 A1 (TONKOVICH ANNA LEE ET<br>AL) 18 November 2004 (2004-11-18)<br>page 4, column 2, line 48<br>paragraphs '0035!, '0047!, '0050! -<br>'0102!<br>-----  | 1-16,<br>18-21        |
| E  | WO 2005/105665 A (VELOCYS, INC; TONKOVICH,<br>ANNA, LEE, Y; YANG, BIN; ROGERS, JR.,<br>WILLIAM) 10 November 2005 (2005-11-10)<br>the whole document<br>-----  | 1-22                  |
| E  | US 2005/265915 A1 (TONKOVICH ANNA LEE Y ET<br>AL) 1 December 2005 (2005-12-01)<br>the whole document<br>-----   | 1-22                  |
| P,X  | SCHAUER UWE: "Mikro meets Makro oder vom<br>Labor in den Pilotmaßstab"<br>INTERNET ARTICLE, 'Online!<br>21 June 2005 (2005-06-21), XP002360103<br>Retrieved from the Internet:<br>URL:http://www.tu-chemnitz.de/chemie/tech/<br>aktuell.php> 'retrieved on 2005-12-15!<br>the whole document<br>----- | 1-8,11,<br>12,18-21   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/009965

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date            |   |            |                             |
|--|------------------|-------------------------|-----------------------------|---|------------|-----------------------------|
| DE 19841993                            | A1               | 09-03-2000              | AT 215843 T 15-04-2002      |   |            |                             |
|  |                  |                         | AU 1147400 A 27-03-2000     |   |            |                             |
|  |                  |                         | WO 0013783 A2 16-03-2000    |   |            |                             |
|  |                  |                         | DE 29923630 U1 18-01-2001   |   |            |                             |
|  |                  |                         | EP 1117479 A2 25-07-2001    |   |            |                             |
| WO 0218042                             | A                | 07-03-2002              | AT 261770 T 15-04-2004      |   |            |                             |
|  |                  |                         | AU 7979801 A 13-03-2002     |   |            |                             |
|  |                  |                         | BR 0113545 A 15-07-2003     |   |            |                             |
|  |                  |                         | CA 2420622 A1 07-03-2002    |   |            |                             |
|  |                  |                         | CN 1449304 A 15-10-2003     |   |            |                             |
|  |                  |                         | CZ 20030499 A3 15-10-2003   |   |            |                             |
|  |                  |                         | DE 10042746 A1 28-03-2002   |   |            |                             |
|  |                  |                         | DK 1313554 T3 28-06-2004    |   |            |                             |
|  |                  |                         | EA 4758 B1 26-08-2004       |   |            |                             |
|  |                  |                         | EG 23059 A 29-02-2004       |   |            |                             |
|  |                  |                         | EP 1313554 A1 28-05-2003    |   |            |                             |
|  |                  |                         | ES 2213709 T3 01-09-2004    |   |            |                             |
|  |                  |                         | JP 2004507346 T 11-03-2004  |   |            |                             |
|  |                  |                         | NO 20030907 A 15-04-2003    |   |            |                             |
|  |                  |                         | NZ 524911 A 27-02-2004      |   |            |                             |
|  |                  |                         | PL 360086 A1 06-09-2004     |   |            |                             |
|  |                  |                         | PT 1313554 T 31-08-2004     |   |            |                             |
|  |                  |                         | SK 2232003 A3 07-10-2003    |   |            |                             |
|  |                  |                         | TR 200400906 T4 21-07-2004  |   |            |                             |
|  |                  |                         | US 2002028164 A1 07-03-2002 |   |            |                             |
|  |                  |                         | ZA 200301646 A 03-02-2004   |   |            |                             |
|  |                  |                         | EP 1415706                  | A | 06-05-2004 | AU 2003287247 A1 25-05-2004 |
|  |                  |                         |                             |   |            | CN 1708351 A 14-12-2005     |
| WO 2004039490 A1 13-05-2004            |                  |                         |                             |   |            |                             |
| US 2004123626 A1 01-07-2004            |                  |                         |                             |   |            |                             |
| DE 10111747                            | A1               | 19-09-2002              | NONE                        |   |            |                             |
| US 2004034111                          | A1               | 19-02-2004              | AU 2003257944 A1 03-03-2004 |   |            |                             |
|  |                  |                         | CN 1674980 A 28-09-2005     |   |            |                             |
|  |                  |                         | EP 1536884 A1 08-06-2005    |   |            |                             |
|  |                  |                         | WO 2004016346 A1 26-02-2004 |   |            |                             |
|  |                  |                         | US 2006002848 A1 05-01-2006 |   |            |                             |
| US 2001021784                          | A1               | 13-09-2001              | AT 250592 T 15-10-2003      |   |            |                             |
|  |                  |                         | DE 10002514 A1 26-07-2001   |   |            |                             |
|  |                  |                         | EP 1118613 A2 25-07-2001    |   |            |                             |
|  |                  |                         | ES 2201992 T3 01-04-2004    |   |            |                             |
| US 2002028164                          | A1               | 07-03-2002              | AT 261770 T 15-04-2004      |   |            |                             |
|  |                  |                         | AU 7979801 A 13-03-2002     |   |            |                             |
|  |                  |                         | BR 0113545 A 15-07-2003     |   |            |                             |
|  |                  |                         | CA 2420622 A1 07-03-2002    |   |            |                             |
|  |                  |                         | CN 1449304 A 15-10-2003     |   |            |                             |
|  |                  |                         | CZ 20030499 A3 15-10-2003   |   |            |                             |
|  |                  |                         | DE 10042746 A1 28-03-2002   |   |            |                             |
|  |                  |                         | DK 1313554 T3 28-06-2004    |   |            |                             |
|  |                  |                         | EA 4758 B1 26-08-2004       |   |            |                             |
|  |                  |                         | EG 23059 A 29-02-2004       |   |            |                             |
|  |                  |                         | WO 0218042 A1 07-03-2002    |   |            |                             |
|  |                  |                         | EP 1313554 A1 28-05-2003    |   |            |                             |



