

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6553028号
(P6553028)

(45) 発行日 令和1年7月31日 (2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日 (2019.7.12)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 7 C 29/80 (2006.01)	C O 7 C 29/80	
C O 7 C 31/20 (2006.01)	C O 7 C 31/20	B
C O 7 C 29/94 (2006.01)	C O 7 C 29/94	

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-526021 (P2016-526021)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年10月13日 (2014.10.13)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2016-540736 (P2016-540736A)		B A S F S E
(43) 公表日	平成28年12月28日 (2016.12.28)		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・シュトラッセ 38
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/071886		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
(87) 国際公開番号	W02015/058990		38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(87) 国際公開日	平成27年4月30日 (2015.4.30)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成29年10月11日 (2017.10.11)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	13189864.5	(74) 代理人	100118773
(32) 優先日	平成25年10月23日 (2013.10.23)		弁理士 藤田 節
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 30未満のAPHA色指数を有する1,4-ブタンジオール製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヒドリド錯体の存在下における1,4-ブタンジオールの蒸留により、1,4-ブタンジオールを含む物質混合物を処理することによる、30未満のAPHA色指数を有する1,4-ブタンジオールの製造方法。

【請求項2】

使用するヒドリド錯体が NaBH_4 である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

NaBH_4 がアルカリ性水溶液として使用される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

1,4-ブタンジオールの蒸留を連続的に行う、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

蒸留を垂直分割型蒸留塔を使用して行う、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

1,4-ブタンジオールを含む物質混合物とヒドリドとの混合物のpHが、10%の最小水分量で4~14のpHである、請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒドリド錯体の存在下における1,4-ブタンジオールの蒸留による、30未満の

APHA色指数を有する1,4-ブタンジオールの製造(精製)方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来技術

1,4-ブタンジオールは様々な経路により製造することができる。例えば、ジアセトキシブテン、プロペン、1,4-ブチンジオール、無水マレイン酸などのカルボン酸誘導体又はコハク酸、さらには直接発酵法に基づきブタンジオールを製造する、いくつかの異なる例がWO/2013/012047 A1及びWO/2013/005748に記載されている。

【0003】

WO/2013/012047 A1には、ブタンジオール及び少量のアミンの存在下、元素の周期表の第9～第11族の元素を有する固体触媒上でのC4含有不飽和原料の水素化について記載されている。アミン及び不飽和C4成分はブタンジオール含有原料ストリームにおける二次成分であるだけでなく、むしろ、方法に依存して、多かれ少なかれ硫黄含有成分や水素化され得る他の成分、例えばアルデヒド、ヘミアセタール、アセタール又はケトン、エステル及び酸、さらにアニオン及びカチオンを含むので、前記方法が一般に適用しやすいかどうかは疑わしい。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】 WO/2013/012047 A1

20

【特許文献2】 WO/2013/005748

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

最終的には、経済的な理由から、可能な限り長い触媒寿命が望まれる。硫黄化合物はとりわけ著しい触媒毒であり、酸やエステルは水の存在下で触媒の支持構造を破壊するように触媒を攻撃することができ、さらにアルデヒドは触媒の活性に悪影響を与えるCOを分離することができる。したがって、初めは十分に機能する方法も、だんだんと効率が悪くなる。これは、例えば水素化されない生成物が増加し、その後、例えば所望の最終生成物の色指数又は色指数安定性などに悪影響を与えることにより観測され得る。

30

【0006】

課題

したがって、上記のような触媒に有害な1種又は複数種の成分の存在下であっても、長期間にわたって高い信頼性及び費用効果で操作することができる方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の説明

本発明は、ヒドリド錯体の存在下における1,4-ブタンジオールの蒸留により、1,4-ブタンジオールを含む物質混合物を処理することによる、30未満のAPHA色指数を有する1,4-ブタンジオールの製造方法に関する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明により得られる1,4-ブタンジオールは、高純度であり、低いAPHA色指数、特に30未満、好ましくは15未満、特に好ましくは10、9、8、7、6、5、4、3、2未満のAPHA色指数を有し、加えて、生成物のAPHA色指数が貯蔵の際でも顕著に増加しないことを意味する高い色指数安定性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

