

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6822845号
(P6822845)

(45) 発行日 令和3年1月27日 (2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月12日 (2021.1.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 67/08 (2006.01)

C O 7 C 67/08

C O 7 C 69/44 (2006.01)

C O 7 C 69/44

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-571752 (P2016-571752)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成27年6月18日 (2015. 6. 18)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2017-518998 (P2017-518998A)		エルシー
(43) 公表日	平成29年7月13日 (2017. 7. 13)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/036388		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(87) 国際公開番号	W02015/200088		ウェイ 2 2 1 1
(87) 国際公開日	平成27年12月30日 (2015. 12. 30)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成30年6月4日 (2018. 6. 4)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	62/016, 311	(74) 代理人	100123582
(32) 優先日	平成26年6月24日 (2014. 6. 24)		弁理士 三橋 真二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
前置審査		(74) 代理人	100114018
			弁理士 南山 知広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低VOC結合補助剤を生成するためのプロセス

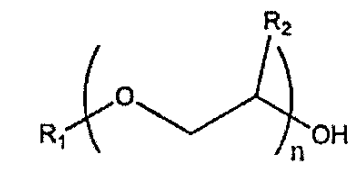
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリコールエーテルエステルを調製するためのプロセスであって、反応域において、モノ - またはジ - カルボン酸及びノまたは酸無水物を、グリコールエーテルエステル生成物及び水を含む反応生成物混合物を生成するのに十分な反応条件下において、触媒量のリン酸の存在下で

次式：

【化 1】



(式中、 R_1 は、 $C_1 - C_8$ アルキル基、フェニル、またはベンジルであり、 R_2 は、 H 、メチル、またはエチルであり、 $n = 1 \sim 4$ である) で表されるグリコールエーテルと接触させることを含み、前記水は、前記反応域において少なくとも部分的に蒸発し、分離域に送られて、そこで前記水が前記プロセスから実質的に除去され、前記プロセスは、グリ

コールエーテルが共沸混合物の成分として以外には本質的に前記分離域から出ないような温度及び圧力条件下において行われ、

前記分離域の頂部の温度は、最大で前記共沸混合物の沸点であり、

前記共沸混合物は、水及び前記グリコールエーテルによって形成される、プロセス。

【請求項 2】

前記分離域の最大温度は、純粋なグリコールエーテルの沸点よりも低い、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

中和 / 抽出ステップをさらに含み、前記反応生成物混合物をアルカリ性材料と接触させて、有機相及び水相を含む中和生成物混合物を得、前記中和生成物混合物は、グリコールエーテルエステル生成物と少なくとも 1 つの塩とを含み、前記接触が、少なくとも 1 つの塩を前記水相中に抽出するのに十分な条件下で行われる、請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のプロセス。

10

【請求項 4】

相を分離させ、次いで前記中和生成物を回収することをさらに含む、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記中和生成物を大気中よりも低い圧力で加熱して、水及び低沸有機物を除去して精製された生成物を得ることをさらに含む、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

20

前記精製された生成物を濾過して、前記グリコールエーテルエステル生成物を含む最終生成物を得ることをさらに含む、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

カルボン酸または無水物のカルボニル部分に対するグリコールエーテルのモル比は、反応の過程にわたり、1.05 ~ 1.25 である、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記精製された生成物及び / または最終生成物は、A P H A 色数が 2.5 未満である、請求項 6 ~ 7 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

前記精製された生成物及び / または最終生成物の V O C 含量は、E P A Method 24 によって判定したときに、1 重量パーセント未満である、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のプロセス。

30

【請求項 10】

前記精製された生成物及び / または最終生成物は、2004/42/EC Solvents Directive for Decorative Paints に定義されるように測定すると、101.3 kPa (760 mmHg) で 250 °C を上回る沸点を有する、請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 11】

前記グリコールエーテルは、D P n B を含み、前記グリコールエーテルエステルは、D P n B アジピン酸エステルを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のプロセス。

40

【請求項 12】

前記分離域は、蒸留塔を備え、前記蒸留塔は、前記蒸留塔の頂部の温度を制御することを含むプロセス制御スキームを用いて操作される、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 13】

前記グリコールエーテルはジブロピレングリコール n - ブチルエーテル (D P n B) であり、前記カルボン酸はアジピン酸であり、前記プロセスは、

(a) 前記反応生成物混合物を NaOH、及び場合によっては抽出補助剤と接触させて、有機相及び水相を含む中和生成物混合物を得ることであって、前記中和生成物混合物は、D P n B アジピン酸エステル生成物と少なくとも 1 つの塩とを含み、前記接触は、前記

50

少なくとも1つの塩を前記水相中に抽出するのに十分な条件下で行われること、

(b) 前記有機相及び前記水相を分離させ、次いで、前記有機相を回収すること、

(c) 残留水分、D P n B、及び前記D P n Bアジピン酸エステル生成物よりも低い沸点を有する有機物を、加熱、場合によっては不活性ガス揮散により、真空下で除去することによって、前記有機相を精製すること、

(d) 場合によっては、前記D P n Bアジピン酸エステル生成物から残留固体を濾過することをさらに含む、請求項1に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

10

本発明は、低VOCグリコールエーテルエステルの調製のためのプロセスに関する。

【0002】

水分が系から蒸発するため、連続したポリマーまたはバインダーの膜を形成するのを可能にするために、結合補助剤が水性塗料（すなわち、ラテックス塗料）に添加される。これらの結合補助剤を添加しなければ、ラテックスポリマー球は、膜形成に必須である軟化及び変形が生じない。結果として、ポリマーは塗料中で色素の結合剤としての機能を果たすことができず、基材（例えば、内壁または外壁）への接着は生じ得ない。何年もの間、結合補助剤は、揮発性溶媒、例えば、Eastmanから商標名TEXANOLで市販の2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートであった。

【0003】

20

揮発性有機化合物（VOC）の放出は、煙霧の主要構成物質であるオゾンの作出に寄与する。米国では、Environmental Protection Agency（EPA）によって確立され、州レベルで実施されているVOCの規制により、塗料及び他の製品中の揮発性溶媒の最大濃度が規定されている。欧州では、VOC制限は、2004/42/EC Solvents Directive for Decorative Paintsによって定義されている。水は、水性塗料中の揮発性成分であるが、煙霧発生に寄与しないため、VOC規制から除外される。VOC規制は、ますます厳しくなっており、そのため、現在では、それを満たすためにはVOC含量がゼロであるかまたは非常に低い結合補助剤が必要となっている。

