

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4177252号
(P4177252)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/89 (2006.01)

B O 1 J 23/89

Z

C O 7 D 307/08 (2006.01)

C O 7 D 307/08

C O 7 D 307/33 (2006.01)

C O 7 D 307/32

F

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-512217 (P2003-512217)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月3日(2002.7.3)
 (65) 公表番号 特表2004-538134 (P2004-538134A)
 (43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/007341
 (87) 国際公開番号 W02003/006445
 (87) 国際公開日 平成15年1月23日(2003.1.23)
 審査請求日 平成17年3月17日(2005.3.17)
 (31) 優先権主張番号 101 33 054.5
 (32) 優先日 平成13年7月7日(2001.7.7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無水マレイン酸の水素化によるテトラヒドロフランの選択的製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無水マレイン酸を気相中で水素化するための触媒において、前記触媒が、酸化銅 40 ~ 92 質量%、パラジウム化合物 0.005 ~ 5 質量%および A 1 の酸化物の群から選択される酸化担体材料 2 ~ 59.99 質量%を有することを特徴とする、無水マレイン酸を気相中で水素化するための触媒。

【請求項 2】

該パラジウム化合物が、酸化パラジウムおよび/または硝酸パラジウムを有する、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

無水マレイン酸を、気相中で水素化する方法において、水素化を請求項 1 または 2 に記載の無水マレイン酸を気相中で水素化するための触媒の存在で実施することを特徴とする方法。

【請求項 4】

GHSV が、100 ~ 10000 h⁻¹ の値である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

反応温度が、200 ~ 300 の値であり、反応の間の圧力が 1 ~ 20 バールの値である、請求項 3 または 4 に記載の方法。

【請求項 6】

無水マレイン酸の濃度が、0.5 ~ 5 体積%の値である、請求項 3 から 5 までのいずれ

10

20

か 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1 または 2 に記載の無水マレイン酸を気相中で水素化するための触媒を製造する方法において、酸化銅および酸化アルミニウムを含有する触媒を、酸化パラジウムおよび/または硝酸パラジウムの溶液と混合し、乾燥し、かつ選択的にか焼することを特徴とする触媒の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マレイン酸およびコハク酸およびこれらの酸の誘導体の群から選択される基質を気相中で接触水素化することによる、場合によりアルキル置換された γ -ブチロラクトンおよびテトラヒドロフランを製造する方法に関する。本発明の範囲内で、これらの誘導体は、エステルおよび無水物であると解釈され、その際、これらは酸のように 1 個以上のアルキル置換基を有していてもよい。酸化銅、パラジウムおよび/またはパラジウム化合物ならびに少なくとも 1 種の他の酸化金属からなる完全触媒を使用する。

10

【0002】

無水マレイン酸 (MSA) の気相水素化による γ -ブチロラクタム (GBL) およびテトラヒドロフラン (THF) の製法は、長年公知の反応である。この接触反応を実施するために、文献には多くの触媒系が記載されている。これらは、殆ど Cr-含有である。触媒の組成物および選択される反応パラメーターに応じて、種々の生成物分布がこのような触媒を用いて達成される。

20

【0003】

MSA とは別に、GBL と THF を製造するために可能な他の出発物質は、マレイン酸自体、コハク酸およびその無水物ならびにこれらの酸のエステルである。アルキル置換基を有する GBL および THF を製造すべき場合には、上記の酸、エステルおよび無水物から由来する相応のアルキル置換種を使用することができる。

【0004】

米国特許第 3065243 号明細書には、クロム酸銅が触媒として作用することが開示されている。詳細な説明と実施例によれば、相当量の無水コハク酸 (BSA) が、この反応方法の際に形成され、かつ循環しなくてはならない。公知のように、この場合に、BSA の結晶化またはこれらにより形成されるコハク酸、これに続くパイプ詰まりによる処理法上の問題が生じる。

30

【0005】

MSA を水素化するための他のクロム酸銅触媒の開示は、例えば、文献 US 3580930、US 4006165、EP-A 638565 ならびに WO 99/38856 にある。これらの開示によれば、ここで記載される触媒を用いて GBL の高い収率が達成できている。THF は、それぞれの場合に微量にしか形成されない。しかし、より多くの THF が多くの理由で要求される。

