

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/070681 A1

(51) 国際特許分類: **C07C 51/44**, 51/50, 57/07,
57/42, 63/64, 309/20, 303/32, 303/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01820

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 19 日 (19.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-40904 2002 年 2 月 19 日 (19.02.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 (DOW
CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 脇田 啓二
(WAKITA, Keiji) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千
種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン
株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF METAL SALTS OF RADICAL-POLYMERIZABLE COMPOUNDS

(54) 発明の名称: ラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法

(57) Abstract: A process for the production of metal salts of radical-polymerizable compounds having lowered water contents, characterized by heating (A) an aqueous solution of a salt of acrylic or methacrylic acid with an alkali or alkaline earth metal or zinc in the presence of (B) a water-soluble polymerization inhibitor under a reduced pressure to distill away the water contained in the component (A).

(57) 要約:

(A) アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩
または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱し
て、前記 (A) 成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量が小さ
いラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。



WO 03/070681 A1

明細書

ラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法

5

技術分野

[0001] 本発明は、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の新規な製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム等のラジカル重合性化合物の金属塩は、対応するラジカル重合性化合物をアルカリ金属化合物の水溶液で中和することにより製造されている。ところがこの種のラジカル重合性化合物の金属塩の水溶液から水分含有量の小さい金属塩を製造することは非常に難しいという問題点があった。従来このような問題点を解消するために数多くの方法が試みられている。例えば、この種のラジカル重合性化合物の金属塩の水溶液を、トルエン等の有機溶剤の存在下で共沸脱水を行う方法が試みられている。しかし、この方法では共沸脱水中にラジカル重合性化合物の金属塩が重合反応を起し、純度の高いラジカル重合性化合物の金属塩は得られなかった。この重合反応の進行を防止するために、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノチアジン、ヒンダードフェノール類等のラジカル重合性化合物の重合禁止剤として公知とされる化合物を共存させる方法も試みられている。しかし、これらの化合物はいずれも脂溶性であるため、水への溶解度が小さく、ラジカル重合性化合物の重合を阻止するには至らず、純度の高いラジカル重合性化合物の金属塩を得ることはできなかった。

[0003] 一方、メタクリル酸の金属塩の水溶液を熱風が送りこまれているドライヤー中に噴霧して水分を除去して、水分を含まないメタクリル酸の金属塩を製造する方法が提案されている（特開昭47-031924号および特開昭49-011820号公報参照）。しかし、これら方法は特殊な装置を必要とし、コスト的に不利であった。

[0004] また、メタクリル酸をカリウムメチラートのメタノール溶液中で中和して水分を含まないメタクリル酸カリウムを製造する方法が提案されている（特開平3-209388号公報参照）。しかしながら、この方法で使用されるカリウムメチラートは高価な試薬であり、工業規模で安価に実施できる方法ではなかった。

発明の開示

[0005] 本発明者らは上記問題点を解決すべく研究した結果、本発明を為すに至った。すなわち、本発明の目的は水分含有量が小さく、純度の高いラジカル重合性化合物の金属塩を高収率で製造し得る方法を提供することにある。

- 10 [0006] 本発明は、「(A) 一般式(1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式(2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式(3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式(4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記(A)成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。」、および「(A) 一般式(1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式(2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式(3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式(4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩ま

たは亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記(A) 成分中の水を留去せしめた後、(D) 有機溶剤を加えて共沸脱水することを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。」に関する。

- 5 [0007] 本発明の製造方法によれば、水分含有量が小さく、純度の高いラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩が高収率で得られる。また、製造中にラジカル重合することがない。

発明を実施するための最良の形態

- 10 [0008] これを説明すると、(A) 成分を構成するラジカル重合性化合物は、一般式(1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式(2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、
- 15 一般式(3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式(4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物である。上式中、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、またはフェニル基であり、これらの中でも水素原子またはフェニル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。 R^2 はメチル基または水素原子であり、 R^3 はフェニレン基である。
- 20

[0009] このような化合物としては、メタクリル酸、アクリル酸、桂皮酸、*o*-ビニルベンゼンスルホン酸、*p*-ビニルベンゼンスルホン酸、*p*-ビニル安息香酸およびこれらの誘導体が例示される。

- 25 [0010] (A) 成分は、上記のようなラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液であるが、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムが例示される。これらの中でも、ナトリウムおよびカリウムが好ましい。アルカリ土類金属としてはマグネシウ

ム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが例示される。これらの中でも、マグネシウムおよびカルシウムが好ましい。このようなラジカル重合性化合物の金属塩としては、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸亜鉛、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸亜鉛、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カルシウム、p-ビニル安息香酸ナトリウム、p-ビニル安息香酸カリウム、o-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、o-ビニルベンゼンスルホン酸カリウム、p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-ビニルベンゼンスルホン酸カリウムが例示される。