【0004】

30

塗料または物質中のVOC含量は、現在、米国ではEPA Method 24 “Determination of Volatile Matter Content, Water Content, Density, Volume Solids, and Weight Solids of Surface Coatings”によって決められており、これには、American Society for Testing and Materials（ASTM）から複数の試験方法が組み込まれている。揮発性物質の含量は、110の炉を用いて判定される。水、アセトン、及び数種類の他の対象外化合物を除き、この炉内で1時間後に蒸発する全ての物質は、VOCと見なされる。TEXANOLは、この試験では100%VOCとして分類されている。VOC含量は、配合物1リットル中のVOCのグラム数として表される。純粋な、完全に揮発する物質の場合、そのVOC含量は、25でのその密度に等しい。TEXANOLは、この試験で100%揮発性であり、約948g/LのVOC含量を有する。この試験条件下において部分的に揮発性である物質については、揮発性の部分のみをVOCと見なす。

40

【0005】

欧州連合では、760mmHgにおいて250未満の沸点を有する物質は、VOCと見なされている。新しい規格では、VOCの対象外となるには、280を超える標準沸点が必要である。

【0006】

米特許出願第2012/0258249号及び米国特許出願第2012/0259049号は、それぞれ、ゼロVOCの結合補助剤及び洗浄溶媒として、様々なグリコールエー

50

テルエステルの使用を教示している。いくつかの調製方法が、これらの特許出願に記載されている。これらの方法うちの1つとしては、フィッシャーのエステル化反応であり、これは、化学量論的過剰量のヒドロキシル基を有する反応物質（例えば、アルコールまたはグリコールエーテル）とカルボン酸を、触媒量の強酸（例えば、濃硫酸）及び同伴溶媒（すなわち、ヘプタン、トルエン等）の存在下で加熱して、所望されるエステルを得るものである。副生成物である水は、共沸蒸留によって除去される。この合成の例は、“*Unitized Experiments in Organic Chemistry*” 3rd Edition, by Brewster, VanderWerf, and McEwen, pp. 101 - 105 (1970)に見出すことができる。別の調製方法は、反応物質としてカルボン酸の代わりに酸塩化物（または二塩化物）を用いる。この場合、塩化水素ガスが、反応中に水の代わりに発生する。塩化水素は、第三級アミンを反応混合物に添加するか、または水スクラバ（“*Organic Syntheses, Collective Volume 3*,” p. 142 (1955)）を用いて、捕捉される。RD 1987276098 Aに開示されている別の調製方法は、好適な触媒、例えば、テトライソプロピルチタネートの存在下における所望される酸のアルキルエステルとグリコールエーテルのエステル交換反応を伴う。さらに別のエステル化方法は、同伴物質の存在下において、水の共沸除去と組み合わせて、反応物質として酸無水物を使用する。この後者の方法は、ジエステルの生成を目的としていることも多く、例えば、カナダ特許第2,356,469号を参照されたい。

【0007】

前述のプロセスは、望ましくない臭気及び色を有する反応混合物をもたらすことが多い。色は、反応物質のうちの1つの分解により生じることが多い。揮発性エステルは、蒸留によって精製することができる。しかしながら、低揮発性のものは、比較的無臭かつ無色の生成物を得るのに十分に精製することが難しい。煩雑な活性炭処理を使用すれば、比較的揮発性である生成物の色及び臭気を改善することができる。色及び臭気を除去する目的での蒸留は、一部のグリコールエーテルエステルまたはジエステル、例えば、ビス-ジプロピレングリコールn-ブチルエーテルアジピン酸エステル（DPnBアジピン酸エステル）では、しばしば450℃を上回るそれらの沸点の高さを考慮すると、工業規模で行うことが非常に難しい。国際公開第2010/079018号は、アルコール反応物質に発色性の不純物を除去する処理を事前に行わなかった場合に、色の付いたエステル化生成物が生成されることを教示している。

【0008】

グリコールエーテルエステルの調製のためのさらなるプロセスは、文献に記載されている。欧州特許第0711747 B1号は、硫酸及びp-トルエンスルホン酸触媒が、直接エステル化、すなわち、フィッシャー反応によるグリコールエーテル酢酸エステルの合成において、色の問題をもたらすことを教示している。生成物は、蒸留によって回収及び精製される。カナダ特許第2,746,599号は、広範な反応温度範囲（160～270℃）で、ルイス酸及びブレンステッド酸触媒の存在下において、反応物質としてカルボン酸及びジカルボン酸、C₄-C₁₃アルコール、アルキレングリコールモノエーテル、ならびにポリアルキレングリコールモノエーテルを使用する、直接エステル化プロセスを開示しており、これには、化学量論的な量で30%過剰のアルコール濃度が最低限必要である。この特許は、より高温では、色が付いた副生成物の形成が増加することを教示している。

【0009】

Aranda et al., in *Catal. Lett.* (2008) 122:20-25は、バイオディーゼルの生成のために、パーム油等の脂肪酸のエステル交換反応触媒として様々な酸の使用を報告している。メタンスルホン酸及びスルホン酸は、最良の触媒であったが、トリクロロ酢酸及びリン酸は良く機能しなかった。

【0010】

色及び望ましくない臭気を除去するために活性炭処理等のさらなる処理を必要とするこ

となく、所望の生成物の高収率での生成を可能にする、低VOCのグリコールエーテルエステルの調製のための改善された方法を有することが、望ましい。

【発明の概要】

【0011】

本発明のプロセスは、反応域において、モノ - またはジ - カルボン酸及び/または酸無水物を、グリコールエーテルエステル生成物及び水を含む反応生成物混合物を生成するのに十分な反応条件下において、触媒量のリン酸の存在下でグリコールエーテルと接触させることを含み、前記水は、前記反応域において少なくとも部分的に蒸発し、分離域に送られて、そこで前記水が前記プロセスから実質的に除去され、前記プロセスは、グリコールエーテルが共沸混合物の成分として以外には実質的に前記分離域から出ないような温度及び圧力条件下において行われるようなプロセスである。