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/009965

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 2002028164 A1                       |                  | ES 2213709 T3           | 01-09-2004       |
|  |                  | JP 2004507346 T         | 11-03-2004       |
|  |                  | NO 20030907 A           | 15-04-2003       |
|  |                  | NZ 524911 A             | 27-02-2004       |
|  |                  | PL 360086 A1            | 06-09-2004       |
|  |                  | PT 1313554 T            | 31-08-2004       |
|  |                  | SK 2232003 A3           | 07-10-2003       |
|  |                  | TR 200400906 T4         | 21-07-2004       |
|  |                  | ZA 200301646 A          | 03-02-2004       |
| US 2004105812 A1                       | 03-06-2004       | AT 298623 T             | 15-07-2005       |
|  |                  | AU 779487 B2            | 27-01-2005       |
|  |                  | AU 6789100 A            | 13-03-2001       |
|  |                  | AU 2005201074 A1        | 07-04-2005       |
|  |                  | BR 0013342 A            | 11-06-2002       |
|  |                  | CA 2381154 A1           | 22-02-2001       |
|  |                  | DE 60021086 D1          | 04-08-2005       |
|  |                  | EP 1206316 A2           | 22-05-2002       |
|  |                  | JP 2003507288 T         | 25-02-2003       |
|  |                  | MX PA02001644 A         | 06-08-2002       |
|  |                  | NO 20020587 A           | 10-04-2002       |
|  |                  | WO 0112312 A2           | 22-02-2001       |
|  |                  | US 2001026782 A1        | 04-10-2001       |
|  |                  | WO 2004091771 A         | 28-10-2004       |
| CA 2522339 A1                          | 28-10-2004       |                         |                  |
| DE 10317451 A1                         | 18-11-2004       |                         |                  |
| EP 1613424 A1                          | 11-01-2006       |                         |                  |
| US 2004229752 A1                       | 18-11-2004       | AU 2004241943 A1        | 02-12-2004       |
|  |                  | US 2004228781 A1        | 18-11-2004       |
|  |                  | WO 2004103550 A1        | 02-12-2004       |
| US 2004220434 A1                       | 04-11-2004       | CA 2523704 A1           | 18-11-2004       |
|  |                  | WO 2004099113 A1        | 18-11-2004       |
| US 2005163701 A1                       | 28-07-2005       | WO 2005075349 A1        | 18-08-2005       |
| EP 1568412 A                           | 31-08-2005       | NONE                    |                  |
| US 2004228781 A1                       | 18-11-2004       | AU 2004241943 A1        | 02-12-2004       |
|  |                  | US 2004229752 A1        | 18-11-2004       |
|  |                  | WO 2004103550 A1        | 02-12-2004       |
| WO 2005105665 A                        | 10-11-2005       | NONE                    |                  |
| US 2005265915 A1                       | 01-12-2005       | NONE                    |                  |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009965

