

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5113854号

(P5113854)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 45/85 (2006.01)

C O 7 C 45/85

B O 1 D 53/14 (2006.01)

B O 1 D 53/14

C

C O 7 C 47/22 (2006.01)

B O 1 D 53/14

1 O 2

C O 7 C 47/22

K

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-552992 (P2009-552992)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月10日(2008.3.10)
 (65) 公表番号 特表2010-520896 (P2010-520896A)
 (43) 公表日 平成22年6月17日(2010.6.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2008/000479
 (87) 国際公開番号 W02008/110071
 (87) 国際公開日 平成20年9月18日(2008.9.18)
 審査請求日 平成22年1月26日(2010.1.26)
 (31) 優先権主張番号 200710064330.7
 (32) 優先日 平成19年3月12日(2007.3.12)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 509031567
 中国科学院過程工程研究所
 中華人民共和国北京市海淀区中関村北二条
 1
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (74) 代理人 100107733
 弁理士 流 良広
 (74) 代理人 100115347
 弁理士 松田 奈緒子
 (74) 代理人 100136858
 弁理士 池田 浩
 (72) 発明者 ▲張▼▲鎖▼江
 中華人民共和国100190北京市海淀区
 中▲関▼村北二条1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン液体でメチルアクロレインを吸収する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メチルアクロレインを、イオン液体を含む吸収剤と接触させて、該吸収剤によってメチルアクロレインを吸収することを特徴とするメチルアクロレインを吸収する方法。

【請求項2】

前記吸収剤が、イオン液体、イオン液体とアルコールとの混合物、イオン液体と水との混合物、及び、イオン液体と水とアルコールとの混合物のいずれかである請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記イオン液体が、アルキル第四級アンモニウム塩類、アルキル第四級ホスホニウム塩類、N-アルキル置換ピリジニウム類、N，N'-ジアルキル置換イミダゾリウム類の4種類のイオン液体から選ばれる1種又は複数種の混合物である請求項1から2のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス製品を吸収する技術に関し、具体的にメチルアクロレインを吸収する新規方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

メチルメタクリレート (Methyl methacrylate、MMA) は、重要な有機化工製品であって、アクリル酸樹脂プラスチックの最も重要な重合モノマーであり、その用途が非常に広い。現在、中国国内では、従来より用いられているアセトンシアンヒドリン法 (ACH法) によってメチルメタクリレートを生産している。ACH法プロセスは、成熟したプロセスであるが、用いられる原料が劇毒であり、価格が高く、且つ劇毒品と強酸とを使用するため、環境を汚染し且つ人に害を与えるので、中国国外では該プロセスコースの代わりとなる新規方法を開発している。その中でC₄誘導体を原料としてMMAを製造するプロセスコースが競争において最大な優勢を保っている。C₄誘導体を用いてMMAを生産する方法は、その他の方法に比べて、コストが低く、汚染が少なく、経済効果が高いといった特徴を有している。C₄誘導体を用いてMMAを生産するプロセスコースとしては、

10

イソブテン (t-ブタノール) →メチルアクロレイン→メタクリル酸→メチルメタクリレートのコース、又は、イソブテン (t-ブタノール) →メチルアクロレイン→メチルメタクリレートのコースがある。イソブテン、酸素ガス、窒素ガス及び水蒸気の混合ガスは、触媒存在下でメチルアクロレインへ転化されるが、反応生成物は、精製を経てはじめてメチルアクロレインの一段目の酸化 (one-step oxidation) 及びエステル化反応に關与することができる。

【0003】

特許文献1には、エタノールでメチルアクロレインを吸収した後、水を抽出剤として用いて抽出精留する方法が開示されているが、水とメチルアクロレインが共沸混合物を形成しやすいため、二段目の酸化及びエステル化反応の要求を満たすことができない。特許文献2には、水で吸収する方法が開示されているが、メチルアクロレインの水での溶解度が小さいため、大量の水を用いてはじめてメチルアクロレインを吸収することができる。したがって、水資源の浪費を招来するだけでなく、得られた生成物が共沸混合物を形成しやすいため、さらなる精製を実施しにくくなる。特許文献3には、水洗、メタノールによる乾燥、メタノールによる吸収及び回収精留の4つ塔を連結したプロセスが開示されている。このプロセスには大量のメタノールが用いられるが、メタノールの揮発度が高いため、吸収剤として用いると大量の浪費を招来し、且つ、メタノールは人に害を与え環境を汚染しやすい。