ヒドリド錯体は、例えばAdvanced Organic Chemistry、J. March、第4版、J. Wiley &

50

Sons、1992年、910～917頁において特定されるものである。例えば、 BH_3 、 AlH_3 、 LiBH_4 、 NaBH_4 、 KBH_4 、 LiAlH_4 、 NaAlH_4 、 KAlH_4 、前述の形態のうちヒドリド水素のいくつかは形式アニオン、例えばアルキレート、アルコキシレート、アシレートなどにより置換されたものや、さらにSiヒドリド、例えば Et_3SiH などを使用することができる。

【0010】

ヒドリドは、Liなどのアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、リン酸塩又はカルボン酸塩の形態のLa及びCeの塩などの添加剤を含むことができる。

【0011】

特に好ましいものとして、水素化ホウ素ナトリウム、例えばBorol(商標)の形態のもの及び水素化アルミニウムリチウムが挙げられる。さらに特に好ましいものとして、アルカリ性水溶液の形態の NaBH_4 、例えばRohm and Haasにより「Borol(商標)溶液」という商品名で、又はDow Chemical Companyにより「VenPure(商標)溶液」という商品名で販売されているものなどが挙げられる。これらは、25～40重量%の NaOH 及び10～12.5重量%の NaBH_4 の水溶液の形態である。

【0012】

ヒドリド錯体は、例えば精製されるブタンジオールの量に基づいて、1～50000ppm、好ましくは50～25000ppm、特に好ましくは100～10000ppmの量で使用される。

【0013】

ヒドリド錯体の添加後、水分量が>10%である場合、溶液は4～14のpHを有する。pHは、好ましくは5～12であり、とりわけ好ましくは6～10である。精製されるブタンジオール含有ストリーム中の水分量が10%未満である場合、混合物はpHを測定するために水で希釈され得る。

【0014】

ヒドリド錯体は、無溶媒で、又は溶液で、又は懸濁液として導入することができる。使用する溶媒は、ヒドリドにより水素を全く発生しないか、又は少量しか発生しないものであるべきである。好ましいものとしては、水、精製されるブタンジオール、及びテトラヒドロフランやジエチルエーテルなどのエーテルが挙げられる。特に好ましいものとしては、 NaOH などのアルカリ金属水酸化物をさらに含んでもよい水、又は既製品のBorol(商標)溶液が挙げられる。

【0015】

精製されるブタンジオールに添加されるヒドリド錯体は、添加の場所に依存して、10～250℃、好ましくは20～170℃、特に好ましくは35～100℃の温度で添加することができる。

【0016】

少なくとも1つの蒸留カラム(蒸留塔)の前で、精製されるブタンジオールを含む物質混合物にヒドリド錯体を添加する場合、カラムの前の容器中の平均滞留時間は少なくとも0.1時間である。好ましくは0.5時間であり、特に好ましくは1時間である。

【0017】

以下に、蒸留について一般的に説明し、続いて、ヒドリドを添加することができる場所及び方法を説明する。

【0018】

粗ブタンジオールとも称される、ブタンジオールを含む物質混合物を有する出発原料は、通常、1,4-ブタンジオールの他に、低沸点物及び高沸点物も含み、これらは極めてしっかりと除去しなければならない。低沸点物としては、例えば、方法に依存して、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、酢酸、アセテート、ホルムアルデヒドアセタール、ガンマ-ブチロラクトン、アセトアルデヒド、アセトアルデヒドアセタール、例えば1,4-ブタンジオールとのアセタール、他のエステル、ケトン、N-含有化合物、4-ヒドロキシブチルアルデヒド、ブタンジオール異性体、エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール及びTHFが挙げられる。

【0019】

高沸点物としては、例えば、製造方法に依存して、ペンタンジオール及びヘキサンジオール、ブタンジオール二量体、ブタンジオール及びガンマ-ブチロラク톤のエステル、ヒドロキシカルボン酸、例えば乳酸若しくはリンゴ酸、コハク酸又はそれらのエステル、グリセロール、アミノ酸、アミド、炭水化物、並びに炭水化物の誘導体又は分解生成物が挙げられる。