|   |   |                    |
|---|---|--------------------|
| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>C07D301/12 B01J19/00 B01J19/24 C01B15/029   |   |                    |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |   |                    |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>   |   |                    |
| Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>C07B C07D B01J C01B   |   |                    |
| 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)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data   |   |                    |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |   |                    |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | DE 198 41 993 A1 (MANNESSMANN AG; P21 -<br>POWER FOR THE 21ST CENTURY GMBH)<br>9. März 2000 (2000-03-09)<br>Zusammenfassung; Ansprüche 2,3<br>Spalte 2, Zeile 58 - Zeile 64                               | 18-20              |
| X   | GAVRILIDIS ET AL: "1-Pentene epoxidation<br>in catalytic microfabricated reactors"<br>JOURNAL OF CATALYSIS,<br>Bd. 223, 25. April 2004 (2004-04-25),<br>Seiten 241-249, XP004500266<br>das ganze Dokument | 1-4,7,8,<br>18-21  |
| X   | WO 02/18042 A (DEGUSSA AG)<br>7. März 2002 (2002-03-07)<br>das ganze Dokument   | 1-22               |
|   | -/-   |                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 Benutzung, 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 |   |                    |
| *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  |   |                    |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  |                    |
| 20. Januar 2006   | 14/02/2006  |                    |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Eberhard, M  |                    |

## INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009965

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                             |
|---|---|-----------------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.          |
| X   | EP 1 415 706 A (CORNING INCORPORATED)<br>6. Mai 2004 (2004-05-06)<br>das ganze Dokument   | 18-20                       |
| X   | DE 101 11 747 A1 (PENTH, BERND)<br>19. September 2002 (2002-09-19)<br>das ganze Dokument  | 18-20                       |
| X   | US 2004/034111 A1 (TONKOVICH ANNA LEE ET AL)<br>19. Februar 2004 (2004-02-19)<br>Absätze '0039!', '0049!' - '0054!', '0056!' - '0062!', '0076!'   | 1-13,<br>18-21              |
| X   | ZAPF ET AL: "Nanoporöse Katalystaschichten fuer Anwendungen im Mikroreaktor"<br>CHEMIE INGENIEUR TECHNIK,<br>Bd. 76, Nr. 5,<br>28. April 2004 (2004-04-28), Seiten 513-514, XP002359643<br>das ganze Dokument   | 1,2,7-9,<br>11-13,<br>18,19 |
| X   | US 2001/021784 A1 (SCHUTTE RUDIGER ET AL)<br>13. September 2001 (2001-09-13)<br>das ganze Dokument  | 1-3,7-16                    |
| X   | US 2002/028164 A1 (SCHUTTE RUDIGER ET AL)<br>7. März 2002 (2002-03-07)<br>das ganze Dokument<br>Absätze '0063!', '0073!' - '0094!;<br>Ansprüche 1,13,16   | 1-22                        |
| X   | US 2004/105812 A1 (TONKOVICH ANNA LEE Y ET AL)<br>3. Juni 2004 (2004-06-03)<br>Absätze '0018!' - '0020!', '0042!', '0047!', '0048!'<br>Seite 4, Spalte 2, Zeilen 12,13  | 1-16,<br>18-21              |
| X   | ANONYMOUS: "Neuer Schub für die Mikroverfahrenstechnik"<br>PROCESS, MAGAZIN FÜR CHEMIE- UND PHARMATECHNIK, 'Online!<br>September 2004 (2004-09), XP002359913<br>Gefunden im Internet:<br>URL: <a href="http://www.process.de/fachartikel/druck/pr_fachartikel_druck_1555250.html">http://www.process.de/fachartikel/druck/pr_fachartikel_druck_1555250.html</a><br>'gefunden am 2005-12-15!<br>das ganze Dokument | 1-16,<br>18-21              |
| P,X   | WO 2004/091771 A (UHDE GMBH; DEGUSSA AG; MARKOWZ, GEORG; ALBRECHT, JOHANNES; EHRlich, JO)<br>28. Oktober 2004 (2004-10-28)<br>Ansprüche 1-23  | 1-6,14,<br>15,17-22         |
|   | -----<br>-/--   |                             |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP2005/009965