20

【0004】

したがって、吸収剤として、メチルアクロレインを有効に吸収し得るだけでなく、メチルアクロレインとの分離が容易となり、循環使用が可能であり、環境を汚染しないものが要求されている。イオン液体は、上記の要求を満たす環境にやさしい吸収剤である。

30

【0005】

イオン液体は、特定のカチオンとアニオンからなる、室温又は室温に近い温度で液状を示す物質であり、従来の液状物質に比べて以下のような独特な物理化学性質を有している。これら性質を有しているため、メタノール及び水に比べ、イオン液体の方がメチルアクロレインの吸収溶媒としてより好ましく適用される。

(1) イオン液体は、混合ガスから分離される成分 (メチルアクロレイン) に対してより大きい溶解度を有している。

40

(2) 一部のイオン液体は、混合ガス中のメチルアクロレイン以外の気体成分に対する溶解度が小さい、即ち、より高い吸収選択性を有している。

(3) イオン液体の蒸気圧は、非常に低く、場合によってはゼロに近く、吸収及び再生過程における揮発ロスが非常に少ない。

(4) イオン液体は、非常に高い化学安定性を有し、無毒で燃焼しにくい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】 米国特許第3957880号明細書

【特許文献2】 米国特許第2514966号明細書

50

【特許文献3】米国特許第5969178号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、メチルアクロレインを吸収する方法、即ち、イオン液体を含む吸収剤でメチルアクロレインを吸収する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

具体的に、本発明は以下の態様に関する。

本発明の第一態様は、イオン液体を含む吸収剤でメチルアクロレインを吸収する方法に関する。

10

【0009】

本発明の第二態様は、吸収剤が、単純なイオン液体、イオン液体とアルコールとの混合物、イオン液体と水との混合物、及び、イオン液体と水とアルコールとの混合物のいずれかである第一態様に記載の方法に関する。

通常、イオン液体は、その自身の粘度がより大きいため、吸収操作に利点がないが、その中に、水又はアルコールを加えて形成される複合吸収剤は、粘度が低く、吸収効果もよい。したがって、イオン液体とアルコールとの混合物、イオン液体と水との混合物、及び、イオン液体と水とアルコールとの混合物を用いることにより、単純なイオン液体吸収剤の粘度が大きい欠点を克服できると共に、高い吸収効果を得ることができる。

20

【0010】

本発明の第三態様は、イオン液体が、アルキル第四級アンモニウム塩類、アルキル第四級ホスホニウム塩類、N-アルキル置換ピリジニウム類、N, N'-ジアルキル置換イミダゾリウム類の4種類のイオン液体から選ばれる1種又は複数種の混合物である第一又は第二態様に記載の方法に関する。

イオン液体は、特定のカチオンとアニオンからなる、室温又は室温に近い温度で液状を示す塩類である。今まで、すでに合成されたイオン液体の種類は数百種に達し、その中でカチオンとしては、主に以下の4種類、即ち、アルキル第四級アンモニウムイオン ($[NR_xH_{4-x}]^+$)、アルキル第四級ホスホニウムイオン ($[PR_xH_{4-x}]^+$)、N, N'-ジアルキル置換イミダゾリウムイオン ($[RR'im]^+$)、N-アルキル置換ピリジニウムイオン ($[RP_y]^+$) が挙げられる。よく使用されているアニオンとしては、主に以下の2種類、即ち、簡単な無機イオンである Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[ClO_4]^-$ 、及び有機イオン、錯体イオンである $AlCl_4^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[CF_3COO]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ が挙げられる。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明においては、無揮発性のイオン液体を吸収剤として用いることによって吸収効率を向上できる。且つ、この吸収剤は、再生過程が簡単であって、循環利用でき、環境にやさしい。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本発明による方法のフローチャートである。図1中で、1は、メチルアクロレインを含む混合ガスであり、2は、吸収された後排出されるガスであり、3、4は吸収された後の溶媒とメチルアクロレインとの混合物であり、5、6は、再生された後の溶媒であり、7、8は、メチルアクロレインである。Aは吸収塔であり、Bはフラッシュタワーであり、Cは凝縮器であり、Dは換熱器である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

