

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4343847号
(P4343847)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl. F 1
C O 1 C 3/02 (2006.01) C O 1 C 3/02 C

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-556279 (P2004-556279)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年12月3日(2003.12.3)		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2006-508883 (P2006-508883A)		ア
(43) 公表日	平成18年3月16日(2006.3.16)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/013624		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02004/050587		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成16年6月17日(2004.6.17)		
審査請求日	平成17年7月1日(2005.7.1)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	10256578.3		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成14年12月4日(2002.12.4)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		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】 ホルムアミドからのシアン化水素酸

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体ホルムアミドを大気酸素の存在下で、鉄と、クロムと、ニッケルとを含有する鋼からなる反応器内表面を有する反応器内で触媒的に脱水することによるシアン化水素酸(HCN)の製造方法であって、該方法を $20 \cdot 10^3 \sim 25 \cdot 10^3$ パスカルの圧力で実施し、かつ該反応器が付加的な内部構造物及び／又は触媒を有さないことを特徴とする方法。

【請求項 2】

鋼が、ニッケルとクロムとを1:1～1:2の質量比で含有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

反応器内表面が、 ≥ 60 質量%の鉄を含有する鋼からなることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

表面負荷量が、 1 m^2 の単位反応器表面積当たり $1 \sim 100 \text{ kg}$ のホルムアミドであることを特徴とする、請求項1から3までの何れか1項に記載の方法。

【請求項 5】

シアン化水素酸の製造を、空気 $10 \sim 50$ 標準リットル/kg(ホルムアミド)の存在下で実施することを特徴とする、請求項1から4までの何れか1項に記載の方法。

【請求項 6】

$350 \sim 650^\circ\text{C}$ で実施することを特徴とする、請求項1から5までの何れか1項に記

載の方法。

【請求項 7】

反応器が、1 本以上の管を有する管型反応器であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

方法を、500～550℃の温度で実施することを特徴とする、請求項 1 から 7 までの何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体ホルムアミドを大気酸素の存在下で触媒的に脱水することによるシアン化水素酸（HCN）の製造方法に関する。

【0002】

シアン化水素酸は、例えば、医薬製品及び農薬製品を製造するためのメタクリル酸エステル及び乳酸の製造などの多数の有機合成、鋳業及び冶金業において出発物質として使用される重要な基礎化学品である。

【0003】

シアン化水素酸の重要な工業的な製造方法は、ホルムアミドの減圧下での加熱脱水であり、該脱水は、式（I）：



により進行する。

【0004】

この反応は、式（II）：



によるホルムアミドの分解を伴い、アンモニア及び一酸化炭素が形成される。

【0005】

形成されたアンモニアは、所望のシアン化水素酸の重合を触媒するので、シアン化水素酸の質が悪化し、かつ所望のシアン化水素酸の収率が減少する。

【0006】

シアン化水素酸の重合及びこれに付随する煤の形成は、例えばEP-A0209039号に開示されているように、少量の酸素を空気の形態で添加することにより抑制することができる。EP-A0209039号は、高度に焼結された酸化アルミニウム成形体又は酸化アルミニウム-二酸化ケイ素成形体若しくはクロム-ニッケル系ステンレス鋼の高温耐蝕性成形体上でホルムアミドを熱分解により解離させる方法を開示している。この方法においては、ホルムアミドの転化率は不十分であり、更に式（II）によりアンモニア及び一酸化炭素が副生物として形成される。従って、残留ホルムアミドは取り出され、かつ再循環されなければならない、そして高沸点の副生物が形成され、これはこのプロセスから除去されなければならない。更に、添加された空気により、式（II）により形成された一酸化炭素から二酸化炭素が形成され、そしてこれは同時に形成されたアンモニアと反応して固体のカルバメートが生じるので、これにより取扱が困難な堆積がもたらされ、そして利用されたプラント内が腐蝕する（固化の問題）。この解離は一般的にステンレス鋼又は鉄管内で実施されるが、その正確な組成は挙げられていない。

