

(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2009-511256

(P2009-511256A)

(43) 公表日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 27/192 (2006.01)	BO1J 27/192 Z	4G169
BO1J 37/03 (2006.01)	BO1J 37/03 B	4H006
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04 102	4H039
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-534962 (P2008-534962)
 (86) (22) 出願日 平成18年9月15日 (2006. 9. 15)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年6月10日 (2008. 6. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/066411
 (87) 国際公開番号 W02007/042369
 (87) 国際公開日 平成19年4月19日 (2007. 4. 19)
 (31) 優先権主張番号 102005049717.9
 (32) 優先日 平成17年10月14日 (2005.10.14)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102006015710.9
 (32) 優先日 平成18年4月4日 (2006. 4. 4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 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
 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, 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】 オレフィンの接触気相酸化用の混合酸化物触媒及びそれらの製造方法

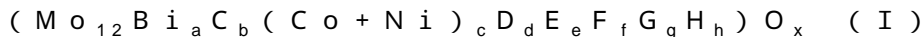
(57) 【要約】

本発明は、オレフィン及びメチル化芳香族化合物の接触気相酸化用の混合酸化物触媒、前記触媒の製造方法並びに高められた温度及び圧力で、異なる比の不活性ガスの存在で空気又は酸素を用いてアルデヒド及びカルボン酸に変換することに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式



で示される混合酸化物触媒、式中、次の意味を有する：

C：鉄、

D：W、Pからの少なくとも1つの元素、

E：Li、K、Na、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Srからの少なくとも1つの元素、

F：Ce、Mn、Cr、Vからの少なくとも1つの元素、

G：Nb、Se、Te、Sm、Gd、La、Y、Pd、Pt、Ru、Ag、Auからの少なくとも1つの元素、

H：Si、Al、Ti、Zrからの少なくとも1つの元素、

及び

$$a = 0 \sim 5.0$$

$$b = 0.5 \sim 5.0$$

$$c = 2 \sim 15$$

$$d = 0.01 \sim 5.0$$

$$e = 0.001 \sim 2$$

$$f = 0.001 \sim 5$$

$$g = 0 \sim 1.5$$

$$h = 0 \sim 800、$$

及び

x = 酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数。

【請求項 2】

混合酸化物が担持材料上に施与されている、請求項 1 記載の混合触媒。

【請求項 3】

式 I の混合酸化物触媒中に含まれている金属の化合物の溶液を混合し、共沈物を製造し、得られた固体を単離し、乾燥してか焼し、かつ場合により成形することを特徴とする、式 I の混合酸化物触媒の製造方法。

【請求項 4】

固体（類）の沈殿の間の pH 値が < 8 である、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

アンモニウム化合物又はアミン化合物、シュウ酸塩、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩、カルボニル及び / 又は硝酸塩からなる群から選択される金属化合物を、個々に又は共に使用する、請求項 3 又は 4 記載の方法。

【請求項 6】

炭酸塩、硝酸塩又はリン酸塩又はこれらの塩の混合物を使用する、請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

使用される塩のアニオンに相応する酸を場合により使用する、請求項 3 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

沈殿における金属対イオンのモル比が

$$R1 = [NH_4^+] / [NO_3^-] = 1 / 10 \sim 1 / 1 \text{ 及び / 又は}$$

$$R2 = [NO_3^-] / ([NO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [Y - COO^-]) = 0.5 \sim 1 / 1$$

によって表され、

その際に Y は、

特に CH₃ 又は C₂H₅ 及び [NO₃⁻] 及び [NH₄⁺] > 0

10

20

30

40

50

である、請求項 3 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

アンモニア又はアンモニウム塩、特に炭酸アンモニウム、七モリブデン酸アンモニウム又は金属硝酸塩、特に硝酸鉄、硝酸コバルト；及び / 又は相応する酸、例えば硝酸を、共沈物の製造に使用する、請求項 3 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

沈殿を 5 ~ 90 の温度で実施する、請求項 3 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

沈殿を 20 ~ 50 の温度で実施する、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

沈殿によって得られた懸濁液を 0 以上 24 時間まで、好ましくは 0 以上 12 時間まで、特に好ましくは 0 以上 6 時間までにわたって熟成する、請求項 3 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

か焼の前の乾燥された粉末が、15 ~ 160 μm の粒度分布を有する噴霧粒子からなる、請求項 3 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

乾燥された共沈物の平均粒度分布が 15 μm ~ 80 μm である、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

か焼のための炉中の乾燥された粉末の滞留期間が 0.25 ~ 1.3 h であり、かつその際に 200 ~ 600 の温度に調節される、請求項 3 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

か焼を、1つ又はそれ以上の段階で実施する、請求項 3 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

か焼を、水蒸気の存在又は不在で酸素と不活性ガスとの混合物からなる不活性ガスの添加下を実施する、請求項 15 及び 16 記載の方法。

【請求項 18】

か焼された粉末を、錠剤化、押出し又は担体のコーティングによって固定する、請求項 15 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

か焼された又は部分か焼された粉末の粒度分布が、場合により微粉碎により 0.01 ~ 80 μm である、請求項 15 から 18 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 20】

噴霧乾燥された粉末の粒度分布が、場合により微粉碎により 0.1 ~ 50 μm である、請求項 3 から 19 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 21】

