

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)



(10) 国際公開番号

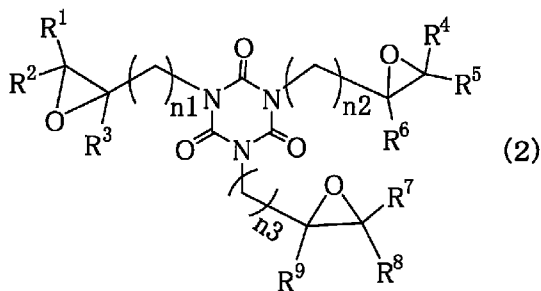
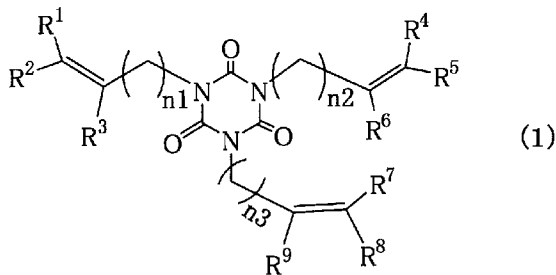
WO 2014/065239 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 405/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078480
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 21 日(21.10.2013)
- (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 2012-235374 2012 年 10 月 25 日(25.10.2012) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 垣内 暢之(KAKIUCHI, Nobuyuki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 平佐田 一樹(HIRASADA, Kazuki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 山口 大希(YAMAGUCHI, Hiroki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 津田 悠太郎(TSUDA, Yutaro); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EPOXY COMPOUND

(54) 発明の名称: エポキシ化合物の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing an epoxy compound having an epoxy ring bonded to a triazinetrione ring via a long-chained alkylene group, wherein an epoxy compound having an epoxidated olefin moiety is efficiently obtained at good yield by using an olefin compound of a specific structure. A method for producing an epoxy compound represented by formula (2) (in formula (2), R¹ through R⁹ are each independently a hydrogen atom or a methyl group, and n₁ through n₃ are each independently an integer of 1 to 4), including causing an alkaline substance, a nitrile compound, hydrogen peroxide, or a triolefin compound represented by formula (1) (in formula (1), R¹ through R⁹ are each independently a hydrogen atom or a methyl group, n₁ through n₃ are each independently an integer of 1 to 4) to react in a solvent.

(57) 要約: 課題は長鎖アルキレン基を介してエポキシ環がトリアジントリオン環に結合したエポキシ化合物の製造方法において、特定構造のオレフィン化合物を用いることにより効率的に収率よく、オレフィン部分がエポキシ化したエポキシ化合物が得られる方法を提供することである。下記式(1): (式(1)中、R¹乃至R⁹はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、n₁乃至n₃はそれぞれ独立に1乃至4の整数である。)で示されるトリオレフィン化合物、過酸化

水素、ニトリル化合物、及びアルカリ性物質を溶剤中で反応させることを含む、式(2): (式(2)中、R¹乃至R⁹はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、n₁乃至n₃はそれぞれ独立に1乃至4の整数である。)で示されるエポキシ化合物の製造方法。

WO 2014/065239 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：エポキシ化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はオレフィン化合物からエポキシ化合物を製造する方法に関する。
更には、特定構造のオレフィン化合物に過酸化水素、ニトリル化合物、アルカリ性物質を溶剤中で反応させることにより効率的にエポキシ化合物を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般的に結晶性のエポキシ樹脂は主鎖骨格が剛直であったり、多官能であるため耐熱性が高く、電気電子分野など耐熱的な信頼性が要求される分野で使用されている。

しかしながら使用する用途によってはキャスティング成型など液状組成物でないと成型できない分野もあり、結晶性であるエポキシ樹脂はトランスファー成型など固形材料を使用する用途に限られ、そのため使用範囲が限定されている。

また、従来、キャスティング成型など液状成型に使用されるエポキシ樹脂は液状のエポキシ樹脂であり、昨今の接着、注型、封止、成型、積層等の分野で要求が厳しくなっている耐熱性等の硬化物性の向上の要求には十分に満足できない。そこで高い耐熱性を有する硬化物性を与える結晶性の多官能エポキシ樹脂を液状化させる要求が高まっている。

[0003] この様なエポキシ化合物を製造する方法として、オレフィン置換イソシアヌレートに酸化剤として過酸化水素を用い、触媒としてタングステン酸塩又はモリブデン酸塩と、界面活性剤（第4級アンモニウム塩を相間移動触媒として使用）と、リン酸塩又はホスホン酸塩を含む混合触媒を用いて、オレフィンをエポキシ化する方法（特許文献1参照）がある。

[0004] また、オレフィン化合物と過酸化水素を、ニトリル化合物の存在下、ピロリン酸塩ーピロリン酸水溶液中で反応させるエポキシ化方法（特許文献2参

照)がある。この方法ではオレフィン化合物としてプロピレン、1-ブテン、*t*-2-ブテン、*c*-2-ブテン、1-ペンテン、イソペンテン、シクロペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、シクロヘキセン、ノルボルネン、1-オクテン等の炭素数3乃至15のモノオレフィン化合物、又は、ブタジエン、*t*-1,3-ペンタジエン、*c*-1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン等の炭素数3乃至15のポリオレフィン化合物、ポリエステルやポリイミド等の分子内に炭素-炭素二重結合を有するポリマー等が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-25688

特許文献2：特開2002-145872

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1に記載されたオレフィンをエポキシ化する方法では反応媒体中に残存するタングステン酸塩やモリブデン酸塩、界面活性剤（相間移動触媒として使用した第4級アンモニウム塩）の除去の必要があり、またエポキシ化率との関係で1分子中に存在する3つの二重結合の全てがエポキシ化した化合物と、分子内に残存する二重結合を持った化合物との分離の操作が必要となる場合もあり、プロセスが複雑である。また、特許文献2には、特定のトリオレフィン化合物からの、効率のよいエポキシ化合物の製造方法は記載されていない。

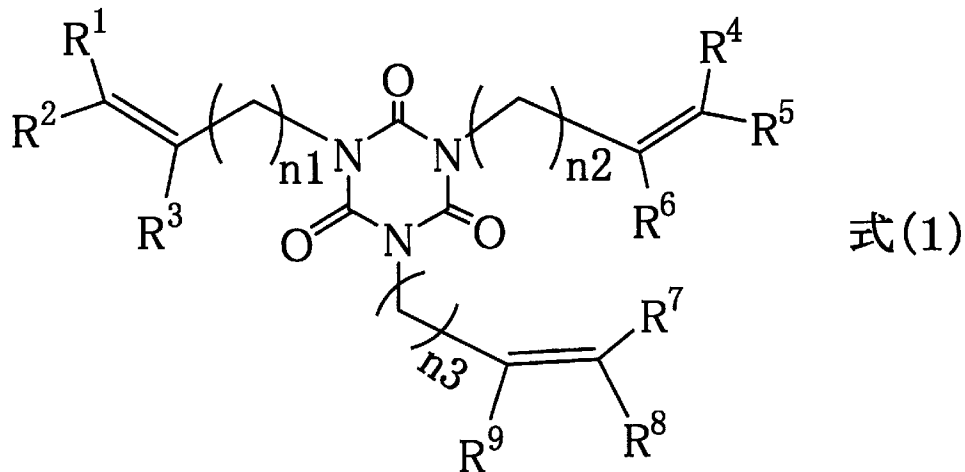
[0007] 本発明は、かかる問題が解決された長鎖アルキレン基を介してエポキシ環がトリアジントリオン環に結合したエポキシ化合物の製造方法を提供することを課題とする。本発明者らはこの種のエポキシ化合物の製造方法において、特定構造のオレフィン化合物を用いることにより効率的に収率よく、オレ

