

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4949249号
(P4949249)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 319/20 (2006.01) C O 7 C 319/20
C O 7 C 323/52 (2006.01) C O 7 C 323/52
B O 1 J 19/02 (2006.01) B O 1 J 19/02

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-528639 (P2007-528639)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成17年7月12日 (2005.7.12)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2008-510739 (P2008-510739A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成20年4月10日 (2008.4.10)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/007530		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02006/021268	(74) 復代理人	100143959
(87) 国際公開日	平成18年3月2日 (2006.3.2)		弁理士 住吉 秀一
審査請求日	平成20年1月21日 (2008.1.21)	(74) 復代理人	100167852
(31) 優先権主張番号	102004041250.2		弁理士 宮城 康史
(32) 優先日	平成16年8月26日 (2004.8.26)	(74) 復代理人	100114292
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 来間 清志
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3-メチルチオプロピオンアルデヒドへの青酸の付加によって得られる付加生成物 2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルを、硫酸と反応させ、中間体の 2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドを経て、2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸を製造する方法において、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドへの 2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルの反応および 2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸への引続く反応を、使用される反応媒体に対して耐蝕性の、合金鋼および/またはニッケル合金から完成された反応容器中で実施し、かつ該反応容器の構造材料が、ASTM G4-68 により測定して、60 以下の温度で 0.06 mm p.a. 未満の削磨速度を有するか、または 110 以下の温度で 0.1 mm p.a. 未満の削磨速度を有し、その際、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドへの 2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルの反応を 60 以下の温度で、2.4602、2.4605 及び 2.4856 の群から選択される材料から完成された反応器、熱交換器、ポンプおよび管路中で実施することを特徴する、2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸を製造する方法。

【請求項 2】

反応器、熱交換器、ポンプおよび管路を材料 2.4602 から完成させた、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

反応器、熱交換器、ポンプおよび管路を材料 2.4605 から完成させた、請求項 1 記

載の方法。

【請求項 4】

反応器、熱交換器、ポンプおよび管路を材料 2 . 4 8 5 6 から完成させた、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ酪酸への 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブチルアミドの加水分解工程を 1 1 0 以下の温度で材料 2 . 4 6 0 5 からなる反応器中および熱交換器中で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ酪酸への 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブチルアミドの加水分解工程を 1 1 0 以下の温度で材料 2 . 4 6 0 2 または 2 . 4 6 0 5 からなる管路中で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

方法を材料 2 . 4 6 0 5 からなる管路で実施する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ酪酸への 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブチルアミドの加水分解工程を 1 1 0 以下の温度で材料 2 . 4 6 0 5 からなるポンプで実施する、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、異なる処理工程に対して特殊な作用物質の使用を記載する、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ酪酸の製造法に関する。

【0002】

従来技術

栄養素を改善する飼料添加剤は、現在、動物の栄養の無視することのできない成分である。この飼料添加剤は、栄養提供物のよりいっそう良好な評価に使用され、成長を刺激し、タンパク質形成を促進する。この添加物の最も重要な点の 1 つは、なかならず家禽類の飼育において飼料添加剤として卓越した立場を占める必須アミノ酸のメチオニンである。しかし、この分野において、所謂メチオニン代替物、例えばメチオニン - ヒドロキシ類縁物（略して MHA）は、相当に重要な者である。それというのも、このメチオニン - ヒドロキシ類縁物は、そのために公知のアミノ酸と類似した成長刺激特性を有するからである。

【0003】

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ - 酪酸のラセミ形は、久しく公知のメチオニン代替物であり、このメチオニン代替物は、主に動物の栄養の点で、殊に家禽類の飼育の際に飼料添加剤として使用されている。この MHA は、メチオニンの代わりに使用されることができ、前記の記載のように、例えば家禽類の場合の胸部の肉の収量を改善する。更に、この MHA は、カルシウム塩の形で腎臓の能力を治療する際に製薬学的にも使用されている。

【0004】

MHA は、多くの場合に水性濃厚物の形で使用され、この場合この MHA は、モノマーと共になおオリゴマー、主に二量体および三量体の線形エステル酸の或る程度の含量を含有する。前記オリゴマーの含量は、製造条件および選択された濃度に依存する。