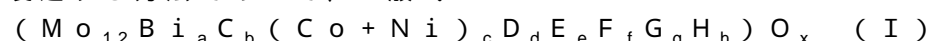
か焼された又は部分か焼された粉末の平均粒度分布が、場合により微粉碎により 0.01 ~ 30 μm の分布に調節されることができる、請求項 3 及び 19 記載の方法。

【請求項 22】

触媒粉末の成形後に、450 ~ 600 の温度範囲内の温度処理を行う、請求項 3 及び 21 記載の方法。

【請求項 23】

高められた温度で、不活性ガス、水蒸気又は反応からの排ガスの存在でオレフィン又はメチル化芳香族化合物を空気又は酸素を用いて酸化することによってアルデヒド及び酸を製造する方法であって、一般式



で示される触媒、式中、次の意味を有する：

10

20

30

40

50

C : 鉄、

D : W、Pからの少なくとも1つの元素、

E : Li、K、Na、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Srからの少なくとも1つの元素、

F : Ce、Mn、Cr、Vからの少なくとも1つの元素、

G : Nb、Se、Te、Sm、Gd、La、Y、Pd、Pt、Ru、Ag、Auからの少なくとも1つの元素、

H : Si、Al、Ti、Zrからの少なくとも1つの元素、

及び

a = 0 ~ 5 . 0

b = 0 . 5 ~ 5 . 0

c = 2 ~ 1 5

d = 0 . 0 1 ~ 5 . 0

e = 0 . 0 0 1 ~ 2

f = 0 . 0 0 1 ~ 5

g = 0 ~ 1 . 5

h = 0 ~ 8 0 0、

及び

x = 酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数

を使用することを特徴とする、アルデヒド及び酸を製造する方法。

【請求項24】

アクロレイン及びアクリル酸をプロペンから取得する、請求項23記載の方法。

【請求項25】

メタクロレイン及びメタクリル酸をイソブテンから取得する、請求項23記載の方法。

【請求項26】

ベンズアルデヒド及び安息香酸をトルエンから取得する、請求項23記載の方法。

【請求項27】

触媒に、オレフィン又はメチル化芳香族化合物、空気、不活性ガスを1 : 6 ~ 9 : 3 ~ 18の比で有する反応ガス混合物を送り込む、請求項23から26までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン又はメチル化芳香族化合物の接触気相酸化用の混合酸化物触媒、前記触媒の製造方法並びに高められた温度及び圧力で、異なる量比の不活性ガスの存在で空気又は酸素を用いてアルデヒド及びカルボン酸に変換することに関する。

【0002】

特に、この触媒は、プロペンの激しい発熱反応によるアクロレイン及びアクリル酸への変換又はイソブテンの激しい発熱反応によるメタクロレイン及びメタクリル酸への変換に使用されることができる。オレフィンを不均一系触媒上で、酸素を含有するガスと激しい発熱反応させることは、所望の生成物であるアクロレイン及びアクリル酸に加えて、一連の副生物：例えばCO₂、CO、アセトアルデヒド又は酢酸の形成をまねく。

【0003】

混合酸化物の化学組成（相形成及び反応中心の形成）の種類によって並びに物理的構成（例えば触媒の多孔度、表面サイズ、形）の種類、熱除去の種類、生成物形成のための能力（選択率）及び生産性（空時収率）によって著しく影響されうことは知られている。オレフィン酸化の場合に、触媒として、通例、それらの化学的及び物理的な構成において複雑な構造を有する混合酸化物が使用される。

【0004】

多数の刊行物には、プロペンからアクロレイン及びアクリル酸を製造するための触媒と

10

20

30

40

50

して使用されることが出来る混合酸化物が記載されている。

【0005】

これらの触媒は通例、モリブデン、バナジウム及び/又はタングステンからなる。これらの基本成分に、通例、元素であるビスマス、アンチモン、バナジウム、テルル、スズ、鉄、コバルト、ニッケル及び/又は銅の少なくとも1つが添加される。

【0006】

オレフィンの不均一系触媒された気相酸化によりアクロレイン及びアクリル酸に変換することに関しての刊行物の数は、Standard Oil Inc.の最初の開発GB 821999 (1958)以来、多数ある。長い開発時間にも関わらず、依然として、要求の多い課題は、触媒の性能、例えば生成物収率、活性及び寿命を改善することである。これについては、文献において、製造のための多様な技術並びに触媒の配合の特許の保護が請求される。例示的に、ここでは最も新しい展開を説明することができる：

10

米国特許出願公開(US)第2005/159621号明細書には、基本元素であるMo、Bi、Fe、Csからなる触媒が記載されている。それに加えて、イソブテンをメタクロレインにもしくはプロペンをアクロレインに変換することについての実施例におけるように、高毒性のアンチモンもこの触媒にとって必要であることが示されている。

【0007】

国際公開(WO)第2005/035115号は、触媒の製造のために次の製造工程を使用する：金属成分を含有する懸濁液の製造、懸濁液の乾燥、乾燥された材料の粉碎、前記材料と昇華性物質、特に細孔発生用の、か焼において除去される尿素との混合。か焼における有機添加剤の除去は、しかしながら、爆発の危険をはらんでおり、有機物の制御された除去は、しばしばまた不活性ガス希釈を用いてうまくいかない。故に、そのような方法が生産の規模で変換されうるかどうか疑わなければならない。