フィン部分がエポキシ化したエポキシ化合物が得られることを見出し、本発明を完成した。

課題を解決するための手段

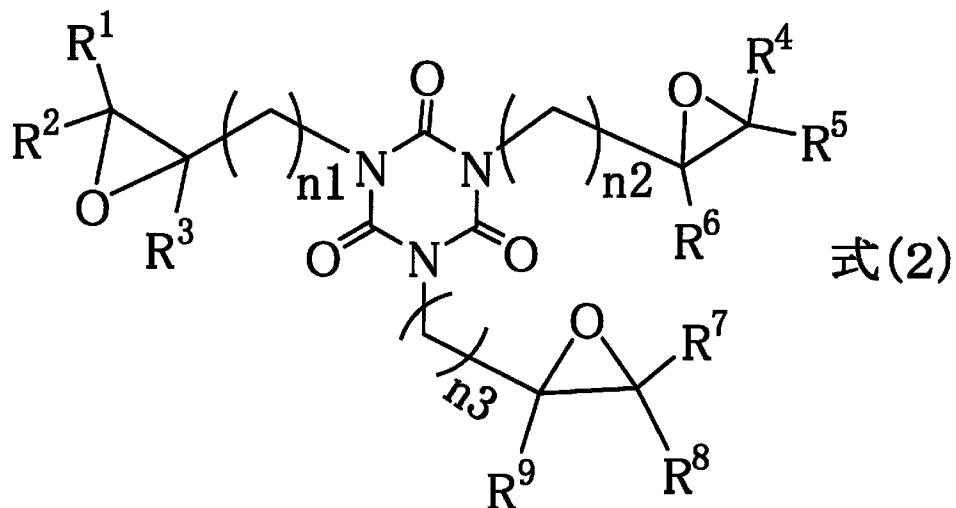
[0008] 本発明は第1観点として、下記式(1)：

[化1]



(式(1)中、 R^1 乃至 R^9 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 n_1 乃至 n_3 はそれぞれ独立に1乃至4の整数である。)で示されるトリオレフィン化合物、過酸化水素、ニトリル化合物、及びアルカリ性物質を溶剤中で反応させることを含む、式(2)：

[化2]



(式(2)中、 R^1 乃至 R^9 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、

n 1 乃至 n 3 はそれぞれ独立に 1 乃至 4 の整数である。) で示されるエポキシ化合物の製造方法、

第 2 観点として、ニトリル化合物が脂肪族ニトリル化合物又は芳香族ニトリル化合物である第 1 観点到記載の製造方法、

第 3 観点として、アルカリ性物質がリン酸塩、炭酸塩、又はアルカリ金属水酸化物である第 1 観点又は第 2 観点到記載の製造方法、

第 4 観点として、溶剤がアルコールである第 1 観点乃至第 3 観点的いずれか一つに記載の製造方法、

第 5 観点として、式 (1) で示されるトリオレフィン化合物がシアヌル酸又はシアヌル酸塩と、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとを溶剤中で反応させて得られたものである第 1 観点乃至第 4 観点的いずれか一つに記載の製造方法、

第 6 観点として、不飽和アルコールの水酸基の保護基がスルホニル基である第 5 観点到記載の製造方法、及び

第 7 観点として、不飽和アルコールの水酸基の保護基が p-トルエンスルホニル基、o-ニトロベンゼンスルホニル基、又はメタンスルホニル基である第 5 観点到記載の製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明はエポキシ環が長鎖アルキレン基を介してトリアジントリオン環に連結したエポキシ化合物の新規な製造方法に係わる。末端又はその近傍に炭素と炭素の二重結合を有する長鎖アルキレン基を介してトリアジントリオン環に結合したオレフィン化合物は、過酸化水素、ニトリル化合物、及びアルカリ性物質を溶剤中で反応させることで、二重結合はエポキシ化するが、その際に、この長鎖アルキレン基が特定の鎖長を有するものであるとき、大変効率良く二重結合がエポキシ基に変換されることを本発明者らが見出した。

[0010] また、中間体であるオレフィン化合物は安定性が高いため、上記エポキシ化のとき、環化等の不純物が生成し純度を低下させることがない。

さらに、遷移金属酸化物塩や、界面活性剤（相間移動触媒）を用いること

がないので、生成物からそれらを除去する必要がない。

従って、本発明によればオレフィン化合物から効率よく高純度でエポキシ化合物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明に用いられるトリオレフィン化合物は、シアヌル酸又はシアヌル酸塩と、不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとの反応により得られる。ここで水酸基が保護された該不飽和アルコールの保護基としてはスルホニル基が用いられるが、本発明者らは特定のスルホニル基において効率的に中間体のオレフィン化合物が得られることも見出した。

[0012] 本発明で得られるエポキシ化合物は、トリアジントリオン環に置換したエポキシ基との間の側鎖を長くすることによって、性状的には分子間水素結合の減少によるトリアジンスタッキング障害が発生し、液状化が達成される。これらのエポキシ化合物では、エポキシ基の硬化反応の完結性を向上させることによって、それから得られる硬化物のガラス転移温度の安定化が計られ、それによって加熱環境においても架橋密度が安定であり、強靱性を維持できる。また、エポキシ基の硬化反応が硬化初期に完結しているため、得られた硬化物の曲げ強度、弾性率が安定する。さらには未反応エポキシ基が加水分解して生成する水酸基や未反応酸無水物（硬化剤）が加水分解して生成するカルボン酸による吸水を低減できるので、吸水率変化が少ない硬化物が得られる。

これらの効果は、上記の長鎖アルキレン基を介したエポキシ環は自由度が大きく、反応性が高いためエポキシ基がすべて反応に関与して靱性の高い硬化物に変化したためであると考えられる。

[0013] これらの長鎖アルキレン基を有する液状エポキシ化合物を光酸発生剤又は熱酸発生剤を用い光硬化又は熱硬化させることもできる。

[0014] 本発明の液状エポキシ化合物を用いた光硬化材料は速硬性、透明性、硬化収縮が小さい等の特徴を持ち、電子部品、光学部品、精密機構部品の被覆や接着に用いることができる。例えば携帯電話機やカメラのレンズ、発光ダイオ

ード（LED）、半導体レーザー（LD）などの光学素子、液晶パネル、バイオチップ、カメラのレンズやプリズムなどの部品、パソコンなどのハードディスクの磁気部品、CD、DVDプレーヤーのピックアップ（ディスクから反射してくる光情報を取り込む部分）、スピーカーのコーンとコイル、モーターの磁石、回路基板、電子部品、自動車などのエンジン内部の部品等の接着に用いることができる。

[0015] また、本発明のエポキシ化合物は、自動車ボディー、ランプや電化製品、建材、プラスチックなどの表面保護のためのハードコート材向けとして、例えば自動車、バイクのボディー、ヘッドライトのレンズやミラー、メガネのプラスチックレンズ、携帯電話機、ゲーム機、光学フィルム、IDカード等への適用ができる。