【0006】

これを可能にする方法は、米国特許第 5072009 号明細書に記載されている。この特許で使用する触媒は、一般式 $Cu_lZn_bAl_cMdO_x$ の式を有し、式中、M は、元素の周期系の IIA および IIIA、VA、VIIII 族、Ag、Au、IIIB ~ VIIIB 族ならびにランタニドおよびアクチノイドから成る群から選択される少なくとも 1 つの元素であり、b は、0.001 ~ 500 の数であり、c は、0.001 ~ 500 の数であり、d は、0 ~ 200 の数であり、かつ x は、価数のバランスに必要な酸素原子の数に相当する。この特許に相当する触媒はクロムを含有する必要がないと記載されているにもかかわらず、全ての実施例でクロム含有触媒が記載されている。これらの実施例によれば、96% の最大の THF 収率が得られており、かつ水素化は、20 ~ 40 バールの圧力で実施されている。

40

【0007】

50

M S Aを水素化するための2工程触媒系が、米国特許第5 1 4 9 8 3 6号明細書に記載されている。一番目の工程の触媒は、クロム不含であるのに対して、二番目の工程の触媒は、C u - Z n - C r - 酸化物をベースとしている。

【0008】

上記の全ての触媒系の原則的な欠点は、酸化クロムの存在であり、その使用は、その急速な毒性ゆえに回避されるべきである。G B LをM S Aの水素化により製造するためのこのようなC r - 不含触媒系は、従来技術にも記載されている。このような触媒系の例は、文献W O 9 9 / 3 5 1 3 9 (C u - Z n - 酸化物)、W O 9 5 / 2 2 5 3 9 (C u - Z n - Z r) ならびにU S 5 1 2 2 4 9 5 (C u - Z n - A l - 酸化物)に記載されている。これらの触媒系の全ては、98%までの高いG B L収率を可能にし、この場合に、T H Fの形成は、全く検出されないか、もしくは極わずかにしか検出されない。公知のように、T H Fの形成が、反応温度の増大または反応器中の長い滞留時間により促進されるにもかかわらず、不所望な副生成物、例えば、ブタノール、ブタン、エタノールまたはエタンの含分が同時に増大してしまう。

10

【0009】

M S AをG B Lに気相水素化するためのC u - 酸化物とA l - 酸化物からのみ成る触媒は、W O 9 7 / 2 4 3 4 6に開示されている。これも、上記の段落で記載された文献に開示された方法のように同じ欠点、すなわち、発熱反応条件によってだけ増大するT H Fの僅かな形成が見られる。

【0010】

20

原則として、W O 9 7 / 2 4 3 4 6で記載されたものと同じ組成を有する、すなわち、C u - A l - 酸化物をベースとする触媒の使用は、J P 2 2 3 3 6 3 1にも開示されている。この発明の目的は、少量のG B Lだけを含むか、またはG B Lを全く含まずに、主要生成物としてT H Fと1, 4 - ブタンジオールが形成されるようにM S Aの水素化を実施することである。従って、これは、混合C u - A l 酸化物をベースとする触媒を使用することにより、ならびに特定の反応条件を遵守することにより達成される。この方法を用いて得られる一般的な混合物は、約15 ~ 20 mol %の1, 4 - ブタンジオールと60 ~ 80 mol %のT H Fを含有し、その際、一例として、T H Fの量を99 mol %以上まで増大させることさえできる。これは、G B Lを溶剤として使用し、しかも大過剰量で使用して達成される。これとは反対に、溶剤なしに運転する場合には、収率が約75%の値まで著しく低下してしまう。

30

【0011】

米国特許第4 1 0 5 6 7 4号明細書には、マレイン酸、コハク酸またはこれらの無水物の場合により担持されたC u - P dまたはC u - P t触媒上で水素化する方法が開示されている。この発明の目的は、G B Lを高い収率で製造し、かつT H Fおよびブタノールのような副生成物を出来るだけ僅かに形成することにある。このために、実施例では、例外なくケイ酸マグネシウムが有利に担体として使用されている。この発明による触媒は、90%を上回るG B Lへの選択性を達成しており、T H Fへの選択性は、一般的には2 ~ 10%であると報告されている。