20

【0008】

独国特許(DE)第103 53 954号明細書には、タイプ $Mo_{12}W_bCo_cFe_dBi_eSi_fK_gO_x$ の触媒が環形の非担持触媒(Vollkatalysatoren)として使用されており、前記明細書において、最大の温度増大を高いプロペン負荷で減少させるという課題、及びそれによって生成物選択率を高める特許の保護が請求される。その際に、一回処理量の場合にプロペン転化率は、90 mol%以上、ひいては随伴するアクロレイン形成は80 mol%以上であるといわれる。実施例には、最大83.8%の収率が示されている。

30

【0009】

国際公開(WO)第2005/063673号には、例えば、高すぎるホットスポットの回避が生成物の全酸化を減少させることによって、反応帯域中の熱形成を減少させ、かつそれによって生成物収率を高めるために、不活性材料により触媒を希釈することによる方法が記載されている。不活性による反応の温度調節にも関わらず、記載された方法は、アクロレイン及びアクリル酸について最大91.22%の総和収率を達成するに過ぎない。しかしながら、触媒の収率を直接改善することはより意味のあることであろう。それゆえ、反応器の時間及び費用のかかる多帯域充填が回避されることが出来るだろう。

【0010】

課題及び範囲設定

40

一般的に、触媒活性材料の高特異的で局所的な電子的構造が、触媒性能にとって本質的であることが受け入れられている。これらの構造は、既に、触媒前駆物質の製造工程及びこれらの製造工程の実施の種類によって規定される。こうして、既に、製造パラメーター(濃度、温度等)の小さな変更が、触媒がより活性であり、かつより選択的であるか、又はより不活性であり、かつより非選択的であることをまねきうる。

【0011】

本発明の課題は、触媒の触媒活性及び選択率を、技術水準に比較して改善することである。

【0012】

さらに、アクロレイン及びアクリル酸がプロペンから、不活性ガス、それらの中に水蒸

50

気又は反応からの排ガスを含む、の存在で、高められた温度及び不均一系混合酸化物触媒の存在で、空気又は酸素を用いる酸化によって製造されることによる、アルデヒド及び酸の改善された製造方法を提供するという課題が本発明の基礎となっている。95%よりも大きいプロペン転化率に加えて88%以上の高い生成物選択率も達成される混合酸化物触媒が準備されることになるので、本方法の経済性が改善される。

【0013】

オレフィンを酸化生成物であるアルデヒド及び酸に変換するのは、より高い温度及び好ましくは1:6~9:3~18のオレフィン、空気及び不活性ガス(類)の間の比で行われる。

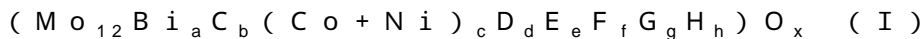
【0014】

不活性ガスとして、記載された酸化条件下で不活性に挙動する全てのガス状化合物が使用されることができる。例えば、これらは、窒素、ヘリウム、エタン、プロパン、水蒸気又はこれらからなる混合物であってよい。同様に、反応器からの"返送ガス"を再び供給することが可能である。水蒸気は、反応に由来してよく、又は添加されることができる。

10

【0015】

本発明の対象は、一般式



で示される混合酸化物触媒であり、式中、次の意味を有する：

C：鉄、

D：W、Pからの少なくとも1つの元素、

E：Li、K、Na、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Srからの少なくとも1つの元素、

F：Ce、Mn、Cr、Vからの少なくとも1つの元素、

G：Nb、Se、Te、Sm、Gd、La、Y、Pd、Pt、Ru、Ag、Auからの少なくとも1つの元素、

H：Si、Al、Ti、Zrからの少なくとも1つの元素、

及び

$$a = 0 \sim 5.0$$

$$b = 0.5 \sim 5.0$$

$$c = 2 \sim 15$$

$$d = 0.01 \sim 5.0$$

$$e = 0.001 \sim 2$$

$$f = 0.001 \sim 5$$

$$g = 0 \sim 1.5$$

$$h = 0 \sim 800、$$

x = 酸素とは異なる元素の原子価及び頻度によって決定される数。

20

30

【0016】

本発明による触媒の使用は、95%以上(95%)の高いプロペン転化率で88%以上(88%)の明らかに改善された生成物選択率をもたらす。

40

【0017】

一般式Iを有する触媒の新しい製造方法によって、例えばプロペンをアクロレイン及びアクリル酸に変換するための、特に適した触媒活性な固体が得られることができる。特に有利に、反応は、触媒を固定床として使用することを可能にする反応器中で実施される。しかし、触媒を反応空間の壁上へ施与することが同様に可能である。この点で、一般式Iの触媒が、イソブテンをメタクロレイン及びメタクリル酸に変換するためにも使用されることができることに注目することができる。同様に、トルエンをベンズアルデヒド及び安息香酸に変換することが可能である。

【0018】

本発明による触媒の製造は、微細に分散した粉末が、次の製造工程：金属塩の溶解、活

50

性成分の沈殿、乾燥及びか焼によって製造されることによって行われることができる。乾燥された又はか焼された粉末を微粉碎することが推奨される。か焼された粉末は成形されることができる。これは、錠剤化、押出しによるか又は担体のコーティングによって行われることができる。担体のタイプ又は担体の形は、限定されていない。例えば、担体は例えば角錐、シリンダー又は球であってよい。これはしかしまた反応器の壁であってよい。特に好ましくは、押出し及び丸い担体のコーティングである。触媒はこうして固定床接触体として使用されることができる。担持材料は、金属合金、普通鋼、高温プラスチック、セラミック又はセラミック原料であってよい。成形が必要であるべき場合には、か焼を 420 ~ 490 の温度範囲内で中断し、ついで成形を実施して、ついで 490 ~ 600 の温度範囲内でか焼を継続することが好都合である。こうして製造された触媒は、卓越した活性、選択率及び寿命を有し、かつ極めて良好な生成物収率をもたらす。