[0016] さらに、本発明のエポキシ化合物は、アルミニウム等の金属、プラスチックなどに印刷するインキ材料向けとして、例えばクレジットカード、会員証などのカード類、電化製品やOA機器のスイッチ、キーボードへの印刷用インキ、CD、DVD等へのインクジェットプリンター用インキへの適用が挙げられる。

[0017] 加えて、本発明のエポキシ化合物は、3次元CADと組み合わせて樹脂を硬化し複雑な立体物をつくる技術や、工業製品のモデル製作等の光造形への適用、光ファイバーのコーティング、接着、光導波路、厚膜レジスト（MEMS用）などへの適用が挙げられる。

[0018] 更に詳述すると、本発明は、式（1）で示されるトリオレフィン化合物、過酸化水素、ニトリル化合物、及びアルカリ性物質を溶剤中で反応させることを含む、式（2）で示されるエポキシ化合物の製造方法である。

上記式（1）中で、 R^1 乃至 R^9 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 n_1 乃至 n_3 はそれぞれ独立に1乃至4の整数である。

[0019] また、上記式（2）中で、 R^1 乃至 R^9 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 n_1 乃至 n_3 はそれぞれ独立に1乃至4の整数である。

R^1 乃至 R^9 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であるが、水素原子であ

る場合が好ましく用いることができる。また、イソシアヌレート環（トリアジントリオン環）から伸びる側鎖は総炭素数が3乃至9になるものであれば、水素原子及びメチル基に替えて下記の炭素数2乃至6のアルキル基を用いることができる。

[0020] 炭素数2乃至6のアルキル基としては、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1,1-ジメチル-*n*-プロピル基、1,2-ジメチル-*n*-プロピル基、2,2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロプロピル基、2,3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1,1-ジメチル-*n*-ブチル基、1,2-ジメチル-*n*-ブチル基、1,3-ジメチル-*n*-ブチル基、2,2-ジメチル-*n*-ブチル基、2,3-ジメチル-*n*-ブチル基、3,3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1,2,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-*n*-プロピル-シクロプロピル基、2-*n*-

プロピルーシクロプロピル基、1-*i*-プロピルーシクロプロピル基、2-*i*-プロピルーシクロプロピル基、1,2,2-トリメチルーシクロプロピル基、1,2,3-トリメチルーシクロプロピル基、2,2,3-トリメチルーシクロプロピル基、1-エチルー2-メチルーシクロプロピル基、2-エチルー1-メチルーシクロプロピル基、2-エチルー2-メチルーシクロプロピル基及び2-エチルー3-メチルーシクロプロピル基等が挙げられる。

[0021] n_1 乃至 n_3 がそれぞれ独立に1乃至4の整数となるアルキレン基を介してトリアジントリオン環とエポキシ基が連結されている。

[0022] トリオレフィン化合物からエポキシ化合物を得る時に用いられる過酸化水素の使用量は、トリオレフィン化合物中の二重結合の1当量に対して、0.5乃至50当量、又は0.5乃至30当量、又は1乃至10当量である。過酸化水素は例えば35質量%の過酸化水素水として反応系内に添加する。過酸化水素の添加は一度に添加することも可能だが、所定の添加量を数回（例えば2回乃至5回程度）に分け、逐次添加する方法を用いることができる。ここでの過酸化水素水の添加は滴下法で行われ、1回の滴下に1乃至2時間かけて行うことができる。そして、その後1乃至2時間の反応を行うことができる。

この添加（滴下）した後に反応を行う組み合わせ（滴下と反応）を数回（例えば2回乃至5回程度）繰り返すことによりオレフィンからエポキシ基への反応の収率を向上させることができる。

[0023] トリオレフィン化合物からエポキシ化合物を得る時に用いられるニトリル化合物としては脂肪族ニトリル化合物、芳香族ニトリルが挙げられる。芳香族ニトリルとしてはベンゾニトリルであり、脂肪族ニトリルとしてはアセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。特に脂肪族ニトリルが好ましく、アセトニトリルが好ましく用いられる。ニトリル化合物の使用量は、オレフィン化合物中の二重結合の1当量に対して、0.5乃至50当量、又は1乃至30当量、又は3乃至10当量である。

[0024] 本発明のトリオレフィン化合物からエポキシ化合物を得る時に用いられるア

ルカリ性物質としては、リン酸系化合物、炭酸塩系化合物、アルカリ金属水酸化物等が挙げられ、より具体的には、リン酸系化合物としてはリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、及びそれらの塩が挙げられ、炭酸塩系化合物としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられ、アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。特にリン酸塩、炭酸塩、アルカリ金属水酸化物が好ましく、リン酸塩としてはリン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム等が用いられ、炭酸塩としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が用いられ、アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウムが用いられる。これらのアルカリ性物質の添加量はオレフィン化合物中の二重結合の1当量に対して、0.01乃至10当量、又は0.01乃至2当量である。

上記反応には緩衝溶液を添加することができる。この緩衝溶液としては例えば炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム緩衝溶液（pHは9.2乃至10.6）が挙げられる。例えば、0.1モル/リットルの炭酸ナトリウム水溶液と0.1モル/リットルの炭酸水素ナトリウム水溶液を所定pH値になるように混合して調整することができる。

[0025] トリオレフィン化合物からエポキシ化合物を得る時の反応に用いられる溶媒は、アルコール系溶剤が用いられる。このアルコール系溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-アミルアルコール、シクロヘキサノール等の直鎖、分岐、環状のアルコールが用いられる。特にメタノールは好ましく用いることができる。また、このアルコール系溶剤にトルエン等の非アルコール系溶剤を混合することもできる。