【0012】

40

上記の文献で記載された全てタイプの触媒は、これらが大量の不所望な副生成物を形成するか、またはG B Lを製造する場合にだけ満足できる活性が達成されるという欠点を有する。触媒はC rも頻繁に含有してしまう。

【0013】

本発明の課題は、高い選択性で場合により置換されたT H Fを生じる、マレイン酸および/またはコハク酸および/または上記の誘導体を気相水素化するための触媒を提供することである。この触媒は、相応する反応条件下で、同時に少量だけの不所望な副生成物の形成を伴って、T H Fの高い収率を可能にすべきである。この場合に、触媒はC r不含であるべきである。

【0014】

50

前記の課題は、気相中で C_4 -ジカルボン酸および/またはそれらの誘導体を水素化するための触媒により達成されることが見出され、前記触媒は、

- a) 酸化銅(CuO) 20 ~ 94 質量%、有利に CuO 40 ~ 92 質量%、特に CuO 60 ~ 90 質量%、および
- b) パラジウムおよび/またはパラジウム化合物 0.005 ~ 5 質量%、有利に 0.01 ~ 3 質量%、特に 0.05 ~ 2 質量% (金属パラジウムとして計算して)、および
- c) Al、Si、Zn、La、Ce、元素の周期系のIIIA ~ VIIIA族ならびにIAおよびIIA族の元素の酸化物から成る群から選択される酸化担体 2 ~ 79.995 質量%、有利に 5 ~ 59.99 質量%、特に 8 ~ 39.95 質量%から成ることに特徴付けられる。

10

【0015】

本発明の触媒は、場合によりアルキル置換されたテトラヒドロフランが主要生成物として生じ、さらに90%を著しく上回る収率で形成されるように、気相中での C_4 -ジカルボン酸および/またはそれらの誘導体の水素化を可能にする。意外にも、パラジウムを活性金属として添加することが、THFの選択性に著しい影響を及ぼすことが見出された。

【0016】

本発明では、元素の周期系の族は、旧IUPAC命名法により表示されている。

【0017】

本発明に関して、 C_4 -ジカルボン酸およびそれらの誘導体という用語は、マレイン酸およびコハク酸を意味し、その際、これらは、1個以上の C_1 ~ C_6 -アルキル置換基を有し、ならびに場合によりアルキル置換されたこれらの酸の無水物およびエステルを意味すると解釈される。このような酸の1例は、シトラコン酸である。MSAを使用するのが有利である。製造されたTHFは、使用される出発物質に依存して、1個以上のアルキル置換基を有していてもよい。

20

【0018】

本発明の触媒は、自体公知の酸化銅、パラジウムおよび/またはパラジウム化合物、有利に、酸化パラジウムおよび/または硝酸パラジウム、ならびに酸中心を有する酸化担体を有する。触媒はCrを含有しないのが有利である。触媒は、成形品として、例えば、棒状押出物、ひだ付押出物、他の押出形、ペレット、リング、球状物および顆粒物として使用できる。

30

【0019】

適切な担体材料は、Al、Si、Zn、La、Ceから成る群からの元素、IIIA ~ VIIIA族ならびにIAおよびIIA族の元素の酸化物1種以上である。担体は、有利には適切な数の酸中心を有する。Al、Si、Ti、Zn、Zrおよび/またはCeから成る群からの元素の酸化物を使用するのが有利である。Alが特に適切である。担体は、全体の触媒に対して、< 80 質量%の量で使用される。酸化銅の量は、> 20 質量%の値であり、パラジウムおよび/またはパラジウム化合物の量は、0.005 ~ 5 質量%である。

【0020】

本発明の触媒は、当業者に公知の通常の不純物の他に、専ら酸化銅、パラジウムおよび/またはパラジウム化合物および酸化アルミニウムから成るのが有利である。

40

【0021】

本発明の触媒は、さらに0 ~ 10 質量%の量で助剤を含有することができる。助剤とは、触媒製造の際の改善された加工性および/または触媒成形品の機械強度の増大に寄与する有機および無機材料であると解釈される。このような助剤は、当業者に公知であり、グラファイト、ステアリン酸、シリカゲルおよび銅粉が含まれる。