10

【0012】

驚くべきことに、本プロセスにより、US EPA Method 24またはEU 2004/42/EC Solvents Directiveによって判定されるVOC含量が低いか、またはほぼゼロであるグリコールエーテルエステル溶媒を調製することができ、また色レベルが低い当該溶媒を生成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のプロセスは、カルボン酸及び/または無水物、グリコールエーテル、及びリン酸触媒を用いる。

20

【0014】

本明細書に使用されるとき、「1つの(a)」、「1つの(an)」、「その(the)」、「少なくとも1つの」、及び「1つ以上の」は、互換的に使用される。用語「含む(comprise)」、「含む(include)」、及びそれらの変化形は、本明細書及び特許請求の範囲にこれらの用語が示される場所に限定する意味を有するものではない。したがって、例えば、「1つの」疎水性ポリマーの粒子を含む水性組成物は、「1つ以上の」疎水性ポリマーの粒子を含む組成物を意味すると解釈することができる。

【0015】

さらに本明細書では、終点による数値範囲の引用は、その範囲内に包含される全ての数字が含まれる(例えば、1~5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等が含まれる)。本発明の目的で、当業者の理解と一致して、数値範囲は、その範囲内に含まれる全ての可能性のある部分範囲を含み、それを支持することが意図される。例えば、1~100の範囲は、1.01~100、1~99.99、1.01~99.99、40~60、1~55等を示すことが意図される。

30

【0016】

さらに本明細書では、数値範囲及び数値に関する記述は、特許請求の範囲内での記述を含め、「約」という用語を含めて読まれ得る。そのような事例において、「約」という用語は、本明細書に記述されるものと実質的に同じ数値範囲及び/または数値を指す。

【0017】

別途そうでないことが示されるか、または文脈により暗示的に示されない限り、全ての部及び百分率は、重量に基づき、全ての試験方法は、本出願の出願日の時点で最新のものである。米国特許実務の目的で、すべての参照される特許、特許出願、または公開の内容は、特に、定義の開示(本開示に具体的に提供される任意の定義と不整合とならない程度に)及び当該技術分野における一般知識に関して、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる(またはその米国版に相当するものが参照により同様に組み込まれる)。

40

【0018】

本発明の目的で、「低沸点」という用語は、関連するグリコールエーテルエステルの沸点よりも低い沸点を有する材料を指す。

【0019】

本発明の目的で、「反応系」という用語は、1つの反応器または複数の反応器を指す。

50

複数の反応器を用いる場合は、直列に接続することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

カルボン酸または無水物は、脂肪族であり、2 ~ 10 個、好ましくは2 ~ 7 個の炭素原子と、少なくとも1 個、好ましくは2 以下以下のカルボキシル基（代替として、無水物基の形態で存在してもよい）を含有する。モノ - またはジ - カルボン酸が好ましい。酸または無水物の例としては、レブリン酸、イソペンタン酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸、無水マレイン酸、アゼライン酸 (a z e l e i c a c i d)、セバシン酸、置換マレイン酸及びフマル酸、例えば、シトラコン酸、クロロマレイン酸、メサコン酸、並びに置換コハク酸、例えば、イタコン酸が挙げられる。酸の混合物、無水物の混合物、またはそれぞれの混合物を任意の組み合わせで用いることも可能である。部分的な無水物を用いることもまた可能である。

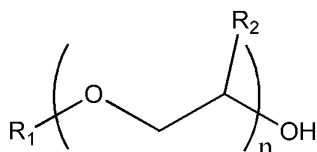
10

【 0 0 2 1 】

用いられるグリコールエーテルは、式 I によって表され、

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



20

【 0 0 2 3 】

式中、 R_1 は、 $C_1 - C_8$ アルキル基、フェニル、またはベンジルであり、 R_2 は、H、メチル、またはエチルであり、 $n = 1 \sim 4$ である。本発明の一実施形態では、 R_1 は、 $C_1 - C_4$ アルキル基である。好適なグリコールエーテルの例としては、エチレングリコール n - ブチルエーテル、エチレングリコール n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールフェニルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールフェニルエーテル、トリプロピレングリコール n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール n - プロピルエーテル、ジエチレングリコール n - ブチルエーテル、ジエチレングリコール n - ヘキシルエーテル、ブチレングリコールエチルエーテル、ブチレングリコールプロピルエーテル、ブチレングリコールヘキシルエーテル、及びジブチレングリコールメチルエーテルが挙げられる。グリコールエーテルの混合物を用いてもよい。本発明の一実施形態において、カルボン酸または無水物のカルボニル部分に対するグリコールエーテルのモル比は、反応の過程にわたり、系において 1 . 0 5 ~ 1 . 2 5 である。

30

【 0 0 2 4 】

リン酸は、広く市販されている。リン酸は、触媒量で用いられる。有利なことに、リン酸の量は、カルボン酸または無水物のモル数に基づいて、約 2 ~ 10、好ましくは 4 ~ 8 モルパーセントである。本発明の一実施形態において、リン酸は、水溶液の形態で用いられる。溶液のリン酸含量は、特に重要ではない。本発明の一実施形態において、リン酸は、85 % リン酸水溶液として提供される。

40

【 0 0 2 5 】

本発明は、カルボン酸もしくはカルボン酸無水物またはそれらの混合物を、少なくとも1 個の反応器を備える反応系においてグリコールエーテルと反応させることによって、カルボン酸エステルを調製するためのプロセスであり、ここで、水は、分離域で蒸留によりグリコールエーテル - 水の共沸混合物として除去され、蒸気が反応液から出、次いで、この蒸気が少なくとも部分的に凝縮され、凝縮物の少なくとも一部が還流として分離域及び/または反応系に戻る。本プロセスは、直接エステル化プロセス（すなわちフィッシャー反応）において、高収率で、色及び望ましくない臭気を比較的含まずに、比較的短い反応時間でグリコールエーテルエステル生成物を生成することができる、一連の反応及びプロ

50

セス条件下において行われるエステル化プロセスである。本発明の一実施形態において、分離域は、蒸留塔を備え、蒸留塔は、塔頂部の温度を制御することを含むプロセス制御スキームを用いて操作される。