図面は、本発明によるメチルアクロレインガスを吸収する典型的なプロセスフローシー

50

トである。メチルアクロレインガスを含む一段 (one-stage) の反応生成物気流は、まず深冷区 (deep cooling zone) に入ってから管路 1 を通じて吸収区 (absorption zone) に入る。前記吸収区は、気液接触装置を備えているが、該気液接触装置は、バブリング吸収型の吸収塔であってもよく、棚段又はフィラーを含む吸収塔であってもよい。吸収区の典型的な操作温度は、5℃-15℃であり、圧力は、常圧又は低圧である。

吸収区において、管路 1 を通じて導入される原料気流は、吸収剤と接触して、原料気流中のメチルアクロレインガスが除去され、その生成物気流は、管路 2 によって吸収区から排出されて一段反応に戻る。メチルアクロレインに富む吸収剤は管路 3 によって吸収区から排出される。

10

メチルアクロレインに富む吸収剤は、1つ又は複数の脱着区 (desorption zone) を通過してもよい。図面には1つの脱着区を示した。吸収されたメチルアクロレインガスは、ほとんど全てが吸収剤から分離され管路 7 によって排出されて、凝縮される。

メチルアクロレインに富む吸収剤は、管路 8 によって再生区に入り、ここで吸収剤に依然として存在するメチルアクロレインが脱着される。イオン液体の蒸気圧がゼロに近い場合、イオン液体のみを吸収剤として用い、その他の溶媒と混合していない場合には、吸収剤の再生に際し加熱方法を用いればよい。イオン液体とその他の溶媒を混合して吸収剤組成物として用いる場合には、再生区において常に使用する溶媒の再生プロセスを用いればよい。

20

メチルアクロレインに富む吸収剤は、再生された後吸収区に戻る。再生された吸収剤は一般的に吸収区に入る前に冷却される。当業者は、標準的な装置を使用することによって再生吸収剤の冷却を完成することができる。

気流中のメチルアクロレインガスは、本発明の吸収剤又は吸収剤組成物と接触することによって除去され、使用済みの吸収剤組成物、即ち、メチルアクロレインに富む吸収剤組成物は再生を通じて、メチルアクロレインの全部又は一部を除去した後再び吸収ステップに循環される。

本発明による吸収剤は、吸収効率の向上、吸収過程の簡単化及び吸収剤の循環利用などの様々な吸収性能を向上できる。特に、本発明の吸収剤又は吸収剤組成物を利用して同じ質量のメチルアクロレインを効率よく吸収することができる。吸収剤又は吸収剤組成物の循環量が低い条件で、同じ質量のメチルアクロレインを除去できるので、容器、熱交換器、ポンプ及び連接管路のサイズが小さくし、コスト及び操作にかかる費用を減少することができる。

30

【実施例】

【0014】

以下、実施例としての具体的な実施形態を結合して、本発明の上記内容をさらに詳しく説明する。

本発明中で吸収率の定義は以下の通りである。

吸収率 (%) = (吸収前のMALの濃度 - 吸収後のMALの濃度) / 吸収前のMALの濃度 × 100%,

40

その中で、MALはメチルアクロレインである。

【0015】

実施例で使用されるイオン液体の具体的名称及び構造はそれぞれ以下の通りである。

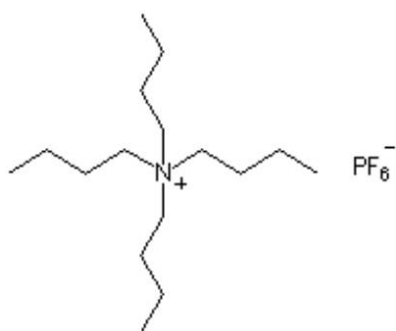
1. 名称: テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート

英語名称: tetrabutylammonium hexafluorophosphate

略称: [N₄, 4, 4, 4] [PF₆]

分子式: C₁₆H₃₆PF₆N,

構造式:



2. 名称：テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボラート

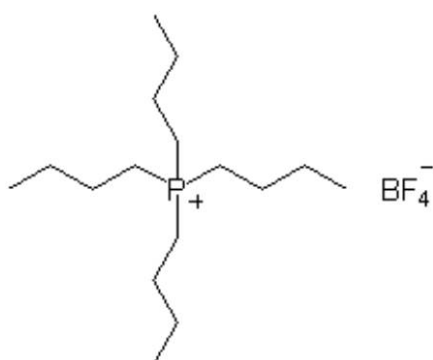
10

英語名称：tetrabutylphosphonium tetrafluoroborate

略称：[P₄, 4, 4, 4] [BF₄]

分子式：C₁₆H₃₆BF₄P

構造式：



20

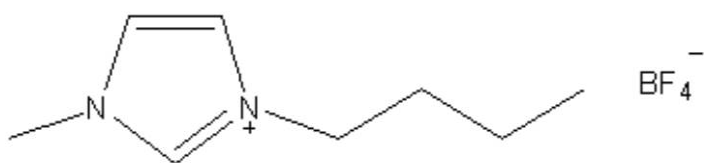
3. 名称：1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート

英語名称：1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

略称：[Bmim] [BF₄]

分子式：C₈H₁₅BF₄N₂,

構造式：



30

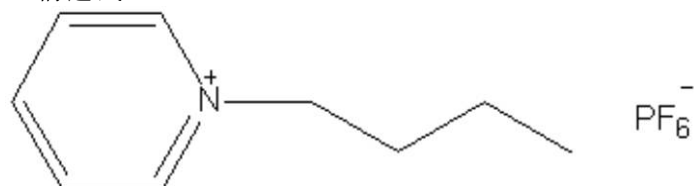
4. 名称：N-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスファート

英語名称：N-butylpyridinium hexafluorophosphate

略称：[C₄Py] [PF₆]

分子式：C₉H₁₄PF₆N,

構造式：



40

【0016】

(イオン液体の製造実施例)

<テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファートの製造>

50

テトラブチルアンモニウムクロリドを過剰のヘキサフルオロ燐酸カリウム（モル比：1／1．1）水溶液に加えて、24時間攪拌し、静置して反応物溶液から生成物を分離し、分離された製品を、硝酸銀溶液（0．1モル／リットル）にて塩素イオンを検出できないように水で少しずつ複数回にわたって洗い、乾燥した後、生成物としてのテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファートを得た。

<テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボラートの製造>

テトラブチルホスホニウムクロリドを過剰のテトラフルオロ硼素酸ナトリウム（モル比：1／1．1）水溶液に加えて、24時間攪拌し、その後、適当量の塩化メチレンにて製品を抽出し、得られた製品と塩化メチレンの混合物を、硝酸銀溶液（0．1モル／リットル）にて塩素イオンを検出できないように水で洗い、回転蒸発によって生成物中の塩化メチレンを除去した後乾燥して、生成物としてのテトラブチルホスホニウムテトラフルオロボラートを得た。

10

<1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラートの製造>

メチルイミダゾールと過剰の塩化-n-ブタン（モル比：1／1．05）を、70℃で48時間攪拌し反応させた後、回転蒸発によって過剰の反応物を除去して、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを得た。得られた1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドをさらに過剰のテトラフルオロ硼素酸ナトリウム（モル比：1／1．1）水溶液に加えて、24時間攪拌し、その後、適当量の塩化メチレンを加えて製品を抽出し、製品と塩化メチレンの混合物を、硝酸銀溶液（0．1モル／リットル）にて塩素イオンを検出できないように水で洗い、回転蒸発によって生成物中で塩化メチレンを除去した後乾燥して、生成物としての1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラートを得た。