【0019】

記載された方法において気相酸化に使用すべき触媒は、式 I からの触媒活性元素の所望の濃度を有する溶解された化合物が合一されることによって得られる。これらの成分は、理想的には、アンモニウム化合物又はアミン化合物、シュウ酸塩、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩、カルボニル及び / 又は硝酸塩の群から選択される化合物の形で個々に又は共に使用される。特に好ましくは、炭酸塩、硝酸塩及びリン酸塩又はこれらからなる混合物である。同様に使用されることができるのは、前記塩の酸、例えば硝酸、リン酸又は炭酸である。

【0020】

触媒製造の第一段階は、既に記載された通り、沈殿である。好ましい一実施態様において沈殿の間の金属対イオンの濃度及びそれらのモル比が、酸化触媒の触媒性能にとって本質的な意味を有することが見出された。

【0021】

一般式 I の特に活性でかつ選択的な触媒は、対イオンのモル比が、

$$R1 = [NH_4^+] / [NO_3^-] = 1 / 10 \sim 1 / 1 \text{ 及び / 又は}$$

$$R2 = [NO_3^-] / ([NO_3^-] + [CO_3^{2-}] + PO_4^{3-} + [Y-COO^-]) = 0.5 \sim 1 / 1$$

によって表され、かつ Y が任意の基、特にメチル又はエチルであってよく、かつ NO_3^- 及び NH_4^+ 以外の 1 つ又はそれ以上のイオンの濃度がゼロであってよい場合に、得られる。

【0022】

沈殿において使用される金属塩の種類に依存して、塩、酸又はこれらからなる溶液を沈殿混合物に添加して、好ましいイオン比 R1 及び / 又は R2 に調節することが必要でありうる。理想的に使用されるのは、この場合にアンモニア又はアンモニウム塩、例えば炭酸アンモニウム、七モリブデン酸アンモニウム又は金属硝酸塩、例えば硝酸鉄、硝酸コバルトであり；同様に、相応する酸、例えば硝酸が、イオン比の調節に必要な量で使用されることができる。沈殿の間の pH 値は、< 8、特に < 7 である。

【0023】

同様に重要であるのは、沈殿溶液の温度である。例えば、高すぎる温度で触媒の活性は明らかに減少されることがありうる。沈殿は、原則的に、5 ~ 90 の温度で実施されることができる。しかしながら、その前駆物質が 20 ~ 50 の温度で沈殿された触媒が明らかにより活性であることが見出された。

【0024】

共沈物の製造は、一つの沈殿段階において実施されることができる。沈殿を、多段階で、個々の成分の徐々の添加によるか又はこれらからなる混合物により実施することが特に好ましい。沈殿段階の数は原則的に限定されていない。好ましくは、しかし 1 ~ 3 の沈殿段階である。

【0025】

得られた懸濁液は、直接さらに加工されることができるか、又はこれは > 0 ~ 24 時間

にわたって熟成されることができ、好ましくは $> 0 \sim 12$ 時間であり、特に好ましくは $0 \sim 6$ 時間である。沈殿懸濁液がさらなる加工の前に、例えば攪拌によって均質化されることは自明である。

【0026】

熟成後に、懸濁液の液体は、蒸発、遠心分離又はろ過によって除去されることができる。液体を蒸発させること及び同時に固体を乾燥させることは、同様に可能であり、かつ例えば噴霧乾燥によって行われることができる。液体は、 $80 \sim 130$ の温度で蒸発されるべきである。固体の乾燥は、空気、含酸素不活性ガス又は不活性ガス、例えば窒素を用いて行われることができる。乾燥が炉中で実施される場合には、 $100 \sim 200$ の温度であるべきである。噴霧乾燥器中で、 $200 \sim 500$ の乾燥媒体の開始温度及び乾燥された粉末の堆積の際の $80 \sim 200$ の温度を予定すべきである。得られる粒子は好ましくは、 $15 \sim 80 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する $15 \sim 160 \mu\text{m}$ の粒度分布を有するべきである。

10

【0027】

乾燥された粉末は、原則的に、多種多様な炉のタイプ中で、例えば循環空気炉、回転管、トレイ炉、シャフト炉又はベルト炉中でか焼されることができる。制御品質もしくは炉の温度確認の品質は、できるだけ高いべきである。炉中の粉末の滞留期間は、炉のタイプに応じて $0.25 \sim 13$ hであるべきである。

【0028】

同様に、か焼及びその際に生じる塩の熱分解を、1つ又はそれ以上の段階で実施することが可能である。その際に、 $200 \sim 600$ 、特に $300 \sim 600$ の温度が使用されることができる。熱分解は、酸素と不活性ガスとの混合物からなる、不活性ガスの添加下に、実施されることができる。