[0026] トリオレフィン化合物からエポキシ化合物を得る反応は、5乃至60℃で、5乃至20時間で行うことができる。

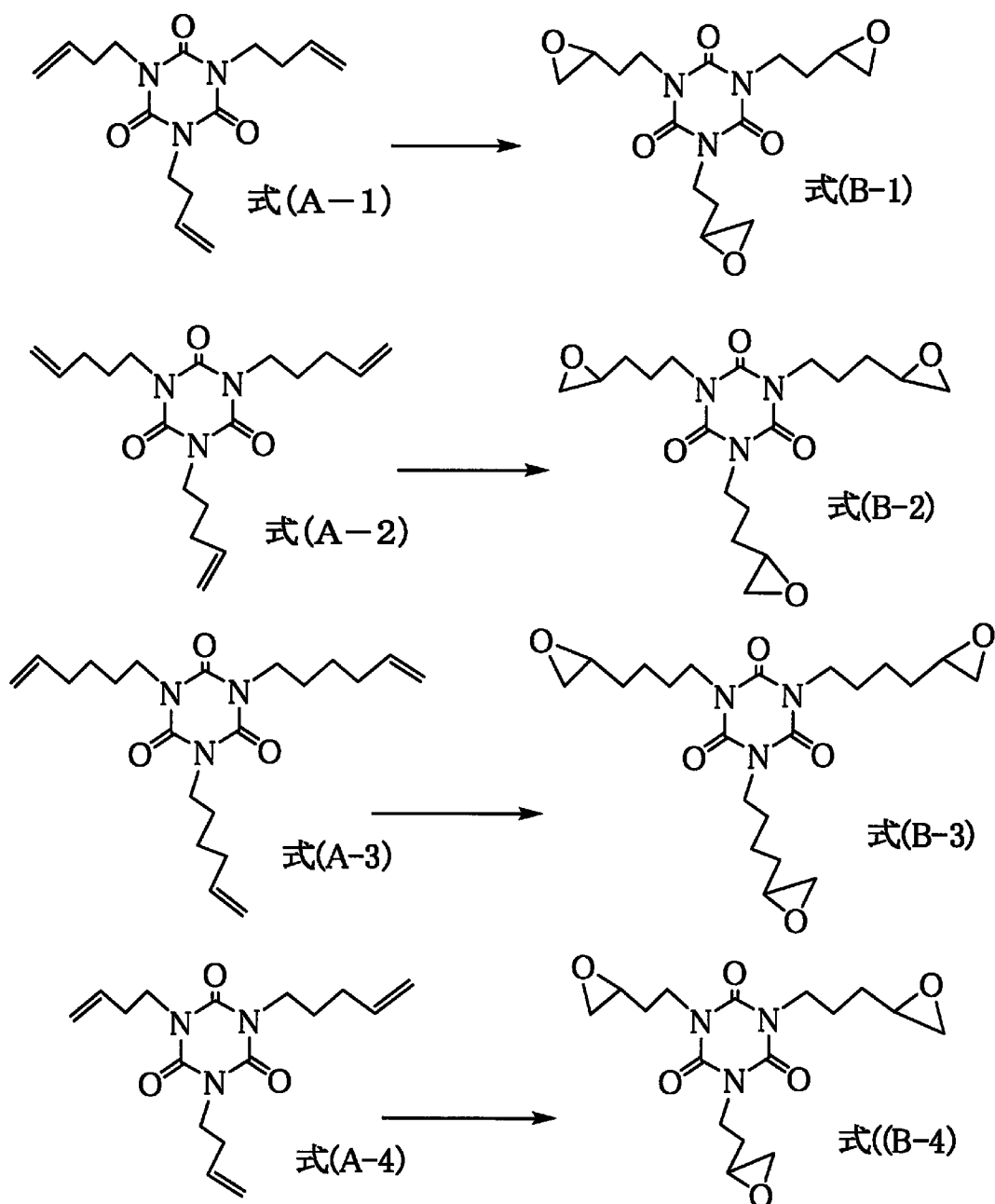
[0027] 反応後の溶液は必要により無機塩をろ過し、水を加えた後、溶剤やニトリル化合物を減圧蒸留で取り除き、水層にクロロホルム等を加え抽出し得られた有機層に、1乃至5質量%チオ硫酸ナトリウム水溶液、酸性水溶液（例え

ば、0.1乃至2Nのリン酸水溶液)と純水を交互に加えて洗浄することができる。そして乾燥を行って生成物を得ることができる。

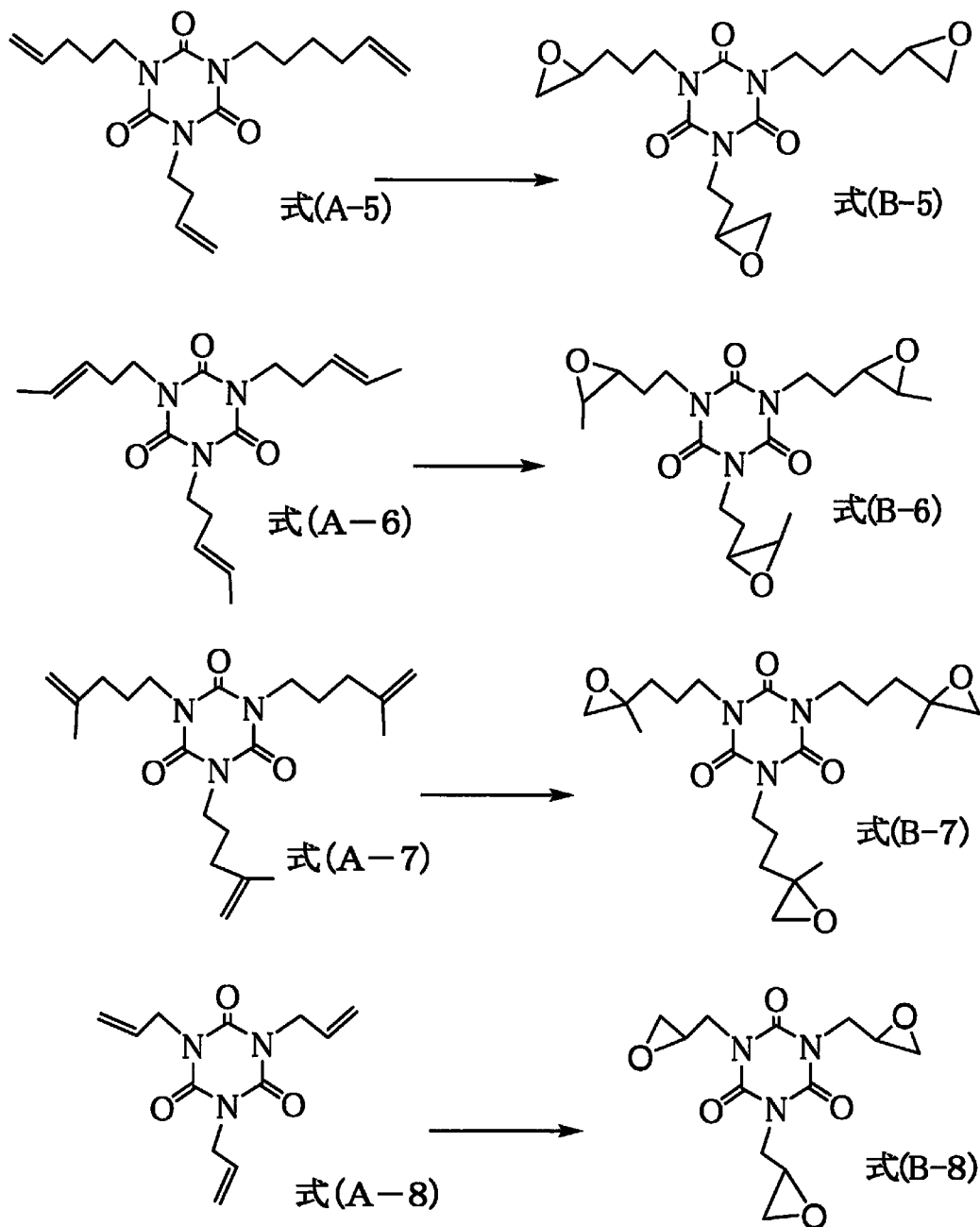
[0028] オレフィンからエポキシ基への転換率は60%以上、例えば75%以上、又は90%以上で得られる。

[0029] 上記トリオレフィン化合物から得られるエポキシ化合物は例えば以下に例示される。

[化3]



[化4]



[0030] 本発明に用いられるトリオレフィン化合物は、シアヌル酸又はシアヌル酸塩と炭素数3乃至9の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとを溶剤中で反応させて得ることができる。この反応にはアルカリ性物質を用いることができる。

上記反応に用いられるアルカリ性物質としては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、トリエチルアミン等が挙げられ

る。これらアルカリ性物質はシアヌル酸又はシアヌル酸塩の 1 モルに対して、1 乃至 10 モルの割合で含有することができる。

この反応に用いられる溶剤としては、例えば N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチルー 2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