[0011] このようなラジカル重合性化合物の金属塩の水溶液は、上記のようなラジカル重合性化合物を上記のようなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液と混合し中和する方法、あるいは上記のようなラジカル重合性化合物のエステル化合物を上記のようなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液によりケン化する方法等従来公知の方法により容易に合成することができる。

[0012] (B) 水溶性の重合禁止剤は本発明の特徴となる成分である。このような(B)成分としては、L-アスコルビン酸(ビタミンC)、L-アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、およびこれらの誘導体; N-フェニルヒドロキシルアミンおよびその塩(例えば、塩酸塩); 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリンおよびその塩(例えば、塩酸塩); 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸およびその塩(例えば、ナトリウム塩)が例示される。これらの中でも、L-アスコルビン酸(ビタミンC)およびN-フェニルヒドロキシルアミンあるいはN-フェニルヒドロキシルアミンの塩酸塩が好ましく、特に、L-アスコルビン酸(ビタミンC)が安価に入手可能であり、毒性もほとんどなく、かつラジカル重合性化合物の重合を極めて効果的に防止することができるので好ましい。

[0013] (B)成分の量は、(A)成分中のラジカル重合性化合物のアル

カリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の重合を防止し得る量であるが、通常は、(A)成分中のラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩100重量部に対して0.001～0.1重量部の範囲内である。このような(B)成分は、(A)成分を合成する段階で添加してもよいし、(A)成分を合成した後に添加してもよい。一般には、(A)成分を合成する段階で添加しておいた方が作業が簡略化できる等の理由により好ましい。

[0014] 本発明においては上記のような(A)成分を上記のような(B)成分の存在下、減圧下に加熱して、(A)成分中の水を留去するのであるが、通常の有機合成反応に使用されている反応装置を用いる場合には(A)成分が脱水されるにしたがって固形分量が増加して攪拌することが次第に難しくなる。そのため、(A)成分と(B)成分に、予めトルエン、キシレン、ヘプタン、オクタン等の有機溶剤を加えて、加熱して、(A)成分中の水を留去してもよい。また、(A)成分と(B)成分を減圧下に加熱して、(A)成分中の水の大部分を留去した後、有機溶剤を加えて、共沸脱水を行うこともできる。反応装置としてミキサードライヤー等粉体の攪拌に対応した装置を用いれば、特に有機溶剤を加えることなく脱水を完了させることも可能である。

[0015] 以上のような本発明の製造方法によれば水分含有量が5重量%以下であり、好ましくは、水分含有量が0.5重量%以下であり、さらに好ましくは0.2重量%以下であり、実質的に水分を含まない純度の高いラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩が高収率で得られる。

[0016] 以上のような本発明の製造方法により製造したラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩は、水分含有量が小さく、純度が高いという特徴を有する。したがって、このような特徴を生かして、水に不安定な有機化合物との反応に使用される中間原料として有用である。また、そのまま有機樹脂の物理特性改質用添加剤として有用である。

実施例

[0017] 以下、本発明を実施例にて詳細に説明する。

[0018] [実施例1]

メタクリル酸284g (3.30モル)、水280g、L-アスコルビン酸 (ビタミンC) 500mgを混合し、この混合物に、水酸化カリウムの48重量%水溶液を加えて攪拌して、メタクリル酸カリウムの水溶液を調製した。この水溶液をミキサードライヤーに仕込み、温度60℃に加熱しつつ、圧力20mmHgまで減圧して水分を留去した。得られたメタクリル酸カリウム中に含有される水分量を測定したところ、その量は0.1重量%以下であった。この水分含有量の測定は留出した水の量を計量することによって測定した。このメタクリル酸カリウムの収率は98%であった。なお、この反応においてメタクリル酸に起因する重合物の生成は確認されなかった。

[0019] [実施例2]

メタクリル酸284g (3.30モル)、水280g、L-アスコルビン酸 (ビタミンC) 500mgを混合し、この混合物に、水酸化カリウムの48重量%水溶液を加えて混合し、メタクリル酸カリウムの水溶液を調製した。この水溶液を150mmHgの減圧下で加熱して水分の残量が280gとなるまで水を留去した。ついで、この反応系を常圧にもどした後、トルエン600gを加えて共沸脱水することにより、残存する水分を除去してメタクリル酸カリウムとトルエンの混合物を得た。このメタクリル酸カリウム中の水分量は0.03重量%であった。なお、この水分含有量の測定はカールフィッシャー法によって測定した。このメタクリル酸カリウムの収率は99%であった。なお、この反応においてメタクリル酸に起因する重合物の生成は確認されなかった。

[0020] [実施例3]

メタクリル酸284g (3.30モル)、水280g、および3,5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシアニリン塩酸塩を混合し、この混合物に水酸化カリウムの48重量%水溶液を加えて混合して、メタクリル酸カリウムの水溶液を調製した。この水溶液をミキサードライヤーに仕込み、60℃で加熱しつつ20mmHgまで減圧して水分を留去した。このメタクリル酸カリウム中の水分量は0.05重量%以下であった。この水分含有量の測定は留出した水の量を計量するこ