20

【0029】

不活性ガスとして使用可能であるのは、例えば、窒素、ヘリウム、水蒸気又はこれらのガスの混合物である。

【0030】

噴霧乾燥又はか焼後の粉末の粉碎が活性にとって有利であることが示されている。粉碎は、乾式で又は水性懸濁液として、例えば微粉碎によって達成されることができる。しかしながら、粉碎を、か焼後もしくは多段階のか焼の際に個々のか焼段階の間に実施することは有利である。こうして得られた粉末は、触媒として使用されることができる。粉末の平均粒度分布は、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ に達するべきである。特に好ましくは、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の平均粒度分布である。工業的適用のためには、市販の成形剤及び結合剤の添加後に、粉末を成形することが特に好都合である。これは、錠剤化、押出しによるか又は担体のコーティングによって行われることができる。担体の幾何学的な形は、この場合に限定されていない。これはむしろ反応器の前提条件（例えば、管直径、触媒床の長さ）に依存する。例えば、担体は、角錐、シリンダー、サドル、球又は多角形であってよく、これはしかしまた反応空間の壁であってよい。

30

【0031】

結合剤として、多様な油、セルロース、ポリビニルアルコール、糖類、アクリラート並びにアルキル誘導体、これらからなる混合物又は縮合物が使用されることができる。好ましくは、アクリラート、ポリビニルアルコール並びにセルロースである。特に好ましくは、アクリラート及び/又はセルロースの誘導体及び縮合物、並びにこれらからなる混合物である。

40

【0032】

触媒粉末の成形の際に、触媒は、好ましくは $490 \sim 600$ の温度範囲内で熱的に後処理されるべきであるので、活性材料は工業用反応器中での使用のために凝固される。

【0033】

本発明の対象は、同様に、オレフィンを、本発明による触媒の存在で不飽和アルデヒド及び相応する酸に酸化することである。

50

【0034】

アクロレイン及びアクリル酸を製造するための反応は、一般的に250～450の温度及び1.0～2.2 bar(絶対)の圧力で実施される。その際に、反応相手であるオレフィン、空気及び不活性ガスは、好ましくは1:6～9:3～18の比でオレフィン2～10 mol/触媒床dm³/hの負荷で触媒床に供給される。

【0035】

プロペンは、アクロレイン及びアクリル酸を製造するために、とりわけ化学等級又はポリマー等級として使用されるが、しかし精油所等級プロペンも使用されることができる。不活性ガスの代わりに、前記反応からの、縮合可能な成分が分離された排ガスが使用されることができる。特に良好な結果は、管束反応器、プレート反応器(例えば欧州特許(EP)第0995491号明細書; 欧州特許(EP)第1147807号明細書)又は触媒が壁上へ施与されている壁反応器(例えばRedlingshoefer H., Fischer A., 他, Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 5482-5488; 欧州特許(EP)第1234612号明細書)の使用の際に得られる。

10

【0036】

反応管の内径もしくはプレートの間隔は、18～28mm、好ましくは20～26mmであるべきであり、鉄含有鋼の壁厚は、1～3.5mmであるべきである。典型的な反応器長は3.00～4.00mである。触媒は、好ましくは、反応器長上に均一に希釈成形体での希釈なしに装入され、もちろん、例えば不活性成形体で希釈する適用を必要にすることができる。

【0037】

本発明による触媒は、高い特異的な負荷の場合でも、挙げられた酸化方法における使用の際に改善された活性及び選択率をもたらす。

20

【0038】

本発明は、以下に、実施例に基づいて説明される。その際に、

生成物の収率(%)は

(形成される生成物mol/h) / (供給される反応物mol/h) × 100

オレフィンの転化率(%)は

[1 - (反応管から出て行くオレフィンmol/h) / (反応管中へ入って来るオレフィンmol/h)] × 100として

選択率(%)は

(生成物の収率 / 転化率) × 100として

定義されている。

30

【0039】

表された発明は、理解をよりよくするために次の実施例によって記載されるが、しかしながら本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0040】

実施例

例1

溶液Iを、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、カリウムの硝酸塩を23.2:47.26:29.28:0.0646:0.2067の質量割合で水3.5l中に溶解させ、攪拌しながら40に加熱し、かつSm³⁺ 0.1mol及びHNO₃ 2molからなる硝酸性溶液を添加することによって製造した。

40

【0041】

溶液IIについては、40で水2.7l中の七モリブデン酸アンモニウム2118.6gの溶液を準備し、それに水1l中のリン酸4.4g、Aerosil 200 0.42g(Degussa)及び酸化アルミニウム1.4gを添加した。

【0042】

溶液IIを、ゆっくりとかつ強力に攪拌しながら、溶液Iに添加した。別個の容器中に、硝酸ピスマス790g及びHNO₃ 0.72molからなる別の溶液IIIを投入した。この溶液をその他の活性成分に添加することによって、活性触媒相の製造用の共沈物を得た

50

。

【0043】

共沈物を12時間、強力に攪拌した。得られた懸濁液を、回転円板を備えた噴霧乾燥器中で、350 のガス入口温度で乾燥させた。空気量を、 110 ± 10 の出口温度が得られるように調節した。