20

<N-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスファートの製造>

ピリジンと過剰の塩化-n-ブタン（モル比：1／1．05）を、70℃で48時間攪拌し反応させた後、回転蒸発によって過剰の反応物を除去して、N-ブチルピリジニウムクロリドを得た。得られたN-ブチルピリジニウムクロリドをさらに過剰のヘキサフルオロ燐酸カリウム（モル比：1／1．1）水溶液に加えて、24時間攪拌し、静置した後反応物溶液から製品を分離し、分離された製品を、硝酸銀溶液（0．1モル／リットル）にて塩素イオンを検出できないように水で洗い、回転蒸発によって生成物中で塩化メチレンを除去した後乾燥して、生成物としてのN-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスファートを得た。

30

【0017】

（実施例1）

吸収剤として、それぞれ、メタノール、水、第四級アンモニウム塩 $[N_{4,4,4,4}] [PF_6]$ 、第四級ホスホニウム塩 $[P_{4,4,4,4}] [BF_4]$ 、イミダゾリウム類 $[bmim] [BF_4]$ 及びピリジニウム類 $[C_4Py] [PF_6]$ のイオン液体を用い、以下の条件でメチルアクロレインの吸収実験を行った。

1．吸収条件：

ガス組成は、IB（イソブテン）：0．22％、 O_2 ：1．51％、 N_2 ：68．11％、 H_2O ：12．30％、 CO_2 ：4．25％、CO：1．77％、MAL：10．97％、MAA：0．50％、 C_3H_6O ：0．1％であった。

40

ガス流速は、15ml/minであった。

吸収剤用量は、40mlであった。

吸収剤として、

メタノール（分析用試剤、Beijing Chemical Reagent Factory製）、

水（脱イオン水）、

第四級アンモニウム塩（ $[N_{4,4,4,4}] [PF_6]$ 、実験室で合成、検査純度99．0％、水含有量 $\leq 10,000$ ppm）、

第四級ホスホニウム塩（ $[P_{4,4,4,4}] [BF_4]$ 、実験室で合成、検査純度9

50

9. 0%、水含有量 $\leq 10,000$ ppm)、

イミダゾリウム類 ($[bmim][BF_4]$ 、実験室で合成、検査純度99.0%、水含有量 $\leq 10,000$ ppm)、

ピリジニウム類 ($[C_4Py][PF_6]$ 、実験室で合成、検査純度99.0%、水含有量 $\leq 10,000$ ppm)

を用いた。

温度は20℃であり、常圧で操作した。

2. バブリング静的吸収釜による吸収法：

バブリング静的吸収釜による吸収過程において、ガス流を溶媒を装填した溶媒缶の下方へ通わせ、吸収後のテールガスを缶頂から排出させる。ガス流中のMALは吸収された後溶媒中に残される。

10

吸収結果の対比

【表1】

時間(分)	メタノールの吸収率(%)	水の吸収率(%)	$[N_{4,4,4,4}][PF_6]$ の吸収率(%)	$[P_{4,4,4,4}][BF_4]$ の吸収率(%)	$[bmim][BF_4]$ の吸収率(%)	$[C_4Py][PF_6]$ の吸収率(%)
0	92.26	92.92	95.13	94.85	95.70	95.20
20	91.73	90.35	95.07	94.06	95.48	95.08
40	91.35	86.23	94.81	94.21	95.31	94.91
80	90.80	77.76	94.11	93.67	94.37	94.30
160	89.16	62.79	89.94	89.03	91.93	91.02
280	86.31	35.32	88.02	87.30	88.40	87.91
400	83.90	—	84.17	83.52	84.61	84.11
520	81.19	—	80.13	80.05	80.85	80.54