【0022】

本発明の触媒は、当業者に自体公知の方法により、例えば、全てもしくは少なくとも2種の成分を全て沈殿させ(共沈)、個々の成分を沈殿させ、引き続き例えば、ニーダリングまたはパンミリングにより完全に混合し、酸化担体を他の成分a)とb)と一緒に一工

50

程またはそれ以上の工程で含浸することにより製造される。さらに本発明の触媒は、成分 a)、b) および c) の不均一混合物を成形することによっても得られる。

【0023】

酸化銅が微分散され、かつ担体材料と完全に混合された形で生じる方法が有利であり、沈殿反応が特に有利である。本発明の触媒は、例えば、相応する金属カーボネートおよび/または水酸化物を水溶液中で沈殿させ、洗浄し、乾燥および焼することにより製造できる。金属カーボネートまたは水酸化物は、例えば、相応する金属塩を水中で溶解し、沈殿剤、有利には炭酸ナトリウム溶液を添加することにより得られる。金属塩として、例えば、ニトレート、スルフェート、クロリド、アセテートまたはオキサレートを使用できる。沈殿の後に、得られた沈殿物を濾別し、洗浄し、乾燥し、かつ所望の場合にか焼することができる。その際、パラジウムおよび/またはパラジウム化合物は、その他の成分と一緒に同時に沈殿させるか、または各々の処理工程で沈殿生成物に添加することができる。

10

【0024】

このように製造された成分 a) または成分 a) と b) からの活性組成物は、通常の方法で、例えば、パンミリングまたはニーダリングにより、場合によりバインダー、接着剤またはペプチダイザーの存在で担体 c) に設置することができる。担体材料 c) と、成分 a) と b) からの活性組成物を混合するために、他の公知の方法を使用することもできる。例えば、粉末または成形品としての担体材料を、活性組成物の前駆体物質（例えば、上記のニトレート、スルフェート、クロリド、アセテート、オキサレートまたは個々の金属または相応する溶液のヒドロキシド）と完全に混合し、被覆または含浸することができる。次に活性組成物を製造するために前処理された担体を熱処理する。

20

【0025】

しかし、触媒の製造は、成分 a) と c) を共沈させ、引き続き乾燥の後に相応して得られる組成物または前記組成物を圧縮した後に得られる成形品を、可溶性パラジウム化合物の水溶液、特にパラジウム塩溶液の水溶液、例えば、ニトレート、アセテート、アセチルアセトネート、プロピオネート、パラジウムテトラアミンアセテートまたはパラジウムテトラアミンニトレートの溶液、有利にはパラジウムニトレートの溶液と含浸させることにより行うのが特に有利である。

【0026】

パラジウム塩溶液と一緒に含浸した組成物または成形品は、引き続き、50 ~ 150 の温度で乾燥させ、所望の場合には、150 ~ 800 の温度で焼かれる。成形品を含浸するのが有利である。

30

【0027】

一般的には、使用前に触媒を反応中で活性化させる。通常は、水素処理を行う。このように、活性触媒種が製造される。これは、触媒混合物中に存在する酸化物を部分的に還元して、本発明の接触反応において活性である元素金属にすることにより達成される。

【0028】

本発明の触媒は、十分な運転寿命を有する。それにもかかわらず、運転時間の間に触媒の活性および/または選択性が低下する場合には、当業者に公知の方法により再生することができる。これには、高温で水素流中で触媒を還元処理することが含まれる。場合により、還元処理が酸化処理の前であってもよい。ここで、分子酸素を含有するガス混合物、例えば、空気を高温で触媒床に通すことができる。さらに触媒を適切な溶剤、例えば、メタノール、THF または GBL で洗浄し、引き続きガス流により乾燥させることもできる。

40

【0029】

反応に関しては、触媒が触媒床として配置されている反応器が適切である。反応の際に遊離された熱を適切な方法で除去するために管束反応器が特に有利である。MSA を気化し、水素含有ガス流と一緒に反応器を通す。高い水素含量を有する混合物が有利である。幾つかの場合には、他の気体状成分、例えば、水蒸気、炭化水素、例えば、メタン、エタンまたは n - ブタンまたは一酸化炭素の添加が選択性、活性または長期安定性に有利に作