とによって測定した。このメタクリル酸カリウムの収率は97%であった。なお、この反応においてメタクリル酸に起因する重合物の生成は確認されなかった。

[0021] [実施例4]

ビニルスルホン酸ナトリウム水溶液859g (Aldrich社製、25重量
5 %水溶液、ビニルスルホン酸ナトリウムとして1.65モル) およびL-アスコ
ルビン酸 (ビタミンC) 300mgの混合物をミキサードライヤーに仕込み、5
0℃で加熱しつつ10mmHgまで減圧して水分を留去した。このビニルスルホ
ン酸ナトリウム中の水分量は0.05重量%以下であった。この水分含有量の測
定は、留出した水の量を計量することによって測定した。このビニルスルホン酸
10 ナトリウムの収率は96%であった。なお、この反応においてビニルスルホン酸
に起因する重合物の生成は確認されなかった。

[0022] [比較例1]

メタクリル酸284g (3.30モル)、水280g、およびメトキシヒドロ
キノン (MEHQ) 500mgを混合した。この混合物に、水酸化カリウムの4
15 8重量%水溶液を加えて混合し、メタクリル酸カリウムの水溶液を調製した。こ
の水溶液を150mmHgの減圧下で加熱して水分の残量が280gとなるまで
水を留去した。ついでこの反応系を常圧にもどした後、トルエン600gを加え
て共沸脱水して、残りの水分を除去してメタクリル酸カリウムを得た。このメタ
クリル酸カリウムの収率は83%であった。なお、この反応において水分を留去
20 した後は、反応系内に粘稠な重合物が生成し、メタクリル酸に起因する重合物が
生成した。

[0023] [比較例2]

実施例2において、L-アスコルビン酸の代わりに2、6-ジ-tert-ブチルー
4-メチルフェノール (BHT) 500mgを使用した以外は実施例2と同様に
25 してメタクリル酸カリウムを製造しようとしたところ、脱水中にBHTが水とと
もに留出し、さらに共沸脱水の過程で反応系内に粘稠な重合物が生成して攪拌困
難となり、目的とするメタクリル酸カリウムを製造することができなかった。

請求の範囲

1. (A) 一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記 (A) 成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。

2. (A) 一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記 (A) 成分中の水を留去せしめた後、(D) 有機溶剤を加えて共沸脱水することを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。

3. (B) 成分が、L-アスコルビン酸である、請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法。
4. (B) 成分が、N-フェニルヒドロキシルアミンの塩酸塩である、請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法。
5. (D) 成分が、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタンから選ばれる有機溶剤であることを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。
- 10 6. 水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の水分含有量が 5 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法。
- 15 7. 水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の水分含有量が 0 ～ 0.5 重量%であることを特徴とする、請求項 6 に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/01820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C51/44, 51/50, 57/07, 57/42, 63/64, 309/20, 303/32,
303/42

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)

Int.Cl.⁷ C07C51/44, 51/50, 57/07, 57/42, 63/64, 309/20, 303/32,
303/42

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 39-220 B1 (Nitto Rikagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 January, 1964 (16.01.64), Claims; page 1, left column, lines 5 to 8; examples (Family: none)	1, 6, 7 1, 2, 5-7 3, 4
X Y A	JP 39-19148 B1 (Nippon Jun'yaku Kabushiki Kaisha), 07 September, 1964 (07.09.64), Page 2, left column, lines 15 to 25 (Family: none)	1, 6, 7 1, 2, 5-7 3, 4
Y A	JP 61-180739 A (Nihon Jyoryu Kogyo Co., Ltd.), 13 August, 1986 (13.08.86), Claims; page 2, lower right column (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 May, 2003 (20.05.03)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01820

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-138224 A (Tosoh Corp.), 30 May, 1995 (30.05.95), Claims (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4
Y A	EP 240138 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.), 07 October, 1987 (07.10.87), Claims & JP 62-201840 A & US 4806683 A	1, 2, 5-7 3, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C51/44, 51/50, 57/07, 57/42, 63/64, 309/20,
303/32, 303/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C51/44, 51/50, 57/07, 57/42, 63/64, 309/20,
303/32, 303/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 39-220 B1(日東理化学工業株式会社)1964.01.16, 特許請求の範囲, 第1頁左欄第5-8行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 6, 7 1, 2, 5-7 3, 4
X Y A	JP 39-19148 B1(日本純薬株式会社)1964.09.07, 第2頁左欄第15-25行 (ファミリーなし)	1, 6, 7 1, 2, 5-7 3, 4
Y A	JP 61-180739 A(日本蒸溜工業株式会社)1986.08.13, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7 3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 7-138224 A(東ソー株式会社)1995.05.30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7 3, 4
Y A	EP 240138 A1(MITSUI TOATSU CHEMICALSM, INCORPORATED)1987.10. 07, CLAIMS & JP 62-201840 A & US 4806683 A	1, 2, 5-7 3, 4