【0026】

本発明の一実施形態において、本プロセスは、蒸留塔を備える反応器において行われる。塔は、反応器と離れていてもよく、または好ましくは反応器に取り付けられた塔である。塔は、有利なことに、凝縮器を備えるか、またはそれに接続される。反応蒸留が進行すると、反応の副生成物である水が、グリコールエーテルとの共沸混合物を形成する。反応器及び塔は、有利なことに、実質的に共沸混合物のみが塔頂部から出るような温度、圧力、及び還流比の条件下において動作する。この方式で、本質的に、共沸混合物の成分として以外に塔から出るグリコールエーテル反応物質はない。水蒸気は、共沸混合物の成分として反応器から除去される。蒸気を凝縮させ、凝縮物の一部を還流として塔に戻す。戻ってくる凝縮物の量は、凝縮物の温度によって決定され、また系のエネルギーバランスによって決定される。本発明の一実施形態において、塔の操作は、塔の頂部の温度を観測することによって制御される。温度はまた、塔の他の地点で観測してもよく、当業者には既知である。本発明の一実施形態において、分離域の最大温度は、純粋なグリコールエーテルの沸点よりも低い。本発明の一実施形態において、本プロセスは、酸素の実質的な不在下で行われる。

10

【0027】

本発明の一実施形態において、系における温度及び圧力条件は、反応混合物の温度が、その沸点よりも低くなるようなものである。本プロセスには、有利には、170～210の反応温度が用いられる、すなわち、反応域の液体の平均温度が、この範囲内にあることが有利である。反応圧力は、当業者に既知のように、反応温度及び反応の完了の程度に関連する。本発明の様々な実施形態では、反応圧力は、10～2500 mmHg（絶対圧）（1.3 kPa～333 kPa）、または50 mmHg（6.7 kPa）～760 mmHg（絶対圧）（101 kPa）であり得る。

20

【0028】

本発明の一実施形態において、反応が進むと、副生成物である水は、塔から除去され、所望される生成物が反応器内で濃縮される。反応完了の程度は、生成される水の量を追跡することまたは当業者に既知の他の方法によって、観察することができる。

30

【0029】

出発物質及び触媒は、プロセスがバッチで行われる場合には任意の好適な順序、例えば、同時またはそれ以外の方法で、反応器に導入され得る。触媒は、プロセス中の任意の好適な時点で、純粋な形態でか、または溶液、好ましくは、水溶液もしくは出発物質のうちの1つの溶液として導入され得る。

【0030】

連続したプロセスの場合には、出発物質流及び触媒流が、反応器に供給されるか、カスケード反応器が使用される場合には、好ましくは、カスケードの最初の反応器に供給される。反応器または個々の反応器に滞留する時間は、反応器の大きさ及び出発物質の流量によって決まる。

40

【0031】

反応は、当業者に周知のように、任意の好適な構成材料を使用して、任意の好適な機材において行われ得る。

【0032】

本発明の一実施形態において、反応の終わりに、反応生成物混合物が有利なことに中和され、結果として得られる塩（複数可）が抽出され、生成物が回収される。本発明の一実施形態では、反応の終わりに、アルカリ性材料を、反応生成物混合物中に含まれる任意の酸の大部分を中和するのに十分な条件下で反応生成物混合物と接触させ、それによって、グリコールエーテルエステル生成物と少なくとも1つの塩とを含む中和生成物混合物を形成する。例えば、触媒及び残留カルボン酸を、アルカリ性材料を用いて中和させることが

50

できる。本発明の一実施形態では、触媒の全てが中和され、すなわち、リン酸触媒の少なくとも第1の水素原子が、アルカリ性材料の分子の一部分と置き換えられ、任意の残留未反応カルボン酸の少なくとも一部分が、中和される。本発明の一実施形態において、反応の終わりに、反応生成物混合物は、中和の前及び/または最中に、少なくとも部分的に冷却される。

【0033】

アルカリ性材料は、有利なことに、酸触媒を中和するのに十分な量で用いられる。必要となるアルカリ性材料の量は、当業者によって容易に判定することができる。アルカリ性材料の例としては、グリコールエーテルアルコキッド；アルカリ金属及びアルカリ土類金属の化合物、例えば、 NaOH 、 MgOH 、 CaOH 、 KOH 、炭酸ナトリウム、及び重炭酸ナトリウム；アルカリ性固体、例えば、アルカリ性アルミナ及びアルカリ性イオン交換樹脂等が挙げられる。可溶性アルカリ性材料は、溶液として、例えば、水溶液として添加することができる。アルカリ性材料の混合物を用いてもよい。いずれの理論にも束縛されるものではないが、残留グリコールエーテルを分離する前に反応生成物混合物を中和することにより、色数の低い生成物の生成が補助されると考えられる。

【0034】

本発明の一実施形態において、本プロセスは、中和中に形成される1つ以上の塩を抽出することをさらに含む。これは、有利なことに、アルカリ性材料を反応生成物混合物に導入したときに形成される多相混合物の水相に塩を移動させることによって、達成される。抽出ステップは、中和ステップによって生成された塩を、混合物から分離する目的で行われる。抽出ステップは、生成物から色を除去するのを補助し得る。抽出は、場合によっては、塩の抽出を促進するために、追加の溶媒、例えば、水、及び/または抽出補助剤を反応生成物混合物及び/または中和粗生成物混合物に添加することを伴い得る。

【0035】

任意選択の抽出補助剤は、以下のうちの少なくとも1つの機能を果たす、水溶性材料である：可能性のあるエマルジョンの破壊；水層と有機層との分離の改善；ならびに/または水相中への塩の抽出の改善。用いられ得る抽出補助剤の量は、当業者によって容易に判定することができる。本発明の一実施形態において、中和生成物混合物100重量部当たり0.1～10重量部の抽出補助剤が用いられる。好適な抽出補助剤の例としては、水不溶性有機種、例えばケトン、例えばアセトン、ならびにアルカノール、例えばイソプロパノール及びn-プロパノールが挙げられる。抽出補助剤の混合物を用いてもよい。