【0020】

後処理は、少なくとも1つのカラムにおける蒸留により行われる。ここで、連続後処理が好ましい。実際に1つのカラムしか使用しない場合、低沸点物は、少なくとも部分的に、塔頂留分から得られ、高沸点物は塔底物から得られ、ブタンジオールはサイドドロウ(side draw)(気体又は液体の取出し)として得られる。

10

【0021】

特に好ましい実施形態では、いわゆる垂直分割型蒸留塔をこの場合に使用する。ブタンジオールから分離される成分の含量及び性質に依存して、通常、2つ以上のカラムを使用することが有利である。低沸点物の主成分として水が存在する場合、水を、少なくとも1つのカラム中、0.05~5barの圧力、80~200℃の塔底温度で、場合により他の低高沸点物と一緒に除去する。

【0022】

多量の水、例えばブタンジオール含有混合物の40重量%を超える割合で水が存在する場合、少なくとも2つのカラム(ここで、第1のカラムは比較的高圧、例えば1~5bar絶対圧で操作され、その後、第2のカラムはより低圧、例えば100~1000mbar絶対圧で操作される)で水を除去することが有利となり得る。

20

【0023】

任意の第2のカラムでは、その後、純粋なブタンジオールが高沸点物から分離され、ここで、ブタンジオールは、垂直分割型蒸留塔の場合、塔頂留分から、又はサイドドロウとして得られる。

【0024】

さらに好ましい実施形態では、蒸留により水などの低沸点物から遊離された、処理されるブタンジオールにヒドリド錯体を添加し、ヒドリドを含むブタンジオールを単純な蒸発によりヒドリドを含む高沸点物とブタンジオールとに分離する。その後、ブタンジオールを上記蒸留によりさらに精製することができる。蒸発は、例えば薄膜蒸発装置(Sambay(登録商標)蒸発装置)、流下膜式蒸発装置、又は当業者に知られる他の蒸発装置により実施される。

30

【0025】

精製されるブタンジオールが少量しかない場合、バッチ式の蒸留もまた可能である。必要に応じて、バッチ式と連続式の蒸留の組み合わせもまた可能である。バッチ式の蒸留では、通常、低沸点物は最初に留去され、その後ブタンジオールが留出する。高沸点物は底部に残り、その後処理される。一般に、低沸点物はブタンジオールよりも高圧で留去される。例えば、水及び他の低沸点物は周囲圧力で留去される。蒸留物が留出してすぐに、圧力を連続的に下げ、且つ/又は底部の温度を連続的に上げる。例えば、その後、純粋なブタンジオールは約45mbarの絶対圧及び約152℃の底部温度で留出する。

40

【0026】

蒸留は、とりわけブタンジオールの純粋な蒸留において、分離を向上する内部構造を有するカラムで実施するのが有利である。これらの内部構造は、少なくとも5段、好ましくは10段、特に好ましくは15段の理論段数に一致するべきである。内部構造は、例えば、金属、セラミック若しくはテフロンからなるランダム充填物の非固定床(loose bed)、バルブトレイ、バブルトレイ又は規則充填物、例えば市販されているものであり得る。

【0027】

本発明の方法の最適な性能のためには、蒸留、とりわけブタンジオールの純粋な蒸留は、大部分において、空気を排除して実施されることが重要である。ここで、酸素と1,4-ブ

50

タンジオールのもル比は、1:100未満、好ましくは1:1000未満、特に好ましくは1:10000未満である。酸素を回避するために、可能な限り密なカラムを使用することが推奨される。存在する酸素が多すぎると、第一に、ブタンジオールの目的とする純度が、例えば酸化反応により達成されない可能性があり、第二に、色指数の増加を考慮しなければならない。さらに、酸素はヒドリドの作用を減じるか、又はヒドリドの酸化により、カラム及び蒸発装置中に付着物が発生する可能性があり、この付着物はカラムの困難な洗浄を余儀なくさせる可能性がある。