上記シアヌル酸塩はシアヌル酸から誘導されるシアヌル酸三ナトリウム、シアヌル酸三カリウム等が挙げられる。

[0031] 上記反応においてシアヌル酸又はシアヌル酸塩と、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとは、シアヌル酸又はシアヌル酸塩の 1 モルに対して、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールを例えば 0.3 乃至 9 モルの割合、又は 0.3 乃至 27 モルの割合で反応させることができる。更に、大過剰の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールを用いることも可能である。

[0032] しかし、比較的高価な不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールをむだなく反応に関与させて選択的にトリス体を得るために、不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールを当量比から外れた範囲に主点をおいて反応させることができる。

即ち、上記反応においてシアヌル酸又はシアヌル酸塩と、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとは、シアヌル酸又はシアヌル酸塩の 1 モルに対して、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールを 0.3 乃至 5 モルの割合で反応させることができる。

[0033] 例えば、シアヌル酸が 1 モルと、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールが 1 乃至 5 モル、又は 2 乃至 5 モルの割合で反応することができる。そして、シアヌル酸塩が 1 モルと、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールが 0.3 乃至 1 モル、又は 0.3 乃至 2 モルの割合で反応することができる。

[0034] 従って、シアヌル酸塩を用いることにより比較的高価な不飽和アルコールを当量比以下で選択的にトリステを製造することができる。

[0035] これは以下のように考えられる。シアヌル酸及びシアヌル酸塩は溶剤への溶解性が低い。特に、シアヌル酸塩はシアヌル酸よりも溶剤への溶解性が低い。例えば 1 モルのシアヌル酸塩（1 分子中に 3 つの N-Na 基が存在）と 1 モルの不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールの反応を考えると、反応過程で先ずシアヌル酸の 1 分子中の一つの N-Na 基が上記不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールと反応し、シアヌル酸に一つのアルケニル基が置換した中間体が生成する。これにより、その分子（中間体）は溶剤への溶解性が向上すると考えられる。溶剤への溶解性が向上した中間体は他のシアヌル酸塩（未置換体）に比べて反応性が向上し、二つ目のアルケニル基の置換、三つ目のアルケニル基の置換が起こり、トリオレフィンイソシアヌレートが合成され则认为られる。このような傾向はシアヌル酸でも起こるが、より溶解性の低いシアヌル酸塩の方が顕著に進むと认为られる。

[0036] また、これらの反応では添加剤として臭化カリウム、ヨウ化カリウム等のハロゲン化金属を用いることができる。ハロゲン化金属はイソシアヌル酸の 1 モルに対して、0.01 乃至 1 モルの割合で使用することができる。特にイソシアヌル酸と不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとの反応においては上記添加剤の添加は好ましい。

[0037] これらの反応は 20 乃至 100℃の温度で、1 乃至 20 時間行うことができる。

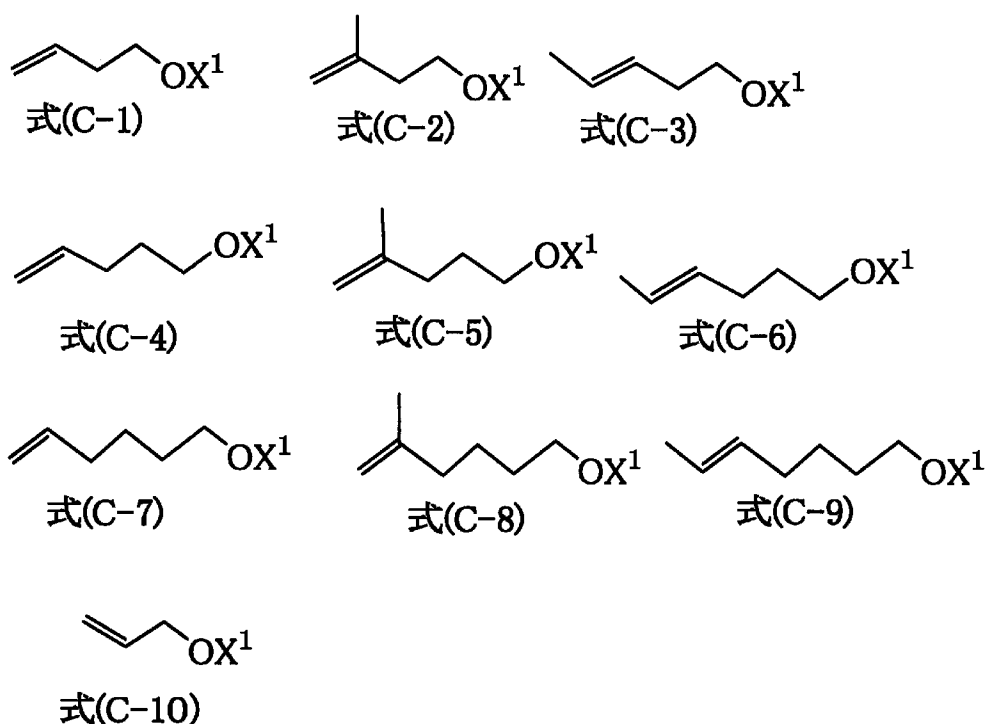
[0038] 上記トリオレフィン化合物を合成するための不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールは、炭素数 3 乃至 9 の不飽和アルコール又はそれらのアルコールの水酸基を保護基で保護した不飽和アルコールが挙げられる。上記炭素数 3 乃至 9 とは、保護基を除く不飽和炭化水素基の炭素数を示す。

[0039] 上記保護基としては p-トルエンスルホニル基、o-ニトロベンゼンスル

ホニル基、及びメタンスルホニル基が挙げられる。p-トールエンスルホニル基、及びメタンスルホニル基が好ましく、特にメタンスルホニル基を用いることが得られるオレフィン化合物の収率が高く好ましい。

[0040] これらの不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールは以下に例示される直鎖又は分岐不飽和アルコールである。下記式中でX¹は水素原子、p-トールエンスルホニル基、o-ニトロベンゼンスルホニル基、又はメタンスルホニル基を示す。

[化5]