【0007】

US2042451号は、HCNを製造するためのホルムアミドの脱水に関する。触媒として、Zn、Al、Mg、Cr又はSnの酸化物からなる触媒活性を示す薄い酸化層で被覆された加熱表面（黄銅又は鉄）が使用される。この反応空間は、円筒状金属管と、該管内に挿入されている円筒状金属棒との間の中間の空間である。この記載によれば、気体部分が触媒表面から1/2インチよりも離れないことが重要であるとのことである。この方法により、ホルムアミドに対して73～89%の転化率が達成される。

【0008】

DE-A 1 2 0 9 5 6 1号は、酸を部分的又は完全に結合させて塩を形成させるか又は1種以上の1～6価金属の不揮発性酸化物と組合せることにより失活されている触媒としての酸化鉄上でホルムアミド蒸気を解離させることによりHCNを製造する方法に関する。この触媒は、一般的にはペレット又はラム押出により製造された触媒粒子として存在する。この解離は、例えばFeと一緒に13%のCrと、1%のAlと、1%のSiと、<1%のMrと、約0.1%のCとを含有するFe合金からなる管を有する解離炉内で実施される。

【0009】

DE-A 1 0 0 0 7 9 6号は、ホルムアミド蒸気を解離させるにあたり、解離炉内の温度勾配を、粒状又は顆粒であり、高温で燃焼され、かつ酸化鉄を含有するシリケート又はスピネル上で解離空間内で実施される解離に基づいて考慮し、その際、該解離空間の壁部は、解離空間内の触媒の活性と比べて低い触媒活性を示す方法に関する。この壁部は、例えば特に約84%のFeと、約16%のCrとを含有するステンレス鋼からなる。この解離空間は、外部加熱管により形成される。

【0010】

DE-A 4 7 7 4 3 7号は、シアン化水素酸をホルムアミドから触媒的に製造するにあたり、高度に希釈されたホルムアミド蒸気を高速で、水を除去する触媒の不存在下で、300℃より高い温度で、溶製鉄、V2A鋼、ニッケル又はアルミニウムなどの金属触媒上を導通させる方法に関する。一実施態様においては、この反応は、触媒活性を示す金属からなるか又はこの金属でライニングされており、かつ他には触媒を有さない管の中で実施される。

【0011】

本発明の課題は、気体ホルムアミドを大気酸素の存在下で触媒的に脱水することによるシアン化水素酸の製造方法であって、所望のシアン化水素酸に対する高選択率を示し、かつ式(I I)によるアンモニアの形成を可能な限り抑制する方法を提供することである。本方法により、シアン化水素酸の高収率が達成されることが望ましい。同時に、本方法は高い表面負荷量(p r e s s u r e / l o a d r a t i o)で稼働可能であり、かつ脱水を大気圧力に近い圧力で実施可能であることが望ましい。更に、触媒の稼働寿命が長い方法が提供されるのが望ましい。

【0012】

該課題は、気体ホルムアミドを大気酸素の存在下で、鉄と、更にはクロムとニッケルとを含有する鋼からなる反応器内表面を有する反応器内で触媒的に脱水することによるシアン化水素酸(HCN)の製造方法により達成されることを見出した。

【0013】

鉄と一緒にクロムとニッケルとを含有する鋼からなる反応器内表面を有する反応器を使用すれば、本発明の方法により、気体ホルムアミドを触媒的に脱水することによりシアン化水素酸を良好な転化率かつ高収率で得ることができる。付加的な内部構造物及び／又は付加的な触媒は、本発明の方法においては必要ではない。

【0014】

従って、本発明の方法は、付加的な内部構造物及び／又は触媒を有さない反応器、即ち反応器内表面のみが本発明の方法における触媒としての活性を示し、かつ更なる触媒が添加されていない反応器を使用して実施するのが好ましい。