【0044】

こうして製造された粉末の得られる平均粒径は $55 \mu\text{m}$ であった。この粉末を、循環空気炉中で445 の温度で1時間処理し、そのうちに混合酸化物が形成され、これをその後の工程において $1 \mu\text{m}$ の平均粒径に微粉碎した。この混合酸化物を、水性懸濁液として二流体ノズルを介してセラミック球状触媒担体上へ噴霧し、60 で空気流中で乾燥させた。ペレットを均質化するために、これらをトロンメル中で転がした。施与した活性材料を凝固させるために、得られた材料を540 で1時間加熱した。

10

【0045】

こうして製造された触媒は、組成： $(\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{1.5}(\text{Co} + \text{Ni})_{8.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.01}\text{K}_{0.06}\text{P}_{0.04}\text{Al}_{275}\text{Si}_{0.66}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_x$ を有していた。

【0046】

例2a

例1の触媒に、プロペン（化学等級）7.5体積%、空気58体積%及び不活性ガス（全部で100体積%）の組成の混合物を送り込んだ。全ガス流は 36.9 l/min であった。熱媒体の温度は340 であった。プロペンの転化率は94 mol%であり、その場合にアクロレイン及びアクリル酸についての生成物選択率は96%であった。

20

【0047】

例2b

製造された例1の触媒に、プロペン（化学等級）7.8体積%、酸素12.1体積%、水3.9体積%及び窒素の組成の混合物を送り込んだ。全ガス流は 27.5 l/min であった。熱媒体の温度は334 であった。その際に、望ましくない副生物が4%の選択率で形成された。

【0048】

例2c

製造された例1の触媒に、プロペン（化学等級）4.6体積%、空気47体積%及び不活性ガス47体積%の組成の混合物を送り込んだ。全ガス流は 1100 l/h であった。熱媒体の温度を、プロペンの転化率が93 mol%であるように選択し、その場合に、アクロレインの収率は88%であった。

30

【0049】

例2d

製造された例1の触媒に、プロペン（化学等級）5.8体積%、空気51体積%、不活性ガス46体積%の組成の混合物を送り込んだ。全ガス流は 20 l/min であった。熱媒体の温度を、プロペンの転化率が92 mol%であるように選択し、その場合に、アクロレインの選択率は92%であった。

【0050】

例2e

製造された例1の触媒に、プロペン（化学等級）6.2体積%、空気55体積%及び窒素の組成の混合物を送り込んだ。全ガス流は 22.2 l/min であった。熱媒体の温度は327 であり、プロペン転化率は96 mol%であり、その場合に、アクロレインの選択率は91%であった。

40

【0051】

例3

か焼された混合酸化物を、例1に記載された通りに製造した。混合酸化物粉末1.6 kgをペンタエリトリール（超微粉碎された）0.4 kgと混合する。この混合物中へ6%メチルセルロース溶液を添加し、均質な塑性材料が得られるまで混練し、これを一定圧力下

50

に 3 mm の直径及び 5 mm の長さを有するペレットとして押し出し、10 で乾燥させた。

【0052】

押出物を回転管炉中で凝固させた。このためには、供給及び回転数速度を、管中の滞留時間が 20 分であるように互いに調節する。管のピーク温度は 580 であった。

【0053】

例 4

例 3 の触媒に、プロペン（化学等級）7.3 体積%、空気 5.7 体積% 及び不活性ガスの組成の混合物を送り込んだ。308 の浴温度及び 2.9 s の接触時間で、90% の転化率で、94% の選択率を有してアクロレイン及びアクリル酸が得られた。

【0054】

例 5

溶液 I を、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、カリウムの硝酸塩を 37.16 : 31.24 : 31.22 : 0.06133 : 0.3095 の質量割合で水 3.5 l 中に溶解させ、攪拌しながら 40 に加熱し、かつ Sm^{3+} 0.1 mol 及び HNO_3 2 mol からなる硝酸性溶液を添加することによって製造した。溶液 II については、40 で水 2.7 l 中の七モリブデン酸アンモニウム 2119 g の溶液を準備し、それに水 1 l 中のリン酸 4.4 g、Aerosil 200 0.4 g (Degussa) 及び酸化アルミニウム 1.4 g を添加した。

【0055】

溶液 II を、ゆっくりとかつ強力に攪拌しながら、溶液 I に添加した。別個の容器中に、硝酸ピスマス 77.6 g 及び HNO_3 0.72 mol からなる別の溶液を投入した。この溶液を他の活性成分に添加することによって、共沈物が得られた。

【0056】

共沈物を 12 時間、強力に攪拌した。得られた懸濁液を、回転円板を備えた噴霧乾燥器中で、350 のガス入口温度で乾燥させた。空気量を、 110 ± 10 の出口温度が得られるように調節した。

【0057】

こうして製造された粉末の得られる平均粒径は 55 μm であった。こうして得られた粉末を、循環空気炉中で 445 の温度で 1 時間処理したので、混合酸化物が形成された。

【0058】

混合酸化物を、水性懸濁液として二流体ノズルを介してセラミック球状触媒担体に噴霧し、一定の空気流中で乾燥させた。ペレットを均質化するために、これらをトロンメル中で転がした。施与した活性材料を凝固させるために、得られた材料を 540 で 2 時間加熱した。

【0059】

こうして製造された触媒は、組成： $(\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.6}\text{Co}_{3.4}\text{Fe}_{2.9}\text{Ni}_{3.4}\text{Mn}_{0.01}\text{K}_{0.1}\text{P}_{0.04}\text{Al}_{27.5}\text{Si}_{9.35}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_x$ を有する。