【0028】

蒸留圧力が低いほど、使用する蒸留装置の気密性により注意を払わなくてはならない。カラムの気密性の増大は、例えば、溶接リップシール、溝付き断面を有するシール(seals with grooved profiles)により、特に滑らかなシール面を使用することにより、カラム中の多数のフランジもしくはアクセスポイント（例えば圧力及び温度測定用）又はのぞき窓を回避することなどにより、達成される。

10

【0029】

酸素を回避するための別の可能性としては、蒸留装置に、例えば窒素又はアルゴンにより不活性化される外部ジャケットを設けることが挙げられる。さらに、フランジも溶接され得る。

【0030】

酸素を測定するための可能性としては、真空装置からのオフガスを捕らえ、得られたガス混合物の組成を分析することが挙げられる。この場合において、カラム中への酸素混入の証拠は、カラムを好ましい条件下ではあるが、取込のない条件下で操作することにより得るのが一番よい。

20

【0031】

ヒドリド錯体は、低沸点物除去の前にすでに使用していてもよいし、あるいはその後に使用され得る。例えば、 NaBH_4 を成形体の形態でを使用することが可能であり、その場合、ブタンジオール含有ストリームは10～80℃の温度で部分的又は完全にその成形体上を通過する。生成物ストリームは溶解形態のヒドリドを部分的に取り込み、蒸留に達する。しかしながら、ヒドリドはまた、蒸留物中に均質な混合物として存在するような粉末として生成物ストリームと混合されていてもよい。さらに、ヒドリドは水やメタノール、又はTHFなどの溶媒中に別個に溶解し、均質な溶液として、ブタンジオール含有ストリームに投入してもよい。この場合、好ましい実施形態としては、 NaBH_4 、水及び NaOH の混合物としての市販製品である、Borol(商標)の供給が挙げられる。

30

【0032】

プロセス中にヒドリド錯体を導入できる場所として好ましいのは、低沸点物含有供給物、低沸点物分離カラムの塔底物、ブタンジオール精製カラムの供給物及びブタンジオール精製カラムの塔底物である。特に好ましいのは、低沸点物含有供給物又はブタンジオール精製カラムの供給物である。

【0033】

本方法の特定の特徴は、ブタンジオール精製カラムのヒドリド含有塔底生成物の取扱いである。130～230℃、好ましくは150～190℃の塔底の温度で、塔底物中の残留ブタンジオール含量は1～90重量%、好ましくは5～70重量%、特に好ましくは10～50重量%に調節される。100℃未満に塔底物を冷却後、これを水と混合させる。この目的のために、低沸点生成物、又はその部分的ストリームを使用することが好ましい。希釈を実施しない場合には、固体の沈殿の危険性がある。希釈の割合は、少なくとも1部の水と2部の塔底物、好ましくは少なくとも1:1、特に好ましくは少なくとも2:1である。

40

【0034】

残留ヒドリドを除去することが望ましい場合、塔底物を酸性化することができる。この目的のために、原則として全ての酸が可能であり、好ましくは場合により水と混合してもよい塔底物と混ざり合うもの、例えば（場合により水により希釈された）ギ酸、酢酸、硫酸、又は塩酸である。

50

【0035】

本発明の方法により製造されたブタンジオールは、特に高純度であり、さらに、長期間にわたって安定した色指数を有する。純度は、通常ガスクロマトグラフィーにより測定され、99%を超え、好ましくは99.6%を超え、特に好ましくは99.8%を超える。

【0036】

本発明の方法のさらなる特徴は、蒸留されたブタンジオール中の4-ヒドロキシ-1-ブトキシ-THFの含量が低いことである。含量は一般に、3000ppm未満、好ましくは1500ppm未満、特に好ましくは800ppm未満である。

【0037】

色指数(APHAハーゼン(Hazen)色指数)は、30未満(APHA)、好ましくは20未満(APHA)、特に好ましくは10未満(APHA)である。APHA色指数は、液体の色測定について、米国公衆衛生協会(APHA)により発行された試験方法である。白金酸コバルト溶液をISO 6271に従い、校正標準として使用する。APHA色指数は、特定の光度計、例えばChemtronic Waltemode GmbH製のもので容易に測定することができる。