【0015】

このように、内部構造物を有さない安価な反応器を提供することが可能である。結果として、反応器内での圧力降下は低く、従って本発明の方法を比較的高い反応圧力で転化率を減少させることなく実施することができ、その結果、圧力を減少させる複雑な装置のコストを省くことができる。更に、本発明の方法において使用される、付加的な内部構造物又は触媒を有さない反応器は、内部構造物又は触媒を有する反応器と比べて機械的に強い。それというのも、反応過程の間にこれらの内部構造物又は触媒の腐蝕の浸食が増加するからである。更に、酸化工程又は還元工程による反応器内表面の複雑な活性化は、本発明

10

20

30

40

50

の方法においては必要ではない。

【0016】

本発明によれば、反応器内表面をなす鋼の化学的性質が、気体ホルムアミドを触媒的に脱水してシアン化水素酸を形成させるのに重要であることを見出した。

【0017】

反応器内表面をなす鋼は、ニッケルとクロムとを、好ましくは1：1～1：2、特に好ましくは1：1.5～1：2の比で含有する。

【0018】

反応器内表面を形成する鋼における鉄の割合は、一般的には ≥ 50 質量%、好ましくは ≥ 60 質量%、特に好ましくは ≥ 70 質量%である。この残部は、一般的にはニッケル及びクロムであり、更にモリブデン、マンガン、ケイ素、アルミニウム、チタン、タングステン、コバルトなどの更なる金属を少量で有し、これらは一般的に0～5質量%、好ましくは0～2質量%の割合で存在してよい。

【0019】

反応器内表面に好適な鋼種は、一般的に、標準規格1.4541、1.4571、1.4573、1.4580、1.4401、1.4404、1.4435、2.4816、1.4301、1.4876及び1.4828に相当する鋼種である。好ましくは標準規格1.4541、1.4571、1.4828、1.4301、1.4876、1.4762に相当する鋼種、特に好ましくは鋼種1.4541、1.4571、1.4762、1.4828が挙げられる。

【0020】

本発明の方法は、広範な負荷量領域の範囲内で稼働させることができ、特に、反応器が付加的な内部構造物及び／又は触媒を有さない場合に、このことは好ましい。一般的に、表面負荷量は、 1 m^2 の単位反応器表面積当たり1～100 kgのホルムアミド、好ましくは 1 m^2 の単位反応器表面当たり5～80 kgのホルムアミド、特に好ましくは 1 m^2 の単位反応器表面当たり10～50 kgのホルムアミドである。本発明の方法により可能とされる高い表面負荷量での稼働により、従来技術において可能な所与の生成物容量については小型の反応器を使用することが可能になる。このことにより、本発明の方法は特に経済的となる。

【0021】

本発明のシアン化水素酸(HCN)の製造方法により、所望のシアン化水素酸が一般的に $> 90\%$ 、好ましくは $\geq 94\%$ の高選択率で、かつ一般的に $> 90\%$ 、好ましくは $\geq 95\%$ の転化率で得られ、その結果、一般的に $> 85\%$ 、好ましくは $> 90\%$ の収率が達成される。

【0022】

本発明の方法において、気体ホルムアミドは、一般的に、好ましくは空気10～50標準リットル/kg(ホルムアミド)、特に好ましくは空気20～30標準リットル/kg(ホルムアミド)の大気酸素の存在下で反応させる。大気酸素を過剰に添加すれば、選択率の減少が見込まれるはずである。

【0023】

本発明の方法は、一般的に、減圧で、好ましくは $7 \cdot 10^3 \sim 35 \cdot 10^3$ パスカル、特に好ましくは $20 \cdot 10^3 \sim 25 \cdot 10^3$ パスカルの圧力で実施する。本発明の方法においては、 $\geq 20 \cdot 10^3$ パスカルの圧力の場合でさえ、 $> 90\%$ の収率が達成される。このように、本方法は、安価に実施することができる。それというのも、ホルムアミドの脱水反応の間は低真空が維持されるはずであるからである。