【0036】

中和及び抽出は、同時または順次で行われ得る。まず中和を行って、次いで抽出を行うことによって順次に行われる場合、当業者には理解されるように、一部の抽出が中和中に生じる可能性が高い。したがって、抽出補助剤が、中和が完了した後の中和の最初に添加されるかどうかにかかわらず、中和及び抽出は、ある程度同時に起こる。本発明の目的で、「同時に」という用語は、中和反応及び反応生成物の抽出に関連して使用される場合、ある時点で抽出及び中和反応が両方とも同じ時点で生じることを意味する。当業者には理解されるように、中和反応の開始時点では、抽出が起こることはほとんどないか、全くない。抽出速度は、より多くの塩が、中和粗生成物混合物中で利用可能になるにつれ、早くなる。したがって、実際の問題として、中和の結果として塩が形成されると、当業者には周知のように、いくらかの抽出が生じる可能性がある。本発明の一実施形態において、本プロセスは、中和/抽出ステップをさらに含み、反応生成物混合物をアルカリ性材料と接触させて、有機相及び水相を含む中和生成物混合物を得、中和生成物混合物は、グリコールエーテルエステル生成物と少なくとも1つの塩とを含み、接触は、少なくとも1つの塩を水相中に抽出するのに十分な条件下で行われる。

【0037】

本発明の様々な実施形態において、本プロセスは、水、及び場合によっては抽出補助剤を反応生成物混合物及び/または中和生成物混合物に添加して、中和中に形成された塩（複数可）を抽出し、相を分離させた後、中和生成物を含む有機相を回収することを含む。

有機相の回収は、有機相または水相の一方を他方から分離することによって達成することができる。例えば、有機相を水相から傾瀉除去して、粗生成物を得ることができる。有機相は、さらなる処理のために保持する。塩を含有する水相は、廃棄してもよく、または当業者に周知の方法によってその内容物を回収するために処理してもよい。

【0038】

当業者に既知の方法を使用して生成物を回収するために、生成物を含有する有機相を処理する。例えば、水、グリコールエーテル、及び低沸点有機物を、任意の好適な手段、例えば、蒸留及び/または窒素等の不活性ガスでの真空揮散により除去して、精製された生成物を得ることができる。有利なことに、最大の揮散温度は、好ましくは、発色体の形成を最小化するために、170 未満である。本発明の一実施形態において、塩を含まない粗生成物は、真空揮散した後、蒸留される。用いられる条件は、生成される生成物に応じて、当業者によって容易に判定することができる。

10

【0039】

本発明の一実施形態では、生成物が塔頂部から回収される最終的な蒸留ステップを必要とすることなく、有機相を揮散させて水及び低沸点有機物を除去して、低VOCで低色数のグリコールエーテルエステル生成物が得られる。これは、そのような低色数の生成物を得るためには、通常は塔頂部生成物を回収するための蒸留が想定されるため、予想外である。したがって、本発明の一実施形態において、本プロセスは、生成物を底部生成物として回収するように行われる。

【0040】

20

本発明の一実施形態では、揮散により液相から固体の塩を除去した後に、追加の濾過ステップが用いられる。この濾過ステップは、当業者には既知のように、所望に応じてプロセス中の複数の点で行われ得る。一部の事例では、当業者には既知のように、固体塩の形成を避けることも可能であり、そのような事例では濾過は必要ない。

【0041】

本発明の特に好ましい実施形態では、本プロセスは、D P n B アジピン酸エステルの生成のためのプロセスである。本実施形態には、以下のステップが含まれる。

(1) 触媒量のリン酸の存在下において、ジプロピレングリコール n - ブチルエーテル (D P n B) とアジピン酸とを反応させ、共沸蒸留によって副生成物である水を除去するステップ。反応ステップ中の色の発生を最小限に抑えるために、系の温度及び圧力条件は、反応混合物の温度が、その沸点よりも低くなるようなものである。

30

(2) 反応生成物混合物を 80 以下に冷却するステップ。

(3) 水酸化ナトリウム水溶液または別の好適な塩基を反応生成物混合物に添加して、塩を含む中和生成物の混合物を形成することによって、リン酸触媒を中和するステップ。

(4) 中和するために NaOH または別のナトリウム含有塩基を用いる場合には、水とイソプロパノールの混合物により中和反応混合物からリン酸ナトリウム等の塩を抽出し、それによって、塩、例えば有機副生成物の塩を除去するステップ。本発明の一実施形態において、用いられるイソプロパノールの量は、反応の終了時点の反応物質の質量に基づいて、約 1 % である。

(5) ステップ (3) 及び/または (4) で形成された有機相と水相とを分離し、有機相を回収するステップ。

40

(6) 有機相を精製するステップ。これは、残留水分、D P n B、及びより生成物であるエステルよりも低沸、すなわち、沸点の低い有機物を、加熱、不活性ガス、例えば窒素での揮散により、真空下で除去することを伴う。最大の揮散温度は、好ましくは、発色体の形成を最小化するために、170 未満である。

(7) 場合によっては、所望される生成物から残留固体を濾過するステップ。

【0042】

本発明の一実施形態において、グリコールエーテルがジプロピレングリコール n - ブチルエーテル (D P n B) であり、カルボン酸がアジピン酸である反応に続いて、本プロセスは、

50

a) 反応生成物混合物を NaOH、及び場合によっては抽出補助剤、好ましくはイソプロパノールと接触させて、有機相及び水相を含む中和生成物混合物を得ることであって、中和生成物混合物は、DPnB アジピン酸エステル生成物と少なくとも 1 つの塩とを含み、接触は、少なくとも 1 つの塩を水相中に抽出するのに十分な条件下で行われること、

(b) 有機相及び水相を分離し、次いで、有機相を回収すること、

(c) 残留水分、DPnB、及び生成物である DPnB アジピン酸エステルよりも低沸、すなわち、沸点の低い有機物を、加熱、場合によっては不活性ガス揮散により、真空中で除去することによって、有機相を精製すること、