20

3. 結論：

本実施例では、4つのカチオン類から、4種の代表的なイオン液体として、第四級アンモニウム塩 ($[N_{4,4,4,4}][PF_6]$)、第四級ホスホニウム塩 ($[P_{4,4,4,4}][BF_4]$)、イミダゾリウム類 ($[bmim][BF_4]$)、ピリジニウム類 ($[C_4Py][PF_6]$) を選んでメチルアクロレイン吸収実験を行った結果、前記4種のイオン液体はいずれもメチルアクロレインに対する高い吸収効果を有していた。

30

【0018】

(実施例2)

1. 吸収条件：

ガス組成は実施例1と同じであった。

吸収剤は、 $[bmim][BF_4]$ であり、その用量は20mLであった。

ガス流速は、15ml/minであった。

温度は、20℃であった。

バブリング静的吸収釜を用いた。

2. 吸収結果

40

【表 2】

時間 (分)	[bmim][BF ₄] の吸収率 (%)
5	86.26
10	86.04
20	84.86
30	82.83
40	81.52
50	79.34
60	80.49
70	79.28

10

20

実施例 1 に比べて、吸収剤用量が下がるため、吸収効果の低下を招来した。

【0019】

(実施例 3)

実施例 1 でメチルアクロレインを吸収したイオン液体 [bmim][BF₄] に対して脱着を行い、1 回目脱着が完成された後、2 回目吸収を行い、その後 2 回目脱着を行い、さらに 3 回目吸収を行った。脱着方法は加熱法であり、吸収条件は実施例 1 と同じである。

吸収結果の比較

【表 3】

時間 (分)	1 回目吸収の吸収率 (%)	2 回目吸収の吸収率 (%)	3 回目吸収の吸収率 (%)
0	95.70	90.97	87.53
60	94.95	88.42	91.66
120	93.17	84.95	90.00
180	91.36	81.58	87.48
240	89.53	78.81	84.60
300	87.70	76.02	83.43
360	85.86	74.57	80.57
420	83.85	72.84	78.48
480	81.92	71.03	77.03
540	80.10	69.75	75.88

30

40

上記表のデータから、再生後のイオン液体は依然として優れた吸収効果を有すると共に、性能が比較的安定することが分かる。

【0020】

50

(実施例 4)

メチルアクロレインに富む気流を、イオン液体及びメタノール（メタノールが20%を占める）を複合溶媒とする連続吸収塔に通わせた。この吸収塔の段数は10段であり、常圧で操作した。その中で、連続吸収過程は、以下のとおりである。即ち、ガス流を連続的に1つの吸収塔中底部へ通わせ、溶媒を連続的に塔頂へ通わせて、逆流接触吸収を行い、吸収後のテールガスを塔頂から排出させ、MALを吸収した溶媒を塔底から排出させた。塔に供給されたガスの入り口温度は110℃であり、ガス組成は実施例1と同じであり、質量流量は14.56 kg/hであった。20℃の[bmim]BF₄及びメタノール溶液30 kg/hを用いて吸収を行い、塔釜の温度は36.6℃であり、塔頂の温度は2.1℃であった。吸収後の塔頂ガスの組成は、IB:0.02%、O₂:1.96%、N₂:89.6%、H₂O:0.47%、CO₂:5.5%、CO:2.32%、MAL:0.006%、微量のC₃H₆Oであった。