【0024】

本発明の方法は、一般的に $350 \sim 650^\circ\text{C}$ 、好ましくは $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $500 \sim 550^\circ\text{C}$ で実施する。これより低温又は高温を選択すれば、選択率及び転化率の悪化が見込まれるはずである。

【0025】

反応器表面上での平均滞留時間は、一般的に0.01～0.25秒、好ましくは0.01～0.15秒である。

【0026】

本発明の方法においては、一般的に過熱された気体ホルムアミドを使用する。このホルムアミドは、液体ホルムアミドを熱交換器、好ましくは多管式熱交換器、流下膜式蒸発器又は薄膜式蒸発器内で、一般的に $0.1 \cdot 10^3 \sim 35 \cdot 10^3$ パスカル、好ましくは $10 \cdot 10^3 \sim 25 \cdot 10^3$ パスカルの減圧下で、かつ一般的に100～300℃、好ましくは150～200℃の温度で蒸発させることにより得るのが好ましい。

【0027】

一般的には、次いで空気を導入する。この空気は、所望により予熱状態で導入してよい。

【0028】

実際の脱水においては、ホルムアミド又はホルムアミド／空気混合物を、非希釈の状態で、即ち不活性気体及び／又はアンモニアを添加することなく、上記温度まで加熱し、そして本発明の方法に使用される触媒上で解離させ、シアン化水素酸及び水を形成させる。好ましい滞留時間及び圧力は、上記されている。

【0029】

本発明の方法の特有の利点は、本発明の方法において触媒として使用される反応器内壁部が、長い稼働時間の後でさえ依然として高選択的であり、かつ上記の桁の良好な転化率が達成されるので、上記の桁の良好な収率が達成されることである。一般的に、触媒の稼働寿命は、500～8000時間、好ましくは1000～3000時間である。このことにより、本発明の方法は極めて経済的となる。それというのも、触媒の再生のための反応器の頻繁な運転停止、及びこれに関連する製造の中断時間が回避されるからである。

【0030】

更に本発明は、気体ホルムアミドの触媒的に脱水することによりシアン化水素酸を製造するための反応器であって、該反応器が、鉄と一緒にクロムとニッケルとを含有する鋼からなる反応器内表面を有する反応器を提供する。好ましいニッケル／クロム比、及び反応器内表面を形成する鋼の鉄及び更なる成分の割合は、上記されている。

【0031】

この反応器により、シアン化水素酸を製造するための気体ホルムアミドの触媒による脱水を、使用すべき付加的な触媒又は付加的な内部構造物を有する反応器なしで実施することが可能になる。

【0032】

更に本発明は、気体ホルムアミドを触媒的に脱水することによるシアン化水素酸の製造方法における、本発明の反応器の使用を提供する。シアン化水素酸の製造方法における本発明の反応器の使用により、シアン化水素酸をホルムアミドから高選択率並びに高転化率及び良好な収率で得ることが可能になる。反応器内の付加的な内部構造物及び／又は触媒は、必要ではない。

【0033】

以下の実施例は、本発明を説明するものである。

【実施例】

【0034】

実施例1

管型反応器（1.4541（V2A鋼）、長さ：400mm、直径：6mm）を520℃まで加熱して、そして100g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に $2.3 \cdot 10^3$ パスカルの圧力で導通させ、その際、空気24標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、3000時間にわたり、HCN選択率は94％であり、かつFA転化率は95％である。

【0035】

参考例2

管型反応器（1．4541、長さ：400mm、直径：6mm）を520℃まで加熱して、そして200g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に45・10³パスカルの圧力で導通させ、その際、空気24標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は93．5％であり、かつFA転化率は81％である。

【0036】

参考例3

管型反応器（1．4541、長さ：400mm、直径：6mm）を520℃まで加熱して、そして300g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に60・10³パスカルの圧力で導通させ、その際、空気24標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は93．5％であり、かつFA転化率は70％である。