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                     |
|---|---|---------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.  |
| P,X   | US 2004/229752 A1 (LONG RICHARD Q ET AL)<br>18. November 2004 (2004-11-18)<br>Absatz '0089!<br>Seite 7, Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 23   | 18-20               |
| P,X   | US 2004/220434 A1 (BROPHY JOHN H ET AL)<br>4. November 2004 (2004-11-04)<br>Absätze '0029!, '0038! - '0040!, '0053!<br>- '0055!, '0059!, '0069!, '0073!,<br>'0075! - '0124!, '0126! - '0132!,<br>'0135!, '0141!, '0145!   | 1-16,<br>18-21      |
| P,X   | YUAN ET AL: "Propylene epoxidation in a<br>microreactor with electric heating"<br>CATALYSIS TODAY,<br>Bd. 105, 2005, Seiten 544-550, XP002359644<br>das ganze Dokument  | 1,18                |
| P,X   | US 2005/163701 A1 (TONKOVICH ANNA L ET AL)<br>28. Juli 2005 (2005-07-28)<br>das ganze Dokument  | 17-20,22            |
| P,X   | EP 1 568 412 A (BATTELLE MEMORIAL<br>INSTITUTE) 31. August 2005 (2005-08-31)<br>Seite 10, Zeile 10<br>Absätze '0047!, '0048!, '0086!  | 1-16,<br>18-21      |
| P,X   | US 2004/228781 A1 (TONKOVICH ANNA LEE ET<br>AL) 18. November 2004 (2004-11-18)<br>Seite 4, Spalte 2, Zeile 48<br>Absätze '0035!, '0047!, '0050! - '0102!  | 1-16,<br>18-21      |
| E   | WO 2005/105665 A (VELOCYS, INC; TONKOVICH,<br>ANNA, LEE, Y; YANG, BIN; ROGERS, JR.,<br>WILLIAM) 10. November 2005 (2005-11-10)<br>das ganze Dokument  | 1-22                |
| E   | US 2005/265915 A1 (TONKOVICH ANNA LEE Y ET<br>AL) 1. Dezember 2005 (2005-12-01)<br>das ganze Dokument   | 1-22                |
| P,X   | SCHAUER UWE: "Mikro meets Makro oder vom<br>Labor in den Pilotmaßstab"<br>INTERNET ARTICLE, 'Online!<br>21. Juni 2005 (2005-06-21), XP002360103<br>Gefunden im Internet:<br>URL: <a href="http://www.tu-chemnitz.de/chemie/tech/aktuell.php">http://www.tu-chemnitz.de/chemie/tech/aktuell.php</a> > 'gefunden am 2005-12-15!<br>das ganze Dokument | 1-8,11,<br>12,18-21 |