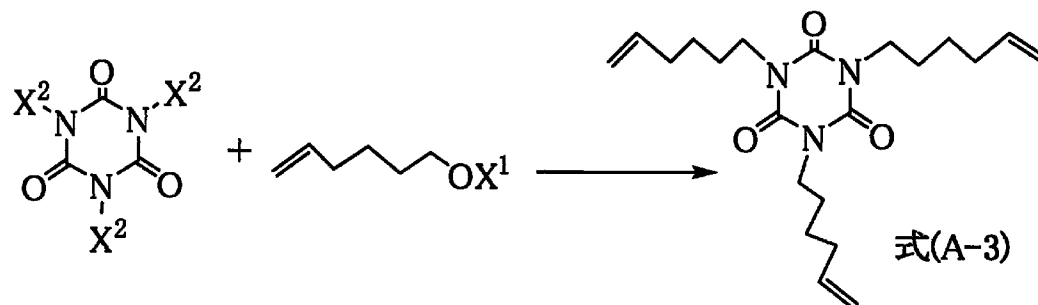
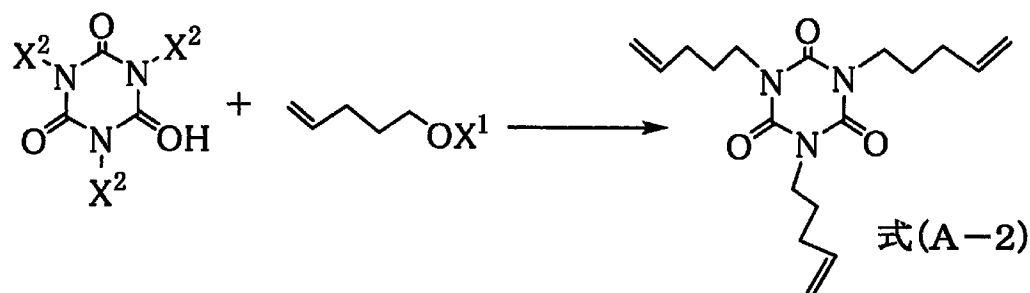
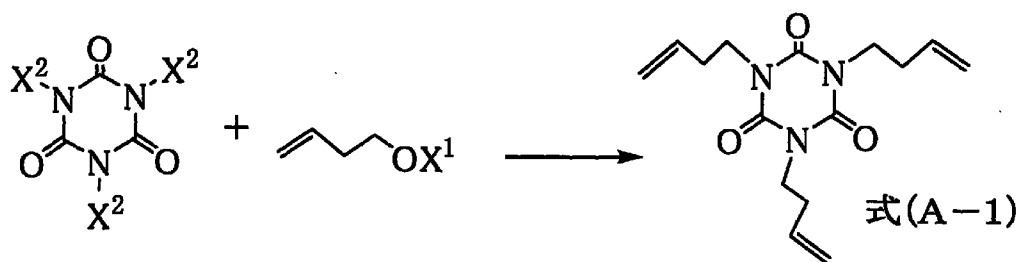
[0041] 上記水酸基が保護された該不飽和アルコールは、炭素数3乃至9の不飽和アルコールと、p-トールエンスルホニルハライド、o-ニトロベンゼンスルホニルハライド、又はメタンスルホニルハライドとをアルカリ性物質の存在下に溶剤中で反応させることにより得られる。このハライドにはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン化物質が用いられる。

上記反応に用いられるアルカリ性物質としては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、トリエチルアミン等が挙げられる。

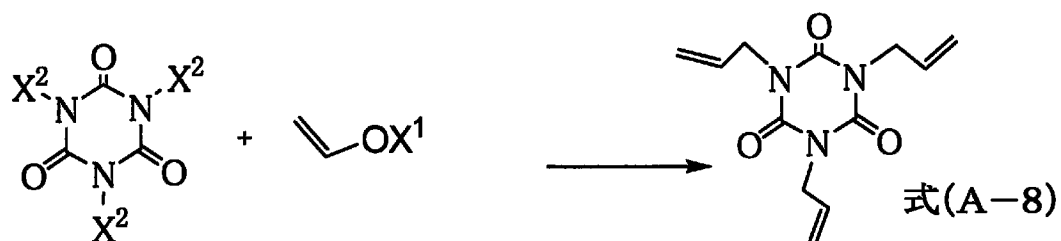
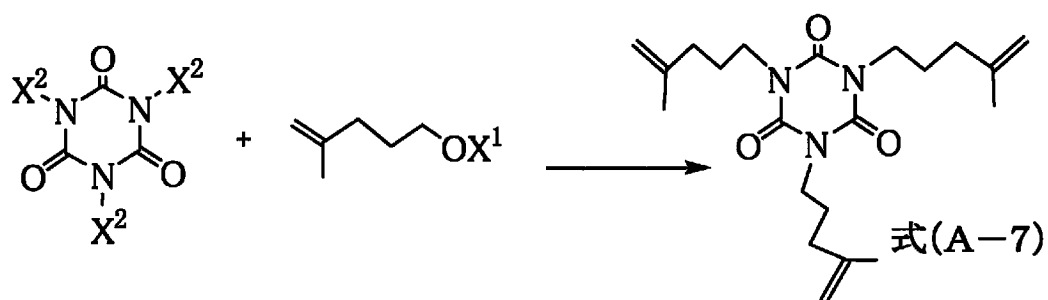
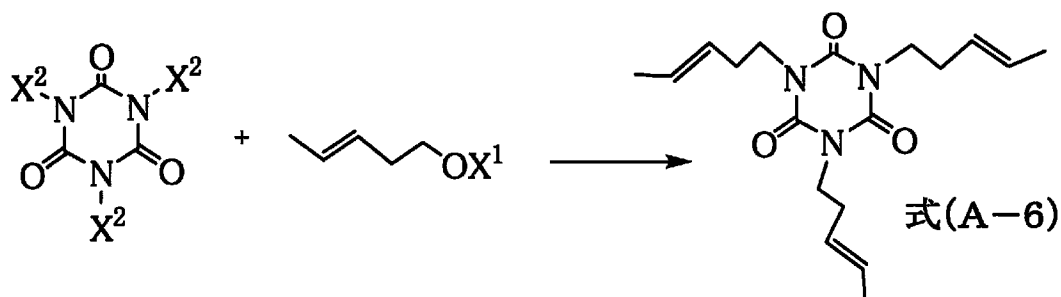
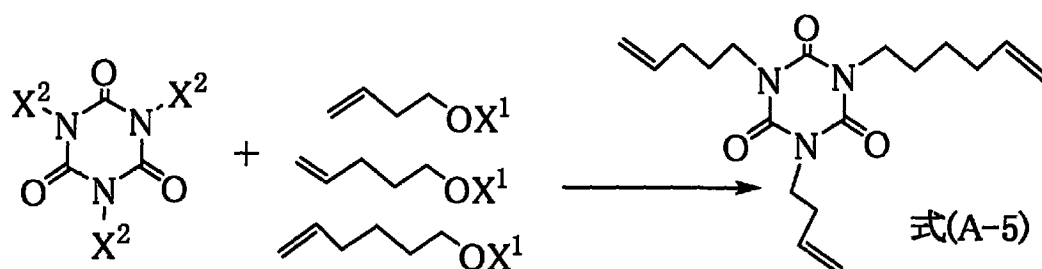
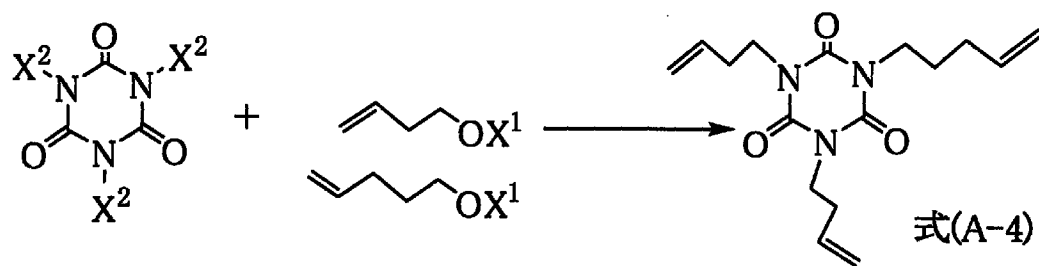
この反応に用いられる溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、トルエン等が挙げられる。

[0042] シアヌル酸又はシアヌル酸塩と、炭素数3乃至9の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとの反応は以下に示される。下記式中で X^1 は水素原子、p-トルエンスルホニル基、o-ニトロベンゼンスルホニル基、又はメタンスルホニル基を示し、 X^2 は水素原子、ナトリウム、又はカリウムを示す。