【0005】

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ酪酸は、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブチロニトリルの水および逐次の加水分解によって硫酸媒体中で連続的または回分的に製造されることは、一般に公知である。

【0006】

合成は、例えば欧州特許出願公開第 0 8 7 4 8 1 1 号明細書の記載によるが、しかし独占的にではなく、次のように実施される：

10

20

30

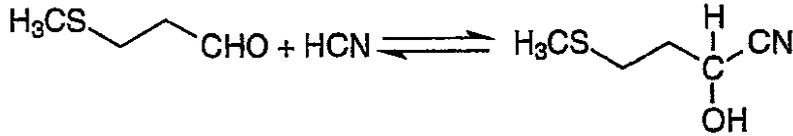
40

50

MHAを製造するための一般的な方法は、3-メチルチオプロピナルデヒド、メチルメルカプトプロピオンアルデヒドまたはMMPとも呼ばれる、から出発し、シアン化水素と反応され、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリル、MMP-シアンヒドリンまたはMM-CHとも呼ばれる、に変わる(反応式I)。

【0007】

【化1】



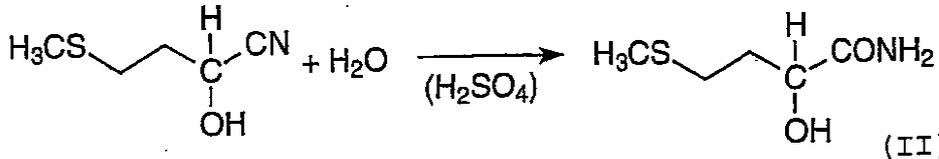
10

(I)

【0008】

引き続き、生成されたMMP-シアンヒドリンは、通常、強い鉱酸、例えば硫酸または塩酸で2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミド、MHA-アミドとも呼ばれる、の中間段階を経て(反応式II)

【化2】



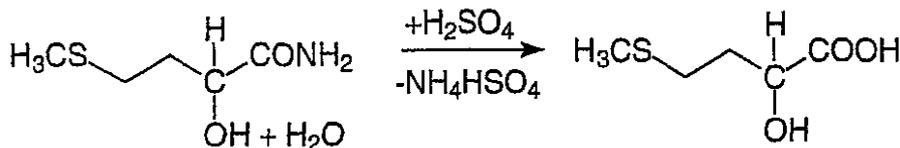
20

(II)

加水分解され、メチオニンヒドロキシ類縁物(MHA)に変わる(反応式III)。

【0009】

【化3】



30

(III)

【0010】

この加水分解は、一段階ならびに二段階で実施されてよく、この場合"段階"とは、MMP-CHの加水分解のために、1回または2回鉱酸および/または水が添加されることであると理解すべきである。

【0011】

即ち、例えばMMP-CHの加水分解は、第1の段階でMMP-CHが60~85質量%、有利に65~80質量%の硫酸で1.0:0.5~1:1.0、有利に1:0.6~1:0.95のMMP-CH対H₂SO₄のモル比で30~90、有利に50~70の温度でMHA-アミドの製造のために加水分解されるように実施される。この場合、MMP-シアンヒドリンからMHA-アミドは、生成され、この場合生成される混合物は、さらに本質的に未反応のMMP-シアンヒドリンを含有していない。

【0012】

加水分解は、殆んど定量的に進行する。MHA-アミドは、第2の段階で水を添加しながらH₂SO₄のさらなる添加なしに(例えば、硫酸濃度は、40%未満に調節される)140まで、有利に110以下の温度で加水分解される。

50

【 0 0 1 3 】

更に、一般に単に下降流法 "Downstream-Prozess" によって区別される他の方法が記載されている。即ち、特告平 7 - 9 7 9 7 0 号公報には、M H A を反応混合物からメチルイソブチルケトンで抽出することが記載されている。欧州特許出願公開第 8 6 3 1 3 5 号明細書には、重硫酸アンモニウムを加水分解溶液に添加する別の方法が記載されている。反応後に、水と不混和性の有機溶剤が添加され、結果として、有機相中で M H A の含量が増加する。更に、水相に水混和性の有機溶剤を添加することができ、相応する硫酸アンモニウムが沈殿することが記載されている。