10

【0037】

実施例4

管型反応器（1．4541、長さ：400mm、直径：6mm）を520℃まで加熱して、そして100g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に23・10³パスカルの圧力で、空気を添加することなく導通させる。この場合、300時間の稼働時間にわたり、HCN選択率は96％であり、かつFA転化率は最初は90％で、85％まで降下する。

【0038】

実施例5

管型反応器（1．4541、長さ：400mm、直径：6mm）を520℃まで加熱して、そして100g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に23・10³パスカルの圧力で導通させ、その際、空気12．5標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、500時間の稼働時間にわたり、HCN選択率は95％であり、かつFA転化率は最初は92％で、85％まで降下する。

20

【0039】

実施例6

管型反応器（1．4541、長さ：400mm、直径：6mm）を600℃まで加熱して、そして100g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に23・10³パスカルの圧力で導通させ、その際、空気24標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は90％であり、かつFA転化率は97％である。

30

【0040】

実施例7

管型反応器（1．4541、長さ：400mm、直径6mm）を450℃まで加熱して、そして100g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に23・10³パスカルの圧力で導通させ、その際、空気24標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は90％であり、かつFA転化率は85％である。

【0041】

実施例8

管型反応器（1．4541、長さ：400mm、直径：6mm）を520℃まで加熱して、そして100g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に23・10³パスカルの圧力で導通させ、その際、空気24標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は94％であり、かつFA転化率は95％である。

40

【0042】

実施例9

管型反応器（1．4301、長さ：400mm、直径：6mm）を520℃まで加熱して、そして100g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に23・10³パスカルの圧力で導通させ、その際、空気24標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は91％であり、かつFA転化率は94％である。

【0043】

実施例10

50

管型反応器（１．４８７６、長さ：４００mm、直径：６mm）を５２０℃まで加熱して、そして１００g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に２３・１０^３パスカルの圧力で導通させ、その際、空気２４標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は９０％であり、かつFA転化率は９０％である。

【００４４】

実施例１１

管型反応器（１．４８２８、長さ：４００mm、直径：６mm）を５２０℃まで加熱して、そして１００g／時間の気体ホルムアミド流（FA）を該反応器に２３・１０^３パスカルの圧力で導通させ、その際、空気２４標準リットル／kg（FA）を添加する。この場合、HCN選択率は９４％であり、かつFA転化率は９１％である。

10

【００４５】

実施例１２

１．４５４１製の、長さ４．５m、内径１０mm及び外径１２mmの反応管を、５２０℃の一定の外部温度まで電気加熱する。この反応管は、比表面積が４００m²／m³である。管の内圧は２０・１０^３パスカル（絶対圧）であり、これは真空ポンプにより生成させる。同様にこの反応圧力下にある上流の蒸発器において、１．３kg／時間のホルムアミドを２１０℃で蒸発させて、そして反応管頂部に供給する。更に、空気１３標準リットル／時間を、蒸発器と反応管との間の接続部で供給する。試料を反応管終端部で取り出して、そしてその構成成分を測定するために分析する。この分析により、ホルムアミド転化率は９８．５２％であり、かつホルムアミドに対するシアン化水素酸選択率は９３．２１％であることが示された。

20

【００４６】

実施例１３

１．４５４１製の、長さ４．５m、内径１０mm及び外径１２mmの反応管を、５２０℃の一定の外部温度まで電気加熱する。この反応管は、比表面積が４００m²／m³である。管の内圧は２０・１０^３パスカル（絶対圧）であり、これは真空ポンプにより生成させる。

【００４７】

同様にこの反応圧力下にある上流の蒸発器において、２．２kg／時間のホルムアミドを２１０℃で蒸発させて、そして反応管頂部に供給する。更に、空気１８標準リットル／時間を蒸発器と反応管との間の接続部で供給する。