50

用する。

【0030】

M S A の濃度は、0 . 1 ~ 5 体積 %、有利に 0 . 2 ~ 2 体積 % である。著しく高い M S A 濃度の場合には、M S A を反応器中で凝縮させ、触媒を液体フィルムで被覆する。上記よりも著しく低い濃度も原則として可能であるが、これらは、空時収率を減少させ、方法を不必要に高くしてしまう。反応温度は、150 ~ 400、有利に 200 ~ 300 の値に設定される。より高い温度は副生成物の形成を促進するのに対して、より低い温度は、不必要に触媒の活性損失を導く。圧力は、0 . 5 ~ 50 パール、有利に 1 ~ 20 パールの値に設定される。G H S V (Gas Hourly Space Velocity = 触媒床体積に対する標準状態での反応ガスの流量) は、完全な M S A の変換が達成されるように設定される。これは、生成物混合物の後処理をより簡単にし、かつ未反応の M S A の再循環を回避する。G H S V は、10 ~ 50000 h⁻¹、有利に 100 ~ 10000 h⁻¹ である。生成物混合物は、当業者に公知の方法により分離することができる。未反応の水素の少なくとも一部分を再循環させ、水素化で新たに使用するのが有利である。

10

【0031】

反応パラメーターのバリエーションにより所望の最終生成物の形成を制御できることが示された。これらは、特に、圧力、温度および G H S V である。従って、一般的に高い値の圧力および温度ならびに低い G H S V 値の場合に、増大した、部分的には専ら T H F だけの形成が観察される。これとは反対に、低い値の圧力および温度ならびに高い G H S V 値の場合には、増大した G B L の形成を導く。

20

【0032】

本発明をさらに以下の実施例により説明する。

【0033】

比較例 V 1 :

C u O / A l₂ O₃ - 触媒ペレットの製造

加熱可能で、かつ攪拌機が備えられた沈殿容器中に水 3 リットルを装入し、かつ 80 まで加熱した。この沈殿容器に 1 時間にわたり水 4000 ml 中の C u (N O₃)₂ * 2 . 5 H₂ O 1754 g と A l (N O₃)₃ * 9 H₂ O 2944 g から成る金属塩溶液を 20 質量 % の炭酸ナトリウム溶液と同時に、攪拌しながら供給した。炭酸ナトリウムの供給量は、沈殿溶液中で p H 値 6 が設定されるように選択した。金属塩溶液が完全に添加された後に、沈殿容器中で p H 値 8 が達成されるまでさらに炭酸ナトリウム溶液を供給し、かつこの p H 値でさらに 15 分間攪拌した。炭酸ナトリウム溶液の全体の消費は、11 kg であった。形成された懸濁液を濾別し、かつ流出する洗浄水がニトレートを含みなくなるまで水で洗浄した (< 25 ppm)。はじめにフィルターケーキを 120 で乾燥させ、引き続き 600 で焼した。

30

【0034】

この材料 600 g をグラファイト 18 g と強力に混合し、顆粒化して、それぞれ 3 mm の直径と高さを有するペレットにした。

【0035】

例 2 :

本発明による C u O / P d O / A l₂ O₃ - 触媒の製造

0 . 33 c m³ / g の水吸収能を有する例 1 からのペレット 550 g を、含浸ドラム中で、水 172 ml 中の硝酸パラジウムとしての P d 2 . 76 g を含有する溶液で均一に噴霧し、100 で乾燥させ、最後に 350 で 2 時間か焼した。

40

【0036】

比較例 V 3 :

C u O / P t O / A l₂ O₃ - 比較触媒の製造

0 . 33 c m³ / g の水吸収能を有する例 1 からのペレット 550 g を、含浸ドラム中で、水 172 ml 中の硝酸白金としての P t 2 . 76 g を含有する溶液で均一に噴霧し、100 で乾燥させ、最後に 350 で 2 時間か焼した。