【 0 0 1 4 】

更に、有機抽出溶剤の使用なしに M H A を取得する方法は、例えば米国特許第 4 9 1 2 2 5 7 号明細書または欧州特許出願公開第 1 1 4 9 0 7 3 号明細書中に記載されている。前記方法の全ての場合に、異なる p H 値および相応する腐食性を有する複雑な組成の異なる媒体が存在する。この腐食性は、上記方法で間違った材料選択による修理のための毎年著しい出費手段が必要であることをまねく。

【 0 0 1 5 】

通常、腐食性の複雑な媒体中での生産過程に必要とされる装置および管路は、エナメル塗装された構造部材から完成されており、周知のように酸性媒体に対して高い耐食性を示す。エナメル塗装された構造部材は、特に取り付けまたは日常の生産稼働の際に発生するような機械的負荷に対して極めて敏感であるという欠点を有する。エナメル塗装された表面がまず最初に損傷される場合には、腐蝕は、もはや阻止することができない。それというの、担持材料は、一般に周知のように酸性媒体に対して殆んど安定性でない標準鋼からなるからである。

【 0 0 1 6 】

更に、エナメル塗装された構造部材の欠点は、特殊な生産場所で面倒にも予め完成させなければならず、しばしば望ましい寸法で使用することができないことにある。これは、場合によっては装置中での長い静置およびそれから生じる経済的損失をまねきうる。エナメル塗装された構造部材の劣悪な熱伝達係数のために、例えば相応する熱交換器は、大容量的に完成させなければならない。これは、同様に高い投資費用の形を取る。

【 0 0 1 7 】

更に、エナメル塗装された構造部材の欠点は、制限された完成可能性のためにこれから生じる高い数の必要とされるフランジ結合にあり、この場合このフランジ結合は、潜在的な漏れ可能性として環境保護手段のために特に使用されることが必要とされる。更に、材料のエナメルの欠点は、完成技術的の困難なために、特殊な資金保護的な装置の完成の際に構造的な自由度が著しく制限されていることに見出すことができる。

【 0 0 1 8 】

実際に、例えば 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ酪酸を製造するための連続的方法のために、特許出願 W O 9 6 / 4 0 6 3 0 には、使用される反応装置、ポンプおよび熱交換器の場合には、耐蝕性材料に注意すべきであるが、この場合には、問題となる記載を欠いている。

【 0 0 1 9 】

Dechema-Werkstoff-Tablle (1969, 1971) には、硫酸媒体に対してオーステナイト鋼が推奨されているが、しかし、反応に必要とされる濃度および温度の点で安定性でないことが確認されている。記載された削磨速度は、場合によりこの削磨速度により生じる重金属負荷に関連して栄養ケージ中に到達する最終製品 M H A に対して許容することができない。材料の耐蝕性は、一般に例えば、mm p . a . での削磨速度の測定によって、腐蝕が行なわれた基準 (Roempp's Lexikon der Chemie, 1990, 第2344頁中の定義) として測定される。

【 0 0 2 0 】

当該の場合に関連して、6 0 以下の温度で少なくとも 0 . 0 6 mm p . a . 未満または 1 1 0 以下の温度で 0 . 1 0 mm p . a . 未満の削磨速度を有する材料は、耐蝕

10

20

30

40

50

性とみなすことができる。

【0021】

また、Dechema-Werkstoff-Tabelle (1969), 硫酸の章, 第17頁に記載されているように、銅を合金化することによって、耐蝕性を著しく上昇させることができるが、しかし、削磨速度は、さらに不満足にも高い。NiCrMoCu合金には、31~82%の硫酸水溶液および20 を上回る温度で、所謂安定性が欠けている部分が存在する。削磨速度は、例えば80 および10~78%の硫酸濃度で1年につき(p.a.)約0.1mmである。