(d) 場合によっては、生成物から残留固体を濾過することをさらに含む。

【0043】

10

特定の条件及びステップ順序のいくつかの態様は、供給材料から良好な収率で無色の材料を得るために重要である。例えば、ステップ(1)に記載の温度/圧力条件からの変動は、DPnB の過剰な損失、及び生成物における色の発生につながる。中和の前にステップ(5)を行うこともまた、材料における色の発生につながり得る。抽出ステップ(4)が欠如している場合、最終生成物は、追加の中間副生成物、特に、アジピン酸のモノエステル及びオレフィン含有化合物を含有し得る。これは、得られる生成物の揮発性、すなわち、VOC 含量の増加につながり得、低 VOC の結合補助剤としての効果を下げることになり得る。

【0044】

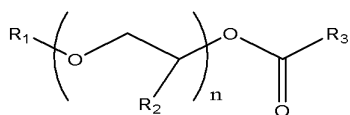
本プロセスのグリコールエーテルエステル生成物は、式 II 及び III によって表される。

20

【0045】

【化2】

式 II



【0046】

式中、R₁ は、C₁ - C₈ アルキル基、フェニル、またはベンジルであり、R₂ は、水素、メチル、またはエチルのいずれかであり、R₃ は、C₄ - C₇ アルキル基または 4 - オキソペンタノイル基であり、n = 1 ~ 4 である。この式によって示されるグリコールエーテルエステルの一部の例としては、エチレングリコール n ブチルエーテルイソペンタン酸エステル、ジエチレングリコールフェニルエーテル吉草酸エステル、トリプロピレングリコールメチルエーテルオクタン酸エステル、ジプロピレングリコール n - ブチルエーテルヘキサン酸エステル、ジプロピレングリコールフェニルエーテルレブリン酸エステル、及びトリプロピレングリコール n - ブチルエーテルイソペンタン酸エステルが挙げられる。

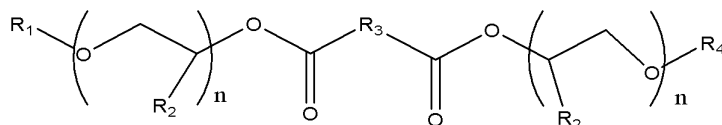
30

【0047】

【化3】

40

式 III



【0048】

式中、R₁ 及び R₄ は、独立して、C₁ - C₈ アルキル基、フェニル、またはベンジルであり、R₂ は、独立して、水素、メチル、またはエチルのいずれかであり、n = 1 ~ 4 であり、R₃ は、0 ~ 5 個の炭素原子を含有し、二重結合を含有し得る炭素鎖である。好ましくは、R₁ 及び R₄ は、独立して、C₁ - C₈ アルキル基である。この式によって表

50

されるビス - グリコールエーテルエステルの一部の例としては、D P n B アジピン酸エステル、ビス - ジプロピレングリコール n - プロピルエーテルアジピン酸エステル、ビス - ジエチレングリコール n - ブチルエーテルマロン酸エステル、ビス - ジエチレングリコール n - ブチルエーテルコハク酸エステル、及びビス - ジプロピレングリコール n - ブチルエーテルマレイン酸エステルが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

本発明の一実施形態において、精製された生成物及び／または最終生成物は、E P A Method 24 によって定められるように、1 % 未満の揮発性有機化合物を含有する。本発明の一実施形態において、精製された生成物及び／または最終生成物の色は、A S T M D 1 2 0 9 によって測定したときに、A P H A が 2 5 未満である。本発明の一実施形態において、精製された生成物及び／または最終生成物は、2 0 0 4 / 4 2 / E C S o l v e n t s D i r e c t i v e f o r D e c o r a t i v e P a i n t s に定義されるように測定すると、7 6 0 m m H g で 2 5 0 を上回る沸点を有する。

【 0 0 5 0 】

本発明の具体的な実施形態

以下の実施例は、本発明を図示するために提供されており、その範囲を制限すると見なされるものではない。全ての圧力は、別途示されない限り、ゲージ圧ではなく絶対圧である。

【 0 0 5 1 】

実施例 1 : D P n B アジピン酸エステルの製造

【 0 0 5 2 】

変速攪拌器 / インペラ、窒素スパージャー、カートリッジフィルタ、及び複数回使用のパイプラインヘッダを備える、7 5 0 p s i g (5 . 2 7 M p a) に設定した 1 0 ガロンの 3 1 6 ステンレス鋼製反応器を用いる。反応器本体はジャケット付きで、反応器の頂部は、The Dow Chemical Company から入手可能な S Y L T H E R M 8 0 0 ブランドの伝熱流体を加熱及び冷却するための手段を提供するように、トレースされている。反応器を、5 フィートの G o o d l o e ブランドの規則充填物が充填された 5 フィート x 4 インチのステンレス鋼製のジャケット付き塔に接続する。塔には、凝縮器として、総表面積が 2 5 平方フィートの 3 1 6 ステンレス鋼製の 2 パス熱交換器が備わっており、これが、受容器及び真空系に接続されている。反応器の頂部は、分解反応を最小限に抑えるために、反応器のジャケット部と比べて低い温度で動作する。反応については、反応器頂部のトレースと塔ジャケット部は、同じ 9 5 の温度で動作する。これは、塔頂部での反応物質の損失を最小限に抑えるように選択される。反応器及び周辺機材は、プロセス制御ユニットで操作される。

【 0 0 5 3 】

反応ステップは、次のように行う：最初の材料を、内蔵の攪拌器 / インペラを使用して 1 2 0 r p m で十分に混合する。反応器における初期圧力は、~ 5 5 0 m m H g (7 3 k P a) である。油を加熱することにより 2 . 5 時間で反応器を 1 9 0 に加熱し、~ 6 時間その温度で維持する。加熱して 1 7 7 に達した 2 時間後に、圧力をその後 2 時間の操作の間、~ 6 0 m m H g (8 k P a) に下げる。圧力を下げている間は、D P n B / 水の共沸混合物の沸点以下に維持している塔頂部の温度に特に注意を払う。これにより、確実に、蒸気中の D P n B の濃度が水 / D P n B の共沸混合物中の D P n B 濃度を上回らないようにする。塔からの蒸気を塔頂凝縮器において 5 で凝縮させる。凝縮した材料の一部を還流として塔に戻す。D P n B とアジピン酸とのエステル化反応の進行及び速度を、回収された留出液の量、及び塔頂部の留出液が生成される速度によって、監視する。反応ステップの最後に、回収された塔頂部の留出液の質量が予測された目標に近づき、留出液の流速がゼロに近くなったときに、反応器の圧力を 7 6 0 m m H g (1 0 1 k P a) に上昇させ、反応器内容物を 8 0 に冷却する。分析によると、反応器が 9 1 . 6 4 重量 % の D P n B アジピン酸エステル、6 . 7 1 重量 % の D P n B 、2 . 9 0 重量 % の D P n B とアジピン酸のモノエステル、及び 0 . 0 1 4 重量 % の水を含有している（この分析は、有機