50

比較例 V 4、例 5、比較例 V 6：

無水マレイン酸の水素化

比較例 V 1 または例 2 のペレット化された触媒成形品 100 ml を、それぞれ同じサイズのガラスリング 100 ml と混合し、内径 27 mm を有する管状反応器中に充填した。油を循環させることにより反応器を温度処理し、かつ反応ガスを上から下へ向かって反応器に通した。MSA を熔融物として 200 で運転される蒸発器にポンプ供給し、ここで水流の中で蒸発させた。次に 1.2 体積% の MSA 濃度を有する MSA - 水素 - 混合物を反応器に通し、かつ触媒床の上で予備加熱した。MSA の変換は、全ての実施例で完全であった。

【0037】

10

MSA - 水素混合物を供給する前に、触媒を水素で予備処理した。このために、初めに大気圧で 200 Nl / h 窒素を通し、同時に 1 時間以内に 180 の触媒床中の温度まで加熱した。この後に窒素流を 950 標準 l / h まで増大させ、かつ付加的に 50 Nl / h 水素を供給した。この場合に触媒床中で約 250 までの僅かな温度増大がホットスポット (hot-spot) で観察された。ホットスポットは、反応器の入り口から反応器の末端まで反応器を移動した。全ての触媒床中の温度が 190 まで低下した後に、窒素流を 900 Nl / h まで減少させ、かつ水流の量を 100 Nl / h まで増大させた。窒素流を徐々に止め、かつ水素流を徐々に 250 Nl / h まで増大させた。

【0038】

触媒の活性を比較するために GHSV を 2500 ~ 6000 h⁻¹ まで増大させた。

20

【0039】

【表 1】

実施例 の番号	触媒の 番号	T [°C]	GHSV [1/h]	S _{BSA} [mol-%]	S _{GBL} [mol-%]	S _{THF} [mol-%]	S _{Rest} [mol-%]	空時収率 [g _{THF} / h1触媒]
V 4	V 1	250	2500	0	0	93	7	89
		250	3000	< 1	13	83	7	95
		250	6000	30	62	7	1	16
5	2	250	2500	0	0	89	11	85
		250	3000	0	0	91	9	104
		250	6000	0	0	93	7	212
V 6	V 3	250	2500	0	2	76	22	73
		250	3000	10	71	15	4	17
		250	6000	32	59	7	2	16

S_{xxx} = それぞれの生成物の選択性

【0040】

表に示されているように、比較例 1 の Pt - 不含触媒の場合には、テトラヒドロフランへの最大の空時収率は、3000 h⁻¹ の GHSV で達成された。93 % の THF 選択性は、触媒が 89 g_{THF} / h1 触媒 の空時収率の場合に達成された。

【0041】

これに対して、例 2 の本発明による触媒の場合には、同じ 93 % のテトラヒドロフラン選択性で、212 g_{THF} / h * 1 触媒 までの空時収率の増大が達成された。それに対して、比較例 3 の白金でドーピングされた触媒は、ドーピングされていない系に対して、より乏しい活性およびテトラヒドロフランへの選択性を示した。

10

20

30

40

 フロントページの続き

- (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
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 シュテファン シュリッター
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ マインシュトラーセ 2
- (72)発明者 ホルガー ボルヒェルト
ドイツ連邦共和国 ボッケンハイム マルグライダーシュトラーセ 14
- (72)発明者 ミヒャエル ヘッセ
ドイツ連邦共和国 ヴォルムス ヴァインビートシュトラーセ 10
- (72)発明者 マルクス シューベルト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン アルヴィン - ミッタシュ - プラッツ 11
- (72)発明者 ニルス ポットウケ
ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェルダーシュトラーセ 12
- (72)発明者 ロルフ - ハルトムート フィッシャー
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ベルクシュトラーセ 98
- (72)発明者 マルクス レシュ
ドイツ連邦共和国 マインツ ハウプトシュトラーセ 2
- (72)発明者 グンナー ハイドリヒ
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホフ カール - ボッシュ - シュトラーセ 5
- (72)発明者 アレクサンダー ヴェック
ドイツ連邦共和国 フラインスハイム ブットシュテッターシュトラーセ 9

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特表平06 - 501875 (JP, A)
特開平02 - 233631 (JP, A)
特開昭51 - 124689 (JP, A)
特表2000 - 502685 (JP, A)
英国特許出願公開第01036510 (GB, A)
特開平02 - 000786 (JP, A)
国際公開第99 / 035139 (WO, A1)
特開昭61 - 109785 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74