【0022】

また、H. Zitter, Werkstoff und Korrosion 7 (1957), 758の記載により、組成物Cr 18%、Ni 22%、Mo 3%および銅2%の鋼は、60~80%の硫酸の濃度範囲内で1.8mm p.a.までの削磨速度を有することは、公知である。更に、Dechema-Werkstoff-Tabellの記載から、ニッケル合金が硫酸媒体中で耐蝕性であることは、公知である。即ち、例えばHastelloy F (Ni 48%, Cr 22%, Fe 15%, Mo 6.5%, NS+Ta 2%)に関連して、室温で2~96%の濃度範囲内での良好な安定性が記載されている。66または80の温度の場合には、MHA法にとって受け入れることができない、8mm p.a.未満の削磨速度が記載されている。更に、型(NiMo18Cr17W)のニッケル-モリブデン-クロム合金は、室温で全ての硫酸濃度に耐えることが報告されている。

【0023】

70 および15%未満の硫酸濃度の場合、削磨は、なお有利であることを示す。よりいっそう高い濃度の場合、削磨速度は、最高値で0.5~0.75mm p.a.までである。即ち、例えばNickel-Informationsburo GmbH, Duesseldorf (1961, 10月), 第36頁の記載によれば、合金のHastelloy C (Ni 54%, Mo 16%, Cr 16%, W 4%, Fe 4~6%, C 0.05~0.07%)に関連して、70 で40%の硫酸中で削磨速度は、0.2mm p.a.である。ジルコニウムは、受け入れることができる腐蝕速度を有する、上記の反応条件に適した唯一の材料と見なすことができるが、このジルコニウムは、多数の用途に場合に経済的視点から問題にならない。

【0024】

また、テフロン被膜を有する標準鋼または別の可能な材料が挙げられるが、しかし、この材料についての詳細には立ち入らないことにする。WO 96/40630の実施例22には、テフロン被膜を有する標準鋼から完成された流動管の使用が記載されている。このような複合構造材料は、エナメルと同様の欠点を有するが、しかし、例えば構成/完成の際の熱通過係数および/または自由度に対しては、まさしく欠点を有しない。

【0025】

発明の課題

従って、本発明の課題は、上記方法のそれぞれの処理段階に適した、機械および装置のための構造材料を提供することである。

【0026】

発明の詳細な記載

ところで、2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸の製造のために、一般に上記欠点を有しない材料が見出された。即ち、過剰のフランジ結合は、使用可能な継目技術のために回避させることができる。前記材料は、高度に漏れ感性を減少させ、改善された環境保護に著しく貢献する。一般に生産稼働において取付けの際に発生する機械的負荷は、腐蝕挙動に影響を及ぼす損傷を全く生じない。反応装置の構造的最適化は、制限されていない。低い熱通過抵抗のために、例えば資金保護性の僅かな構造体積を有する熱交換器を完成させることができる。

【0027】

本発明の1つの視点は、3-メチルチオプロピオンアルデヒドへの青酸の付着によって得られる付加生成物2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルを、中間体の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドを経て硫酸と反応させることにより、2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸を製造する方法であり、この方法は、2-ヒドロキシ-4-メ

10

20

30

40

50

チルチオブチルアミドへの2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルの反応および2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸への引続く反応を、使用される反応媒体に対して耐蝕性の、合金鋼または相応するニッケル合金から完成された反応容器中で実施することによって特徴付けられる。

【0028】

本発明のもう1つの視点は、3-メチルチオプロピオンアルデヒドへの青酸の付着によって得られる付加生成物2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルを中間体の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドを経て硫酸と反応させることにより、2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸を製造する方法であり、この方法は、60 以下の温度で0.06 mm p. a. 未満、有利に0.025 mm p. a. 未満、特に有利に0.015 mm p. a. 未満、殊に有利に0.01 mm p. a. 未満の削磨速度を有し、110 以下の温度で0.1 mm p. a. 未満、有利に0.06 mm p. a. 未満、特に有利に0.05 mm p. a. 未満、殊に有利に0.035 mm p. a. 未満を有する合金鋼または相応するニッケル合金からなる反応容器中で実施されることによって特徴付けられる。