**INTERNATIONAL RESEARCH REPORT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009965

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |    | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| DE 19841993                                     | A1 | 09-03-2000                 | AT 215843 T                    | 15-04-2002                 |
|   |    |                            | AU 1147400 A                   | 27-03-2000                 |
|   |    |                            | WO 0013783 A2                  | 16-03-2000                 |
|   |    |                            | DE 29923630 U1                 | 18-01-2001                 |
|   |    |                            | EP 1117479 A2                  | 25-07-2001                 |
| WO 0218042                                      | A  | 07-03-2002                 | AT 261770 T                    | 15-04-2004                 |
|   |    |                            | AU 7979801 A                   | 13-03-2002                 |
|   |    |                            | BR 0113545 A                   | 15-07-2003                 |
|   |    |                            | CA 2420622 A1                  | 07-03-2002                 |
|   |    |                            | CN 1449304 A                   | 15-10-2003                 |
|   |    |                            | CZ 20030499 A3                 | 15-10-2003                 |
|   |    |                            | DE 10042746 A1                 | 28-03-2002                 |
|   |    |                            | DK 1313554 T3                  | 28-06-2004                 |
|   |    |                            | EA 4758 B1                     | 26-08-2004                 |
|   |    |                            | EG 23059 A                     | 29-02-2004                 |
|   |    |                            | EP 1313554 A1                  | 28-05-2003                 |
|   |    |                            | ES 2213709 T3                  | 01-09-2004                 |
|   |    |                            | JP 2004507346 T                | 11-03-2004                 |
|   |    |                            | NO 20030907 A                  | 15-04-2003                 |
|   |    |                            | NZ 524911 A                    | 27-02-2004                 |
|   |    |                            | PL 360086 A1                   | 06-09-2004                 |
|   |    |                            | PT 1313554 T                   | 31-08-2004                 |
|   |    |                            | SK 2232003 A3                  | 07-10-2003                 |
|   |    |                            | TR 200400906 T4                | 21-07-2004                 |
|   |    |                            | US 2002028164 A1               | 07-03-2002                 |
|   |    |                            | ZA 200301646 A                 | 03-02-2004                 |
| EP 1415706                                      | A  | 06-05-2004                 | AU 2003287247 A1               | 25-05-2004                 |
|   |    |                            | CN 1708351 A                   | 14-12-2005                 |
|   |    |                            | WO 2004039490 A1               | 13-05-2004                 |
|   |    |                            | US 2004123626 A1               | 01-07-2004                 |
| DE 10111747                                     | A1 | 19-09-2002                 | KEINE                          |                            |
| US 2004034111                                   | A1 | 19-02-2004                 | AU 2003257944 A1               | 03-03-2004                 |
|   |    |                            | CN 1674980 A                   | 28-09-2005                 |
|   |    |                            | EP 1536884 A1                  | 08-06-2005                 |
|   |    |                            | WO 2004016346 A1               | 26-02-2004                 |
|   |    |                            | US 2006002848 A1               | 05-01-2006                 |
| US 2001021784                                   | A1 | 13-09-2001                 | AT 250592 T                    | 15-10-2003                 |
|   |    |                            | DE 10002514 A1                 | 26-07-2001                 |
|   |    |                            | EP 1118613 A2                  | 25-07-2001                 |
|   |    |                            | ES 2201992 T3                  | 01-04-2004                 |
| US 2002028164                                   | A1 | 07-03-2002                 | AT 261770 T                    | 15-04-2004                 |
|   |    |                            | AU 7979801 A                   | 13-03-2002                 |
|   |    |                            | BR 0113545 A                   | 15-07-2003                 |
|   |    |                            | CA 2420622 A1                  | 07-03-2002                 |
|   |    |                            | CN 1449304 A                   | 15-10-2003                 |
|   |    |                            | CZ 20030499 A3                 | 15-10-2003                 |
|   |    |                            | DE 10042746 A1                 | 28-03-2002                 |
|   |    |                            | DK 1313554 T3                  | 28-06-2004                 |
|   |    |                            | EA 4758 B1                     | 26-08-2004                 |
|   |    |                            | EG 23059 A                     | 29-02-2004                 |
|   |    |                            | WO 0218042 A1                  | 07-03-2002                 |
|   |    |                            | EP 1313554 A1                  | 28-05-2003                 |

**INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009965

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |                  |            |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|------------|
| US 2002028164 A1                                   |                               | ES 2213709 T3                     | 01-09-2004                    |                  |            |
|  |                               | JP 2004507346 T                   | 11-03-2004                    |                  |            |
|  |                               | NO 20030907 A                     | 15-04-2003                    |                  |            |
|  |                               | NZ 524911 A                       | 27-02-2004                    |                  |            |
|  |                               | PL 360086 A1                      | 06-09-2004                    |                  |            |
|  |                               | PT 1313554 T                      | 31-08-2004                    |                  |            |
|  |                               | SK 2232003 A3                     | 07-10-2003                    |                  |            |
|  |                               | TR 200400906 T4                   | 21-07-2004                    |                  |            |
|  |                               | ZA 200301646 A                    | 03-02-2004                    |                  |            |
| US 2004105812 A1                                   | 03-06-2004                    | AT 298623 T                       | 15-07-2005                    |                  |            |
|  |                               | AU 779487 B2                      | 27-01-2005                    |                  |            |
|  |                               | AU 6789100 A                      | 13-03-2001                    |                  |            |
|  |                               | AU 2005201074 A1                  | 07-04-2005                    |                  |            |
|  |                               | BR 0013342 A                      | 11-06-2002                    |                  |            |
|  |                               | CA 2381154 A1                     | 22-02-2001                    |                  |            |
|  |                               | DE 60021086 D1                    | 04-08-2005                    |                  |            |
|  |                               | EP 1206316 A2                     | 22-05-2002                    |                  |            |
|  |                               | JP 2003507288 T                   | 25-02-2003                    |                  |            |
|  |                               | MX PA02001644 A                   | 06-08-2002                    |                  |            |
|  |                               | NO 20020587 A                     | 10-04-2002                    |                  |            |
|  |                               | WO 0112312 A2                     | 22-02-2001                    |                  |            |
|  |                               | US 2001026782 A1                  | 04-10-2001                    |                  |            |
|  |                               | WO 2004091771 A                   | 28-10-2004                    | AU 2004229150 A1 | 28-10-2004 |
|  |                               |                                   |                               | CA 2522339 A1    | 28-10-2004 |
| DE 10317451 A1                                     | 18-11-2004                    |                                   |                               |                  |            |
| EP 1613424 A1                                      | 11-01-2006                    |                                   |                               |                  |            |
| US 2004229752 A1                                   | 18-11-2004                    | AU 2004241943 A1                  | 02-12-2004                    |                  |            |
|  |                               | US 2004228781 A1                  | 18-11-2004                    |                  |            |
|  |                               | WO 2004103550 A1                  | 02-12-2004                    |                  |            |
| US 2004220434 A1                                   | 04-11-2004                    | CA 2523704 A1                     | 18-11-2004                    |                  |            |
|  |                               | WO 2004099113 A1                  | 18-11-2004                    |                  |            |
| US 2005163701 A1                                   | 28-07-2005                    | WO 2005075349 A1                  | 18-08-2005                    |                  |            |
| EP 1568412 A                                       | 31-08-2005                    | KEINE                             |                               |                  |            |
| US 2004228781 A1                                   | 18-11-2004                    | AU 2004241943 A1                  | 02-12-2004                    |                  |            |
|  |                               | US 2004229752 A1                  | 18-11-2004                    |                  |            |
|  |                               | WO 2004103550 A1                  | 02-12-2004                    |                  |            |
| WO 2005105665 A                                    | 10-11-2005                    | KEINE                             |                               |                  |            |
| US 2005265915 A1                                   | 01-12-2005                    | KEINE                             |                               |                  |            |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 シルマイスター, シュテフェン

ドイツ国4 5 4 7 2 ミュールハイム・アン・ダー・ルール, コルンブスシュトラッセ 3 9

(72)発明者 ランガンケ, ベルント

ドイツ国5 9 4 3 9 ホルツヴィケデ, ルーロルター・ヴェーク 1 4

(72)発明者 ビューカー, カールシュテン

ドイツ国4 4 2 6 5 ドルトムント, ブランデニウスシュトラッセ 8 0

(72)発明者 ベッカー, フランク

ドイツ国6 3 4 5 4 ハナウ, フィリップスルーハー・アレー 2 6 アー

(72)発明者 アルブレヒト, ヨハネス

ドイツ国6 1 2 0 6 ヴェルシュタット, クードリッヒ・ズィードルング 1

(72)発明者 マルコヴツ, ゲオルク

ドイツ国6 3 7 9 6 カール, オストリング 1 5

(72)発明者 シューテ, リューディガー

ドイツ国6 3 7 5 5 アルツェナウ, イム・ゴルデネン・リング 1 1

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB02 CC01 XX02

4H039 CA42 CC40