成分及び水に対してのみ、それぞれ、ガスクロマトグラフィー（GC）及びカール・フィッシャー滴定を用いて行う）。GC分析は、炎イオン化及び熱伝導率検出器ならびに100試料トレイのHewlett-Packard 7673自動注入装置を備えるHewlett-Packard 6890 Gas Chromatographを用いて行う。機器を、HP62070AAソフトウェア搭載のIBMコンピュータを備えるHewlett-Packard ChemStationに連結させる。DPnB、アジピン酸、及びDPnBアジピン酸エステルを、15psig（205kPa）の一定なヘリウムカラム圧を用いて30m×内径0.32mm×膜厚1.5μのRestek RTX200キャピラリーカラムで分析する。ジプロピレングリコールn-ブチルエーテルアジピン酸モノエステルを、1.1mL/分の一定なヘリウム流を用いて30m×内径0.25mm×膜厚0.25μのZebron ZB-1キャピラリーカラムで分析する、注入装置及び検出器の温度を300に設定し、炉の温度は100～290にプログラムする。

10

【0054】

この時点で、滴定及び予測される中和要件に基づいて、0.386kgの水酸化ナトリウムを50%溶液（0.772kg）として反応器中の混合物に添加する。内蔵の攪拌器/インペラを用いて、材料を60rpmで混合する。有利に触媒を中和するのに必要とされるNaOHの量の計算は、次の式を用いて達成する：

【0055】

【数1】

20

$$NaOH_m = (0.1256 R_m \times MAD_x) + (0.8164 \times H_3PO_{4m})$$

式中、

$NaOH_m$ = 水酸化ナトリウムの質量(kg)

R_m = 現在の反応物の質量(kg)

MAD_x = モノアジピン酸エステルの質量分率

H_3PO_{4m} = 100%基準で投入したリン酸の質量(kg)

【0056】

GCによる中和反応混合物の分析は、0.21～0.43%の中和されていないモノエステルが残っていることを示す。

30

【0057】

3.677kgの水及び0.28kgのイソプロパノール（IPA）の混合物を、反応器に添加して、ほとんどの塩を抽出する。反応の完了後に残っていると予測される反応物の質量の～100分の1で、IPAを添加する。内蔵の攪拌器/インペラを用いて、材料を60rpmで混合する。

【0058】

攪拌器/インペラを、15rpmに下げ、相を分離させ、5.53kgの水性-塩の層を反応器から流し、そのうち、最後の～0.08kgは茶色である。最初の水性層5.45kgは無色である。プロセスラインで捕捉した1.02kgの反応混合物も最終的にながし、これも無色である。

40

【0059】

反応器の圧力を25mmHg（絶対圧）（3kPa）に下げ、反応器を最大170に加熱し、次いで、窒素を導入して残っている微量の未反応DPnB全てを揮散させる。反応器の留出液を塔頂凝縮器において凝縮させ、塔で還流させずに蓄積させる。反応器の圧力を760mmHgに上げ、その温度を25まで下げる。反応器を流し、流した材料は、GCによると、104重量%のDPnBアジピン酸エステル、0.05重量%のDPnB、及び0.17重量%の水の試料組成を有している。DPnBアジピン酸の値が>100%は、この化合物が主要成分として存在している場合、その分析の±5%の誤差の範囲内である。

【0060】

50

反応器の内容物を、カートリッジフィルタを用いて濾過して、塩を除去し、濾過した材料をGCにより分析する。濾過した試料の組成は、98重量%がDPnBアジピン酸エステル、1.2重量%がDPnB、0.25重量%が水である。材料はAPHA色数が10.3であり、VOC%は0.5である。

【0061】

比較実験2：DPnBアジピン酸エステルの製造 - 揮散後の中和（本発明の実施形態ではない）

【0062】

以下の材料を実施例1の反応系に充填する（kg単位）：7.5のアジピン酸、22.9のDOWANOL（商標）DPnBブランドのグリコールエーテル（The Dow Chemical Companyから入手）、0.473の85%リン酸（水溶液）、及び0.25の脱イオン水。混合物は、実施例1の出発混合物とほぼ同じ組成を有しており、アジピン酸に対するモル比が2.25のDOWANOL（商標）DPnB及びアジピン酸に基づいて8モル%のリン酸を有する。混合物を190 に加熱する。加熱期間中に、反応器の圧力を800mmHgから120mmHg（107kPaから16kPa）に下げる。反応器をこれらの条件で6時間保持する。エステル化反応の進行は、水の生成によりわかる。反応器からの蒸気を、塔頂凝縮器において5 で凝縮させる。凝縮した材料の一部を還流として塔に戻す。塔の頂部温度は、65～80 の範囲で変動し、これは、この圧力におけるDPnB/水の共沸混合物の温度よりも10～25 高い。この期間の最後に得られた反応器内容物の試料は、反応器中の材料が、91重量%のDPnBアジピン酸エステル、13重量%のDPnB、及び3重量%のモノエステルを含有することを示す。全てのアジピン酸がこの反応によって消費される。3.3kgの試料はAPHA色数が27であり、これは、目標の最大APHA色数25を上回る。残りのDPnBを反応器から除去するために反応器の圧力を、徐々に10mmHg（1.3kPa）まで下げる。塔の頂部温度を徐々に122 まで上げ、これは、DPNB/水野共沸混合物の沸点よりも著しく高く、この圧力での純粋なDPnBの沸点との高い整合性を有する。