10

【0029】

上記刊行物の記載とは異なり、意外なことに、型、例えばXNiMoCuまたはNiMoCrWの合金を上記の処理条件下で使用しうることが見出された。意外なことに、型X1NiMoCu、例えばX1NiCrMoCu32287(1.4562)およびNiMoCrW、例えばNiMo16Cr15W(Hastelloy C-246)の合金は、MHA処理で支配的な条件で受け入れることができる削磨速度を有することが見出された。しかし、型X1NiMoCuN、例えば型X1NiMoCuN25205(1.4539)またはX1NiCrMoCu31274(1.4563)の合金は、不適當である。更に、型NiCr23Mo16Al(2.4605)またはNiCr22Mo9Nb(2.4856)の材料は、意外なことに適當であることが判明した。

20

【0030】

詳細には、相応する処理過程のために次の材料が見出された：

2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドへの2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルの反応の処理工程のためには、60 以下の温度、反応器、熱交換器、ポンプおよび管路のために構造材料として材料2.4602、2.4605、2.4856、1.4562が適している。

30

【0031】

合金の分級は、1992年のDIN EN 10027-2の記載により行なわれた。

【0032】

110 以下の温度での2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸への2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドの所謂加水分解工程のためには、反応器および熱交換器の構造にとって、材料2.4605だけが適していることが見出された。管路のためには、材料2.4602および2.4605が適している。ポンプのための構造材料としては、材料2.4819(Hastelloy C-276)および2.4605が適していることが見出された。

40

【0033】

次に、本発明を実施例につき詳説する。この実施例は、本発明の説明のためだけに使用され、本発明は、この方法および範囲に制限されるものではない。

【0034】

実施例1

2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリルを65~70%の硫酸の存在下に50~60 で反応させ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミドに変える反応容器に型1.4562の材料試料を備えさせ、250時間後に評価した。0.01 mm p. a. 未満の削磨速度を測定した。

【0035】

実施例2

50

実施例 1 の記載により実施したが、しかし、型 2 . 4 6 0 5 の材料試料を使用した。0 . 0 1 mm p . a . 未満の削磨速度を測定した。

【 0 0 3 6 】

実施例 3

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブチルアミドを水の添加（硫酸濃度 4 0 % 未満）によって 1 1 0 で反応させ、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオ酪酸に変える反応容器に型 2 . 4 6 0 2 の材料試料を備えさせ、2 5 0 時間後に評価した。0 . 0 3 1 mm p . a . 未満の削磨速度を測定した。

【 0 0 3 7 】

実施例 4

実施例 3 の記載により実施したが、しかし、型 2 . 4 6 0 5 の材料試料を 5 0 0 時間反応条件に晒した。0 . 0 2 mm p . a . 未満の削磨速度を測定した。

【 0 0 3 8 】

実施例 5

実施例 1 の記載により実施したが、しかし、型 2 . 4 8 5 6 の材料試料を使用した。0 . 0 1 mm p . a . 未満の削磨速度を測定した。

【 0 0 3 9 】

比較例 A

実施例 4 の記載により実施したが、しかし、型 E m a i l l e W W G 9 1 1 (供給者 Pfaudler 社 , Pfaudler Strasse D-68723 Schwetzingen) を使用した。0 . 0 2 1 mm p . a . 未満の削磨速度を測定した。

【 0 0 4 0 】

比較例 B

比較例 A の記載により実施した。E m a i l l e 3 0 0 9 (供給者 DeDietrich 社 , Niederbronn/Frankreich) を使用した。削磨速度は、0 . 0 3 3 mm p . a . であった。

【 0 0 4 1 】

比較例 C

実施例 1 の場合と同様の反応条件を選択したが、しかし、型 1 . 4 5 3 9 の材料を使用した。削磨速度は、0 . 0 6 9 mm p . a . であった。

【 0 0 4 2 】

比較例 D

実施例 1 の記載により実施したが、しかし、型 1 . 4 5 6 3 の材料試料を使用した。0 . 0 6 mm p . a . の削磨速度を測定した。

【 0 0 4 3 】

比較例 E

実施例 3 の記載により実施したが、しかし、型 1 . 4 5 6 2 の材料を 2 5 0 時間反応条件に晒した。0 . 3 7 mm p . a . の削磨速度を測定した。