30

【００４８】

試料を反応管終端部で取り出して、そしてその成分を測定するために分析する。この分析により、ホルムアミド転化率は９７．１２％であり、かつホルムアミドに対するシアン化水素酸選択率は９４．７４％であることが示された。

【００４９】

実施例１４

１．４５４１製の、長さ４．５m、内径１０mm及び外径１２mmの反応管を、５００℃の一定の外部温度まで電気加熱する。この反応管は、比表面積が４００m²／m³である。管の内圧は２０・１０^３パスカル（絶対圧）であり、これは真空ポンプにより生成させる。

40

【００５０】

同様にこの反応圧力下にある上流の蒸発器において、２．４kg／時間のホルムアミドを２１０℃で蒸発させて、そして反応管頂部に供給する。更に、空気１８標準リットル／時間を蒸発器と反応管との間の接続部で供給する。

【００５１】

試料を反応管終端部で取り出して、そしてその成分を測定するために分析する。この分析により、ホルムアミド転化率は９４．００％であり、かつホルムアミドに対するシアン化水素酸の選択率は９３．８５％であることが示された。

【００５２】

50

実施例 15

ホルムアミドからのシアン化水素酸の製造を実施例 1 の反応条件下で繰り返し、その際、触媒活性を示す反応器壁部は第 1 表に示された種々の材料でライニングされている。

【0053】

第 1 表

【0054】

【表 1】

材料	組成	FA ¹⁾ 転化率	HCN 選択率	HCN 収率
V2A 鋼 (1.4541)	74% Fe, 9% Ni, 17% Cr	94%	94%	88.4%
銅	100% Cu	4%	62%	2.5%
ニッケル	100% Ni	53%	40%	21.2%
アルミニウム	100% Al	45%	97%	43.7%
合金 601 (2.4851)	60% Ni, 23% Cr, 14% Fe	78%	91%	71%
合金 800 H (1.4876)	30% Ni, 19% Cr, 51% Fe	90%	90%	81%
HT 鋼 (1.4828)	11% Ni, 19% Cr, 70% Fe	91%	94%	85.5%
HT 鋼 (1.4841)	19% Ni, 24% Cr, 57% Fe	77%	94%	72.4%
Sicromal 12 (1.4762)	26% Cr, 1.7% Al, 1.4% Si, 71% Fe	65%	93%	60.5%
クロム	100% Cr	88%	83%	73%
アルミニウム 被覆鋼 (1.4541)	Al 表面, 基礎: 1.4541	11%	15%	1.7%
石英		14%	31%	4.3%
鉄	100% Fe	97%	90%	87.3%
V4A 鋼 (1.4571)	71% Fe, 10.5% Ni, 16.5% Cr, 2% Mo	91%	92.5%	84.2%

¹⁾FA = ホルムアミド

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 ペーター バスラー
ドイツ連邦共和国 フィールンハイム マリーアーマンデルーシュトラッセ 1 8
- (72)発明者 ヴォルフガング ジーゲル
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ ゲーテシュトラッセ 3 4 ベー
- (72)発明者 ギュンター アハハマー
ドイツ連邦共和国 マンハイム キルヒプラッツ 1 7
- (72)発明者 アントン ネーゲレ
ドイツ連邦共和国 ダイデスハイム プラターネンヴェーク 2
- (72)発明者 ヘルムート メーニヒ
ドイツ連邦共和国 フリーデルスハイム ハウプトシュトラッセ 2 2
- (72)発明者 ヴィルヘルム ルッペル
ドイツ連邦共和国 マンハイム メンツェルシュトラッセ 1
- (72)発明者 ペーター ツェーナー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン エーリッヒ＝ケストナー＝シュトラッセ 1 5
- (72)発明者 ヘルマン ルイケン
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン ブリュッセラー リング 3 4
- (72)発明者 フォルカー フォクト
ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム リースリンクヴェーク 8

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 特開昭62-021709 (JP, A)
独国特許発明第00477437 (DE, C2)
特開2001-162167 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01C 3/02