【0063】

反応器内容物の試料を、これらの条件で3時間後に取得する。試料の組成は、99.5%がDPnBアジピン酸エステル、0.4重量%がDPnB、及び3.6重量%がモノエステルである。試料は、暗褐色であり、APHAが100を大きく超えている。実施例1にあるように、材料を80 に冷却し、0.29kgの水酸化ナトリウム及び12kgの水で処理する。水酸化ナトリウムの量は、大きな3.3kgの試料を、リン酸に対してモル比が2の水酸化ナトリウムで除去した後に存在している残留リン酸の量と一致する。試料を中和後に取得する。試料の組成は、97.9%がDPnBアジピン酸エステル、0.5重量%がDPnB、及び3.5重量%がモノエステルである。これらのステップは、材料の色に目立った改善をもたらさず、その色は、APHAが100をよりも著しく高い。

【0064】

これらの2つの実施例により、本発明に記載される手順の重要性が示される。反応器中の材料を、同じ温度（190 ）に加熱するとはいうものの、実施例1では最終生成物は色が非常に薄い、比較実験2では最終生成物は暗褐色である。実施例1では、揮散の前に中和することが含まれるが、比較実験2では含まれない。

（態様）

（態様1）

グリコールエーテルエステルを調製するためのプロセスであって、反応域において、モノ-またはジ-カルボン酸及び/または酸無水物を、グリコールエーテルエステル生成物及び水を含む反応生成物混合物を生成するのに十分な反応条件下において、触媒量のリン酸の存在下でグリコールエーテルと接触させることを含み、前記水は、前記反応域において少なくとも部分的に蒸発し、分離域に送られて、そこで前記水が前記プロセスから実質的に除去され、前記プロセスは、グリコールエーテルが共沸混合物の成分として以外には本質的に前記分離域から出ないような温度及び圧力条件下において行われる、プロセス。

10

20

30

40

50

(態 様 2)

前記分離域の最大温度は、前記純粋なグリコールエーテルの沸点よりも低い、態様 1 に記載のプロセス。

(態 様 3)

前記分離域の頂部の温度は、少なくとも前記共沸混合物の沸点である、態様 1 または 2 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 4)

前記共沸混合物は、水及び前記グリコールエーテルによって形成される、態様 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 5)

中和 / 抽出ステップをさらに含み、前記反応生成物混合物をアルカリ性材料と接触させて、有機相及び水相を含む中和生成物混合物を得、前記中和生成物混合物は、グリコールエーテルエステル生成物と少なくとも 1 つの塩とを含み、前記接触が、少なくとも 1 つの塩を前記水相中に抽出するのに十分な条件下で行われる、態様 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 6)

相を分離させ、次いで前記中和生成物を回収することをさらに含む、態様 5 に記載のプロセス。

(態 様 7)

前記中和生成物を大気中よりも低い圧力で加熱して、水及び低沸有機物を除去して精製された生成物を得ることをさらに含む、態様 6 に記載のプロセス。

(態 様 8)

前記精製された生成物を濾過して、前記グリコールエーテルエステル生成物を含む最終生成物を得ることをさらに含む、態様 7 に記載のプロセス。

(態 様 9)

カルボン酸または無水物のカルボニル部分に対するグリコールエーテルのモル比は、反応の過程にわたり、1.05 ~ 1.25 である、態様 1 ~ 8 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 1 0)

前記精製された生成物及び / または最終生成物は、A P H A 色数が 2.5 未満である、態様 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 1 1)

前記精製された生成物及び / または最終生成物の前記 V O C 含量は、E P A M e t h o d 24 によって判定したときに、1 重量パーセント未満である、態様 1 ~ 10 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 1 2)

前記生成物は、2004 / 42 / E C S o l v e n t s D i r e c t i v e f o r D e c o r a t i v e P a i n t s に定義されるように測定すると、760 mm H g で 250 °C を上回る沸点を有する、態様 1 ~ 11 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 1 3)

前記グリコールエーテルは、D P n B を含み、前記エステルは、D P n B アジピン酸エステルを含む、態様 1 ~ 12 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 1 4)

前記分離域は、蒸留塔を備え、前記蒸留塔は、前記塔の頂部の温度を制御することを含むプロセス制御スキームを用いて操作される、態様 1 ~ 13 のいずれかに記載のプロセス。

(態 様 1 5)

前記グリコールエーテルはジプロピレングリコール n - ブチルエーテル (D P n B) であり、前記カルボン酸はアジピン酸であり、前記プロセスは、

(a) 前記反応生成物混合物を N a O H 、及び場合によっては抽出補助剤、好ましくは

10

20

30

40

50

イソプロパノールと接触させて、有機相及び水相を含む中和生成物混合物を得ることであ
って、前記中和生成物混合物は、D P n B アジピン酸エステル生成物と少なくとも 1 つの
塩とを含み、前記接触は、前記少なくとも 1 つの塩を前記水相中に抽出するのに十分な条
件下で行われること、

(b) 前記有機相及び前記水相を分離させ、次いで、前記有機相を回収すること、

(c) 残留水分、D P n B、及び低沸、すなわち、前記生成物よりも低い沸点を有する
有機物を、加熱、場合によっては不活性ガス揮散により、真空下で除去することによって
、前記有機相を精製すること、

(d) 場合によっては、前記生成物から残留固体を濾過することをさらに含む、態様 1
に記載のプロセス。

フロントページの続き

- (74)代理人 100117019
弁理士 渡辺 陽一
- (74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (72)発明者 ジョージ・ジェイ・フライセック
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド ワシントン・ストリート 1 7 7 6
ビルディング
- (72)発明者 アンドレイ・エス・メレノフ
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン ハックルベリー 3 1 2
- (72)発明者 フェリペ・エイ・ドネイト
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド ワシントン・ストリート 1 7 1 0
ビルディング
- (72)発明者 エドワード・ディー・ダグス
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド ワシントン・ストリート 6 7 7 ビ
ルディング
- (72)発明者 ジュリー・エル・マウラー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド イースト・ボンベイ・ロード 2 5 7
1
- (72)発明者 レベッカ・ジェイ・ワショヴィッツ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド ワシントン・ストリート 1 7 1 0
ビルディング
- (72)発明者 ジェイソン・エル・トランブル
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド ワシントン・ストリート 6 7 7 ビ
ルディング

審査官 安藤 倫世

- (56)参考文献 国際公開第2014/052298(WO, A2)
欧州特許出願公開第02508572(EP, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C
CAplus/REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)