【 0 0 4 4 】

前記試験は、A S T M G 4 - 6 8 の記載により行なった。この場合には、当該材料からなる酸洗いされたクーポン (6 0 × 2 0 mm) を反応媒体中で使用した。酸洗いを室温で 1 ~ 2 時間実施した。酸洗い溶液として 2 4 体積 % の H F 水溶液 (4 0 %) 、 8 体積 % の H N O 3 水溶液 (6 5 %) を水中で使用した。

【 0 0 4 5 】

試験時間の経過後の、前記試料を順次に水およびアセトンで洗浄し、引続き熱風ブローアードで一定の質量になるまで乾燥した。

【 0 0 4 6 】

更に、腐蝕によって必然的な質量損失を計量およびクーポンの元来の質量との比較によって測定した。質量損失から mm p . a . での削磨速度を算出した。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

試験された全ての材料とその組成についての要約は、第1表中に記載されている。実施例1～5、ならびに比較例A～Eの結果は、第2表中に記載されている。

【0048】

【表1】

第1表

HMA法で使用するための材料
(%での組成のための記載)

材料 No.	省略名	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N	W	Nb	Mn	Co
1.4539	X1NiCrMoCuN 25 20 5	残分	19-21	24-25	4-5	1-2	----	0,04-0,15	----	----	----	----
1.4562	X1NiCrMoCu 32 28 7	残分	26-28	30-32	6-7	1-1,4	----	0,15-0,25	----	----	----	----
1.4563	X1NiCrMoCu 31 27 4	残分	26-28	30-32	3-4	0,8-1,5	----	----	----	----	<=2	----
2.4602	NiCr21Mo14W	2-6	20-22,5	残分	12,5-14,5	----	----	----	2,5-3,5	----	----	< 2,5
2.4605	NiCr23Mo16Al	最大1,5	22-24	残分	15-16,5	----	0,1-0,4	----	----	----	最大0,5	最大0,3
2.4819	NiMo16Cr15W (Hastelloy C-276)	4-7	15-16,5	残分	15-17	----	----	----	3-4,5	----	----	< 2,5
2.4856	NiCr22Mo9Nb	4	22	残分	9	----	----	----	----	3,8	----	----

【0049】

10

20

30

40

【表 2】

第 2 表

実施例 / 比較例	材料	温度 °C	使用時間 (h)	削磨速度 mm p.a.	材料の適合
1	1.4562	50-60	250	<0,01	あり
2	2.4605	50-60	250	<0,01	あり
3	2.4602	110	250	0,031	あり
4	2.4605	110	500	0,02	あり
5	2.4856	50-60	250	<0,01	あり
A	Emaille WWC911	110	500	0,021	あり
B	Emaille 3009	110	500	0,033	あり
C	1.4539	50-60	250	0,069	なし
D	1.4563	50-60	250	0,06	なし
E	1.4562	110	250	0,37	なし

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
- (72)発明者 アレクサンダー メラー
ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン フィリップ-ライス-シュトラッセ 10
- (72)発明者 ハンス-アルブレヒト ハッセベルク
ドイツ連邦共和国 グリュンダウ-リープロス ゾンマーベルクシュトラッセ 34
- (72)発明者 ハラルト ハイנטツェル
ドイツ連邦共和国 アルテンシュタット テプファーシュトラッセ 2
- (72)発明者 フォルカー ヘフナー
ドイツ連邦共和国 ランゲンゼルボルト アム ブリュール 8

審査官 太田 千香子

- (56)参考文献 特表平11-508876(JP,A)
特開2003-104959(JP,A)
KIRCHHEINER R, WERKSTOFFE UND KORROSION, VERLAG CHEMIE GMBH., 1992年 8月 1日,
Vol.43, No.8, P.388-395
KOEHLER M, WERKSTOFFE UND KORROSION, VERLAG CHEMIE GMBH., 1995年 1月, Vol.46, No.
.1, P.18-26

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 319/20
C07C 323/52
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)