【0060】

例 6

例 5 の触媒に、プロペン（化学等級）7.3 体積%、空気 5.7 体積% 及び不活性ガスの組成の混合物を送り込んだ。350 の浴温度及び 2.7 s の接触時間で、93% の転化率で、96% の選択率を有してアクロレイン及びアクリル酸が得られた。

【0061】

例 7

溶液 I を、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、カリウムの硝酸塩を 23.2 : 47.26 : 29.28 : 0.0646 : 0.2067 の質量割合で水 3.5 l 中に溶解させ、攪拌しながら 40 に加熱し、かつ Sm^{3+} 0.1 mol 及び HNO_3 2 mol からなる硝酸性溶液を添加することによって製造した。

【0062】

溶液 II については、40 で水 2.7 l 中の七モリブデン酸アンモニウム 2118.6 g の溶液を準備し、それにリン酸 4.4 g を添加した。

10

20

30

40

50

【0063】

溶液ⅠⅠを、ゆっくりとかつ強力に攪拌しながら、溶液Ⅰに添加した。別個の容器中に、硝酸ビスマス790g及び HNO_3 0.72molからなる別の溶液ⅠⅠⅠを投入した。この溶液をその他の活性成分に添加することによって、活性触媒相の製造用の共沈物を得た。

【0064】

共沈物を12時間、強力に攪拌した。得られた懸濁液を、回転円板を備えた噴霧乾燥器中で、350 のガス入口温度で乾燥させた。空気量を、 110 ± 10 の出口温度が得られるように調節した。

【0065】

こうして製造された粉末の得られる平均粒径は55 μm であった。こうして得られた粉末を、循環空気炉中で445 の温度で1時間処理したので、混合酸化物が形成された。

【0066】

混合酸化物を、固体が1 μm の平均粒径(D50値)を有する水性懸濁液として、二流体ノズルを介してセラミック球状触媒担体上に噴霧し、一定の空気流中で乾燥させた。ペレットを均質化するために、これらをトロンメル中で転がした。施与した活性材料を凝固させるために、得られた材料を540 で2時間加熱した。

【0067】

こうして製造された触媒は、組成： $(\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{1.5}(\text{Co} + \text{Ni})_{8.0}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.0}{}_{1}\text{K}_{0.06}\text{P}_{0.04}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_x$ を有する。

【0068】

例8

製造された例5の触媒に、プロペン(化学等級)7.3体積%、空気57体積%及び不活性ガスの組成の混合物を送り込んだ。333 の浴温度及び2.5sの接触時間で、92%の転化率で、89%の選択率を有してアクロレインが得られた。

【0069】

例9

例1の製造規定を、触媒が組成： $(\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{1.6}(\text{Co} + \text{Ni})_{8.12}\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.00}{}_{8}\text{K}_{0.06}\text{P}_{0.004}\text{Al}_{275}\text{Si}_{0.65}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_x$ を有するように変更した。

【0070】

例10

製造された例9の触媒に、プロペン(化学等級)3体積%、空気43体積%、水5.2体積%及び不活性ガスの組成の混合物を送り込んだ。全ガス流は16l/minであった。熱媒体の温度を、プロペンの転化率が97mol%であるように選択し、その場合に、アクロレインの収率は87%であった。

【0071】

反例1

触媒の製造を、例1に記載された通りに、80 の溶液温度で実施した。

【0072】

こうして製造された触媒に、プロペン(化学等級)7.5体積%、空気58体積%及び不活性ガスの組成の混合物を送り込んだ。可能な最大全ガス流は、28.2l/minに過ぎなかった。熱媒体の温度は、その際に例2aよりも15 だけ高く、それにも関わらず91%に過ぎないプロペン転化率が得られることができ、アクロレイン収率は82%に過ぎなかった。この触媒は従って明らかにより不活性である。

【0073】

反例2

製造された反例1の触媒を用いて、97%のプロペン転化率に調節することができるように、全ガス流を18.9l/hに、及びプロペンの体積割合をプロペン(化学等級)4.5体積%に減少させなければならなかった。この触媒は従って明らかにより低い活性を有していた。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

反例 3

触媒の製造を、例 1 に記載された通りに実施する。しかしながら、溶液 I I を装入し、ついで溶液 I I I 及び最後に溶液 I I を添加した。

【 0 0 7 5 】

こうして製造された触媒は、96%のプロペン転化率で、アクロレインについて85%の最大選択率（アクロレイン及びアクリル酸について88%の選択率）を達成した。

【 0 0 7 6 】

こうして製造された触媒は従って明らかにより非選択的であった。

【 0 0 7 7 】

反例 4

触媒の製造を、例 1 に記載された通りに実施するが、しかしながらコーティング懸濁液中の平均粒径は25 μmである。

【 0 0 7 8 】

触媒の試験を、例 2 a の条件下に行う。その際に、15 だけ高い浴温度に調節されなければならない、その場合に得られたプロペン転化率は、しかしながら88 mol%に過ぎなかった。触媒は従って明らかにより不活性であった。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application No
PCT/EP2006/066411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C45/35 C07C45/36 B01J23/887 B01J23/00 C07C51/25 C07C51/265		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C B01J		
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) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 267 386 A (VANDERSPURT THOMAS H) 12 May 1981 (1981-05-12) claims 1,2; examples	
A	EP 0 460 932 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 11 December 1991 (1991-12-11) claim 1; examples; table 1	
A	WO 01/83106 A2 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]; KARIM KHALID [SA]; BHAT YAJNAVALKYA SUBRAI) 8 November 2001 (2001-11-08) claims 1,2,11,12; examples	
A	DE 103 53 954 A1 (BASF AG [DE]) 9 June 2005 (2005-06-09) cited in the application claim 1; examples	
<input 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 :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 20 December 2006		Date of mailing of the international search report 15/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Holzwarth, Arnold