10

【0038】

以下において、アセタールは4-ヒドロキシ-1-ブトキシ-THFを表す。

【0039】

全ての蒸留をバッチ式カラムで実施した。カラムは約2.7cmの直径を有し、80cmの長さに沿って3~5mmのラッシングリング(Raschig rings)を充填した。フラックスディバイダー(flux divider)をカラムの頂部に設置し、蒸留物1部を引き抜き、蒸留物2部をカラム内にリサイクルするように調節した。

20

【0040】

本発明の方法により、30未満のAPHA色指数を有する高純度の1,4-ブタンジオールの製造が可能になる。さらに、本発明により製造された1,4-ブタンジオールは貯蔵において安定であり、すなわち、例えば高温(50℃)での24時間を超える貯蔵であっても、APHA色指数の顕著な増加はない。

【実施例】

【0041】

実験項目

実施例1:

30

1リットルの丸底フラスコ内に、初めに、750gの粗ブタンジオールを仕込んだ。この粗ブタンジオールには、約49%の1,4-ブタンジオールに加えて、約45%の水、約0.3%のガンマ-ブチロラクトン、0.15%のアセタール、0.05%の4-ヒドロキシブチルアルデヒド、約1%のメタノール、約1.1%のプロパノール、約1.3%のn-ブタノール、約0.1%のホルムアルデヒドアセタール及びヘミアセタール、約0.1%の2-メチル-1,4-ブタンジオール、並びにいくつかの未知の高沸点物及び低沸点物が含まれていた。この混合物は、175のAPHA色指数及び7.1のpHを有していた。5gのBorol(商標)溶液(Dow Chemicals、VenPlus Solution)を不活性気体(窒素)の下添加した。112~134℃の塔底温度で、初め500mbar、その後100mbarにて、約94gの低沸点物を混合物から留去させた。留分を変更後、塔低温度を約150℃に上げて、50mbarで、約65gの中間留分(約32%の水、無水として計算したGCによるブタンジオールの含量:98.1%、APHA色指数 6)を留去させた。続いて、約40mbar、約150℃で、約520gの主留分を留出させた。主留分からの1,4-ブタンジオールはGCによる純度が99.85%であり、2-メチルブタンジオールは0.092%、アセタール含量は0.077%であり、ガンマ-ブチロラクトンは検出できなかった。APHA色指数は8であった。試料を金属薄板缶(材料1.0425)中に充填し、50℃で貯蔵した。24時間後、APHA色指数は8のままで変化しなかった。

40

【0042】

比較例1:

Borol(商標)の添加しなかった以外は実施例1をに繰り返した。低沸点物及び水の大部分を除去後、約85gの中間留分を得た(APHA色指数 7、水分量 約80%、無水として計算したG

50

Cによるブタンジオールの含量:約60%)。主留分として約4gが得られた。主留分からの1,4-ブタンジオールは、GCによる純度が99.54%であり、2-メチルブタンジオールは0.095%、アセタール含量は0.219%であり、ガンマ-ブチロラクトンは0.014%であった。APHA色指数は6であった。試料を金属薄板缶(材料1.0425)中に充填し、50℃で貯蔵した。24時間後、APHA色指数は35であった。

【0043】

実施例2:

1リットルの丸底フラスコ内に、初めに、750gの粗ブタンジオールを仕込んだ。この粗ブタンジオールには、約84%の1,4-ブタンジオールに加えて、約15%の水、約0.01%のガンマ-ブチロラクトン、約0.15%のアセタール、0.01%のアセトアルデヒド及びそのブタンジオールとのアセタール及びヘミアセタール、並びにいくつかの別の未知の高沸点物及び低沸点物が含まれていた。この混合物は、75のAPHA色指数及び9のpHを有していた。5gのBorol(商標)溶液(Dow Chemicals、VenPlus Solution)を不活性気体(窒素)の下添加した。112~134℃の塔底温度で、初め500mbar、その後100mbarにて、約94gの低沸点物を混合物から留去させた。留分を変更後、塔低温度を約150℃に上げて、50mbarで、約65gの中間留分(約32%の水、無水として計算したGCによるブタンジオールの含量:98.1%、APHA色指数 6)を留去させた。続いて、約40mbar、約150℃で、約520gの主留分を留出させた。主留分からの1,4-ブタンジオールはGCによる純度が99.895%であり、アセタール含量は0.071%であり、ガンマ-ブチロラクトンは検出できなかった。APHA色指数は6であった。試料を金属薄板缶(材料1.0425)中に充填し、50℃の温度に維持した。24時間後、APHA色指数は6のままで変化しなかった。