[化6]



[化7]



実施例

[0043] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0044] なお、実施例において、試料の分析に用いた装置は以下の通りである。

HPLC（高速液体クロマトグラフィー）

装置：Agilent Technologies社製、1200 Series

GC（ガスクロマトグラフィー）

装置：Agilent Technologies社製、7890A

[0045] <合成例1>

イソシアヌル酸三ナトリウム塩（5.3 g、27.0 mmol）、4-ペンテニルメタンスルホナート（4.4 g、27.0 mmol）、ジメチルスルホキシド（44.4 g）を混合し、65℃に加熱して19時間反応させた。反応溶液をHPLCで分析したところ、1, 3, 5-トリスー（4-ペンテニル）-イソシアヌレート（4-ペンテニル）-イソシアヌレートの収率は91%であることが確認された。

[0046] <合成例2>

イソシアヌル酸（45 mg、0.35 mmol）、炭酸ナトリウム（106 mg、1 mmol）、臭化カリウム（12 mg、0.1 mmol）、ジメチルスルホキシド（1.6 g）を混合して、100℃に加熱した後、1時間攪拌した。反応溶液を65℃に冷却した後に、4-ペンテニルメタンスルホナート（164 mg、1 mmol）とジメチルスルホキシド（164 mg）の混合溶液を1時間かけて滴下した。16時間反応させた後に反応溶液をHPLCで分析したところ、1, 3, 5-トリスー（4-ペンテニル）-イソシアヌレートの収率は77%であることが確認された。

[0047] <合成例3>

イソシアヌル酸（135 mg、1.1 mmol）、炭酸ナトリウム（318 mg、3.0 mmol）、臭化カリウム（36 mg、0.3 mmol）、ジメチルスルホキシド（4.1 g）を混合して、65℃に加熱した後、2-プロペニルメタンスルホナート（409 mg、3.0 mmol）とジメチルス

ルホキシド（409 mg）の混合溶液を30分かけて滴下した。1時間反応させた後に反応溶液をGCで分析したところ、1, 3, 5-トリスー（2-ブロペニル）-イソシアヌレートの収率は68%であることが確認された。

[0048] <比較合成例1>

イソシアヌル酸（4.8 g、37.5 mmol）、トリエチルアミン（11.4 g、112.6 mmol）、N-メチルピロリドン（75.0 g）を混合して、90℃に加熱した後、11-ブロモウンデセン（25.0 g、107.2 mmol）を1時間かけて滴下した。3時間反応させた後に、反応溶液をろ過し、ヘプタン（100.0 g）、5質量%食塩水（75.0 g）の混合溶媒を加えて、分液した。

水層にヘプタン（100.0 g）を加えて抽出した後に、先の有機層と合わせて、5質量%食塩水（75.0 g）で2回洗浄を行った。得られた有機層の溶媒を減圧留去して、完全濃縮したところ、1, 3, 5-トリスー（10-ウンデセニル）-イソシアヌレートの収率は65%であることが確認された。

[0049] <実施例1>

1, 3, 5-トリスー（4-ペンテニル）-イソシアヌレート（3.0 g、9.0 mmol）、リン酸三ナトリウム・12水和物（7.2 g、18.9 mmol）、アセトニトリル（10 g、243.0 mmol）、メタノール（6 g）、炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム緩衝溶液（pH=10.6）（10 g）を混合し、温度を20℃とした後に、35質量%過酸化水素水溶液（2.32 ml、27 mmol）を1時間かけて滴下した後に2時間反応させた。更に、35質量%過酸化水素水溶液（2.32 ml、27 mmol）を1時間かけて滴下した後に2時間反応させることを3回繰り返した後に、追加で4時間反応させた。反応溶液をGCで分析したところ、オレフィンの転化率は99%であった。

反応混合物から無機塩を取り除くためにろ過を行い、得られた溶液をHPLCで分析したところ、1, 3, 5-トリスー（4, 5-エポキシペンチル

）－イソシアヌレート（2）の収率は94%であることが確認された。

[0050] <実施例2>

1, 3, 5-トリスー（2-プロペニル）－イソシアヌレート（2.2 g、9.0 mmol）、リン酸三ナトリウム・12水和物（7.2 g、18.9 mmol）、アセトニトリル（10 g、243.0 mmol）、メタノール（6 g）、炭酸ナトリウム－炭酸水素ナトリウム緩衝溶液（pH = 10.6）（10 g）を混合し、温度を20℃とした後に、35質量%過酸化水素水溶液（2.32 ml、27 mmol）を1時間かけて滴下した後に2時間反応させた。更に、35質量%過酸化水素水溶液（2.32 ml、27 mmol）を1時間かけて滴下した後に2時間反応させることを4回繰り返した後に、追加で4時間反応させた。反応溶液をGCで分析したところ、オレフィンの転化率は99%であった。

反応混合物に水を加えて均一にした後に、メタノールとアセトニトリルを減圧留去した。残った水層にクロロホルム（50 g）を加えて分液した後に、水層にクロロホルム（50 g）を加えて抽出を行った。得られた有機層を合わせて、2%チオ硫酸ナトリウム水溶液（50 g）、1規定リン酸水溶液（50 g）、イオン交換水（50 g）2回、で洗浄を行った後、真空ポンプで減圧乾燥した。結果、1, 3, 5-トリスー（2, 3-エポキシプロピル）－イソシアヌレートが収量0.8 g、収率28%、GC面積百分率純度は90%で得られた。

[0051] <実施例3>

1, 3, 5-トリスー（4-ペンテニル）－イソシアヌレート（10.0 g、30.0 mmol）、アセトニトリル（11 g、270.0 mmol）、メタノール（30 g）を混合し、温度を25℃とした後に、35質量%過酸化水素水溶液（23.2 ml、270.0 mmol）を15時間かけて滴下した。35質量%過酸化水素水溶液の滴下開始と同時に、8質量%水酸化ナトリウム水溶液を、反応溶液がpH = 10.0乃至10.5に維持するように滴下し始めた。反応溶液をGCで分析したところ、オレフィンの転化率は

99%であった。

得られた溶液をHPLCで分析したところ、1, 3, 5-トリスー(4, 5-エポキシペンチル)-イソシアヌレートは71%であることが確認された。

[0052] <実施例4>

1, 3, 5-トリスー(4-ペンテニル)-イソシアヌレート(10.0 g、30.0 mmol)、リン酸三ナトリウム・12水和物(23.9 g、63.0 mmol)、アセトニトリル(11 g、270.0 mmol)、メタノール(30 g)を混合し、温度を20℃とした後に、35質量%過酸化水素水溶液(7.74 ml、90 mmol)を1時間かけて滴下した後に4時間反応させた。更に、35質量%過酸化水素水溶液(7.74 ml、90 mmol)を1時間かけて滴下した後に4時間反応させることを2回繰り返した後に、追加で4時間反応させた。反応溶液をGCで分析したところ、オレフィンの転化率は99%であった。

反応混合物から無機塩を取り除くためにろ過を行い、得られた溶液をHPLCで分析したところ、1, 3, 5-トリスー(4, 5-エポキシペンチル)-イソシアヌレートは75%であることが確認された。