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/066411

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4267386	A	12-05-1981	NONE
EP 0460932	A2	11-12-1991	DE 69109746 D1 22-06-1995 DE 69109746 T2 26-10-1995 US 5144090 A 01-09-1992
WO 0183106	A2	08-11-2001	AT 309040 T 15-11-2005 DE 60114793 D1 15-12-2005 DE 60114793 T2 27-07-2006 EP 1276561 A2 22-01-2003 ES 2250428 T3 16-04-2006 JP 2003531874 T 28-10-2003 US 2002058847 A1 16-05-2002 US 6337424 B1 08-01-2002
DE 10353954	A1	09-06-2005	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066411

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07C45/35 C07C51/265	C07C45/36 B01J23/887 B01J23/00 C07C51/25
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestpräparat (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07C B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräparat gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 267 386 A (VANDERSPURT THOMAS H) 12. Mai 1981 (1981-05-12) Ansprüche 1,2; Beispiele	
A	EP 0 460 932 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) Anspruch 1; Beispiele; Tabelle 1	
A	WO 01/83106 A2 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]; KARIM KHALID [SA]; BHAT YAJNAVALKYA SUBRAI) 8. November 2001 (2001-11-08) Ansprüche 1,2,11,12; Beispiele	
A	DE 103 53 954 A1 (BASF AG [DE]) 9. Juni 2005 (2005-06-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele	
<input 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. Dezember 2006		15/01/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Beauftragter Holzwarth, Arnold

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066411

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4267386	A	12-05-1981	KEINE
EP 0460932	A2	11-12-1991	DE 69109746 D1 22-06-1995 DE 69109746 T2 26-10-1995 US 5144090 A 01-09-1992
WO 0183106	A2	08-11-2001	AT 309040 T 15-11-2005 DE 60114793 D1 15-12-2005 DE 60114793 T2 27-07-2006 EP 1276561 A2 22-01-2003 ES 2250428 T3 16-04-2006 JP 2003531874 T 28-10-2003 US 2002058847 A1 16-05-2002 US 6337424 B1 08-01-2002
DE 10353954	A1	09-06-2005	KEINE

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 51/25 (2006.01)	C 0 7 C 51/25	
C 0 7 C 57/05 (2006.01)	C 0 7 C 57/05	
C 0 7 C 47/54 (2006.01)	C 0 7 C 47/54	
C 0 7 C 45/36 (2006.01)	C 0 7 C 45/36	
C 0 7 C 63/06 (2006.01)	C 0 7 C 63/06	
C 0 7 C 51/265 (2006.01)	C 0 7 C 51/265	
C 0 7 C 47/22 (2006.01)	C 0 7 C 47/22	A
C 0 7 C 27/12 (2006.01)	C 0 7 C 27/12	3 3 0
C 0 7 C 45/35 (2006.01)	C 0 7 C 27/12	3 4 0
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 C 45/35	
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(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, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(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 100114890

弁理士 アイゼル・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・アイゼル

(72) 発明者 アヒム フィッシャー

ドイツ連邦共和国 アシャッフエンブルク ヴィリギスシュトラッセ 9

(72) 発明者 ヴェルナー ブルクハルト

ドイツ連邦共和国 ブラハトタール ライヒェンバッハシュトラッセ 9

(72) 発明者 クリストフ ヴェックベッカー

ドイツ連邦共和国 グリュンダウ - リープロース アウグスト - イムホーフ - シュトラッセ 2 5

(72) 発明者 クラウス フートマッハー

ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン レルヒェンヴェーク 1 8

(72) 発明者 フランク ヴィルツ

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ タウヌスリング 7 8

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA03 AA08 BA01B BA01C BA21A BA21C BA36A BA36C BB04B
BB04C BB06A BB06B BB12A BB12B BB12C BB14A BB14B BB14C BB16A
BB16C BC02A BC03A BC03B BC04A BC05A BC06A BC09A BC10A BC12A
BC13A BC16A BC16B BC25A BC25B BC32A BC33A BC40A BC42A BC43A
BC44A BC44B BC50A BC51A BC54A BC55A BC58A BC59A BC59B BC60A
BC62A BC62B BC66A BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B BC70A BC72A
BC75A BD01A BD01B BD01C BD02A BD02C BD04A BD04C BD05A BD05B
BD06A BD06B BD06C BD07A BD07B BD09A BD10A BE01A BE01C BE08A

	BE08C	CB07	CB10	CB11	CB17	CB72	CB74	EA02X	EA02Y	EB18X
	EB18Y	FA01	FB04	FB09	FB30	FB67	FC02	FC07	FC08	FC09
4H006	AA01	AA02	AB46	AB84	AC45	AC46	BA02	BA06	BA13	BA14
	BA16	BA18	BA20	BA21	BA22	BA30	BA81	BB61	BC10	BC11
	BE30	BS10	BS30							
4H039	CA62	CA65	CC30							