【0044】

比較例2:

Borol(商標)を添加しなかったこと以外は実施例2を繰り返した(約6.5のpH)。水の大部分を除去後、約78gの中間留分を得た(APHA色指数 15、水分量 約39%、無水として計算したGCによるブタンジオールの含量:約97.5%)。主留分として約529gが得られた。主留分からの1,4-ブタンジオールは、GCによる純度が99.693%であり、アセタール含量は0.175%であり、ガンマ-ブチロラクトンは0.014%であった。APHA色指数は6であった。試料を金属薄板缶(材料1.0425)中に充填し、50℃の温度に維持した。24時間後、APHA色指数は51であった。

【0045】

実施例3:

1リットルの丸底フラスコ内に、初めに、750gの粗ブタンジオールを仕込んだ。この粗ブタンジオールには、約98%の1,4-ブタンジオールに加えて、約0.5%の水、約0.5%のガンマ-ブチロラクトン、0.13%のアセタール、並びにいくつかの別の未知の高沸点物及び低沸点物が含まれていた。この混合物は、25のAPHA色指数を有していた。0.5gの LiAlH_4 を不活性気体(窒素)の下添加した。約150℃の塔低温度、50mbarで、約50gを混合物から留去させた。この留分は、約8%の水、93.2%の無水として計算したGCによるブタンジオールの含量(APHA色指数 8)を含んでいた。続いて、約40mbar、約150℃で、約620gの主留分を留出させた。主留分からの1,4-ブタンジオールはGCによる純度が99.912%であり、アセタール含量は0.054%であり、ガンマ-ブチロラクトンは検出できなかった。APHA色指数は5であった。試料を金属薄板缶(材料1.0425)中に充填し、50℃に加熱した。24時間後、APHA色指数は5のままで変化しなかった。

【0046】

比較例3:

LiAlH_4 の添加しなかったこと以外は実施例3を繰り返した。最初の留分として、約45gを得た(APHA色指数 9、水分量 約9%、無水として計算したGCによるブタンジオールの含量:92.5%)。主留分として約623gが得られた。主留分からの1,4-ブタンジオールは、GCによる純度が99.731%であり、アセタール含量は0.151%であり、ガンマ-ブチロラクトンは0.024%であった。APHA色指数は6であった。試料を金属薄板缶中に充填した。24時間後、AP

HA色指数は12であった。

フロントページの続き

- (74)代理人 100122389
弁理士 新井 栄一
- (74)代理人 100111741
弁理士 田中 夏夫
- (74)代理人 100169971
弁理士 菊田 尚子
- (72)発明者 ピンコス, ロルフ
ドイツ連邦共和国 67098 パート デュルクハイム, ビルケンタール 3アー
- (72)発明者 オセツカ, オルガ
ドイツ連邦共和国 68305 マンハイム, アッツェルホーフシュトラッセ 169
- (72)発明者 デ ウィスペレール, イレーネ
ドイツ連邦共和国 68165 マンハイム, ミュールドルファーシュトラッセ 12
- (72)発明者 ドゥーデンヘッファー, シュテファン
ドイツ連邦共和国 67071 ルートヴィヒスハーフェン, センターガイスラーシュトラッセ 15
- (72)発明者 ワルクズフ, クリスティーナ
ドイツ連邦共和国 67071 ルートヴィヒスハーフェン, ヴァイマーラー シュトラッセ 57

審査官 阿久津 江梨子

- (56)参考文献 特開昭56-29534 (JP, A)
特表2003-532720 (JP, A)
米国特許第5209825 (US, A)
特開昭61-197534 (JP, A)
特開昭53-63304 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
CAplus/REGISTRY (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
C07C 29/80
C07C 29/94
C07C 31/20