10

イオン液体とメタノールの複合溶媒を用いることにより、連続的吸収を実現しやすく、吸収効果が優れ、安定且つ連続的な操作を実現しやすい。

注：上記組成は、いずれも質量百分率である。

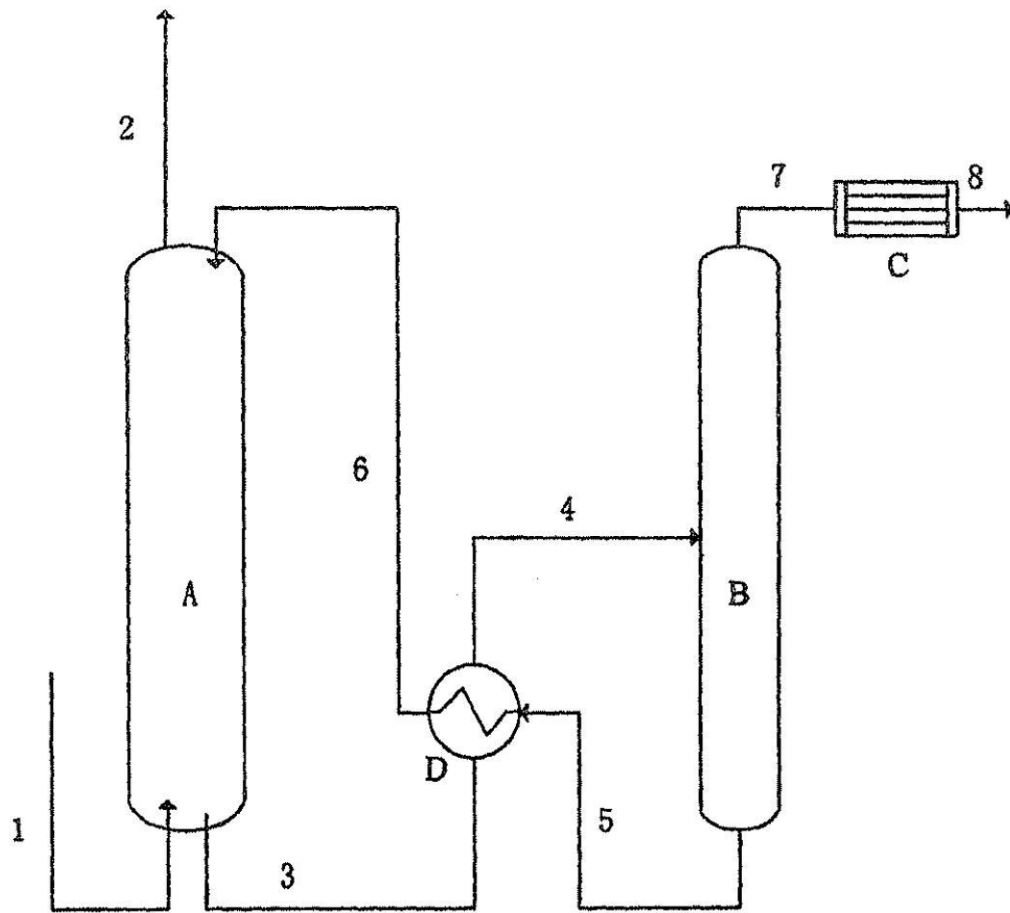
【符号の説明】

【0021】

- 1 メチルアクロレインを含む混合ガス
- 2 吸収された後排出されるガス
- 3 吸収された後の溶媒とメチルアクロレインの混合物
- 4 吸収された後の溶媒とメチルアクロレインの混合物
- 5 再生された後の溶媒
- 6 再生された後の溶媒
- 7 メチルアクロレイン
- 8 メチルアクロレイン
- A 吸収塔
- B フラッシュタワー
- C 凝縮器
- D 換熱器

20

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ▲陳▼▲瓊▼
中華人民共和國100190北京市海淀区中▲関▼村北二条1号
- (72)発明者 ▲閻▼瑞一
中華人民共和國100190北京市海淀区中▲関▼村北二条1号
- (72)発明者 王蕾
中華人民共和國100190北京市海淀区中▲関▼村北二条1号
- (72)発明者 ▲陳▼玉▲煥▼
中華人民共和國100190北京市海淀区中▲関▼村北二条1号
- (72)発明者 袁▲曉▼▲亮▼
中華人民共和國100190北京市海淀区中▲関▼村北二条1号

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 中国特許出願公開第1709553 (CN, A)
欧州特許出願公開第01310543 (EP, A1)
特表2004-525924 (JP, A)
国際公開第2008/022233 (WO, A1)
特開2002-275117 (JP, A)
特開昭63-066141 (JP, A)
特開昭49-092007 (JP, A)
米国特許第02514966 (US, A)
特開平11-080077 (JP, A)
特開2001-019655 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07B 31/00 -63/04
C07C 1/00-409/44