[0053] <比較例1>

1, 3, 5-トリスー(10-ウンデセニル)-イソシアヌレート(5.3 g、9.0 mmol)、リン酸三ナトリウム・12水和物(7.2 g、18.9 mmol)、アセトニトリル(10 g、243.0 mmol)、メタノール(6 g)、炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム緩衝溶液(pH=10.6)(10 g)を混合し、温度を20℃とした後に、35質量%過酸化水素水溶液(2.32 ml、27 mmol)を1時間かけて滴下した後に2時間反応させた。更に、35質量%過酸化水素水溶液(2.32 ml、27 mmol)を1時間かけて滴下した後に2時間反応させることを3回繰り返した後に、追加で4時間反応させた。反応溶液をGCで分析したところ、オレフィンの転化率は0%であった。

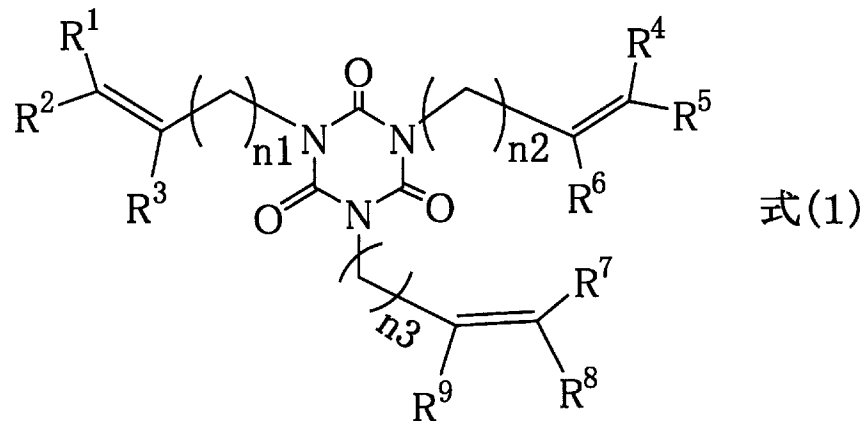
産業上の利用可能性

[0054] 長鎖アルキレン基を介してエポキシ環がトリアジントリオン環に結合したエポキシ化合物の製造方法において、特定構造のオレフィン化合物を用いることにより効率的に収率よく、オレフィン部分がエポキシ化したエポキシ化合物が得られる。

請求の範囲

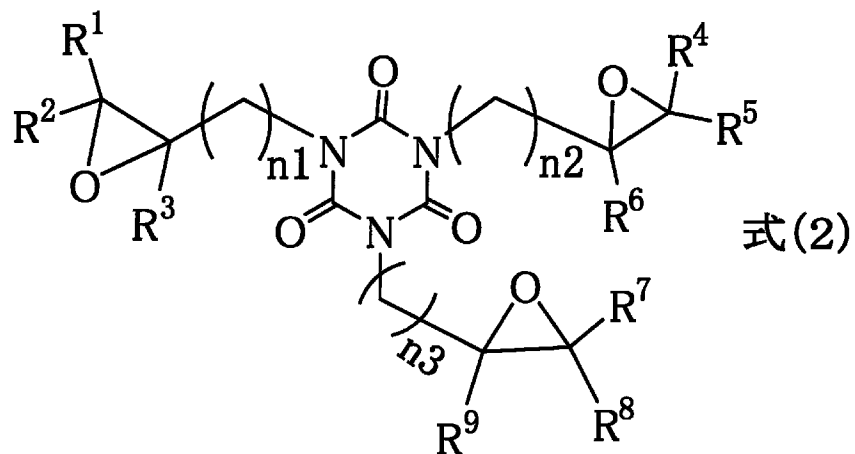
[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



（式（１）中、 R^1 乃至 R^9 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 n_1 乃至 n_3 はそれぞれ独立に１乃至４の整数である。）で示されるトリオレフィン化合物、過酸化水素、ニトリル化合物、及びアルカリ性物質を溶剤中で反応させることを含む、式（２）：

[化2]



（式（２）中、 R^1 乃至 R^9 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 n_1 乃至 n_3 はそれぞれ独立に１乃至４の整数である。）で示されるエポキシ化合物の製造方法。

[請求項2] ニトリル化合物が脂肪族ニトリル化合物又は芳香族ニトリル化合物である請求項１に記載の製造方法。

- [請求項3] アルカリ性物質がリン酸塩、炭酸塩、又はアルカリ金属水酸化物である請求項1又は請求項2に記載の製造方法。
- [請求項4] 溶剤がアルコールである請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 式(1)で示されるトリオレフィン化合物がシアヌル酸又はシアヌル酸塩と、炭素数3乃至9の不飽和アルコール又は水酸基が保護された該不飽和アルコールとを溶剤中で反応させて得られたものである請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 不飽和アルコールの水酸基の保護基がスルホニル基である請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 不飽和アルコールの水酸基の保護基がp-トルエンスルホニル基、o-ニトロベンゼンスルホニル基、又はメタンスルホニル基である請求項5に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D405/14 (2006.01) i

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)

C07D405/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 102603721 A (HUNAN UNIVERSITY), 25 July 2012 (25.07.2012), claims; examples (Family: none)	1-4 5-7
Y	Edited by The Chemical Society of Japan, Shin Jikken Kagaku Koza 14 Yuki Kagobutsu no Gosei to Hanno III, Maruzen Co., Ltd., Issued date 20 February 1978 (20.02.1978), pages 1342 to 1353, 1356 to 1359	5-7
Y	Edited by The Chemical Society of Japan, 4th edition, Jikken Kagaku Koza 20 Yuki Gosei II -Alcohol, Amine-, Maruzen Co., Ltd., Issued date 06 July 1992 (06.07.1992), pages 284 to 290	5-7

☒ 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 application or patent 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
24 December, 2013 (24.12.13)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-25688 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-145872 A (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), claims; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 7-206835 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 August 1995 (08.08.1995), claims; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 62-114979 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 26 May 1987 (26.05.1987), claims; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 59-227872 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 December 1984 (21.12.1984), claims; examples (Family: none)	1-4
Y	WO 2012/008308 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 January 2012 (19.01.2012), claims; examples & US 2013/0116455 A1 & KR 10-2013-0014590 A & CN 103003254 A	1-4
Y	JP 2009-256260 A (Daiso Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2008-239579 A (Tokuyama Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; examples (Family: none)	1-4
Y	STN ON THE WEB, FILE CAPLUS, AN=2008:1203108, 07 Oct 2008	1-7
Y	WO 2011/093188 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), pages 23 to 27 & US 2012/0292487 A1 & EP 2530524 A1 & CN 102725691 A & KR 10-2012-0127609 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D405/14 (2006.01) i

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（I P C））

Int.Cl. C07D405/14

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
X Y	CN 102603721 A (HUNAN UNIVERSITY) 2012.07.25, 特許請求の範囲、 実施例等（ファミリーなし）	1-4 5-7
Y	社団法人日本化学会編、新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反 応 III、丸善株式会社、昭和 53 年 2 月 20 日発行、p.1342-1353、 1356-1359	5-7
Y	社団法人日本化学会編、第 4 版、実験化学講座 20 有機合成 IIーア ルコール・アミンー、丸善株式会社、平成 4 年 7 月 6 日発行、p.284-290	5-7

☒ 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

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

富永 保

4 P

9 1 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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 請求項の番号
Y	JP 2012-25688 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012. 02. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2002-145872 A (丸善石油化学株式会社) 2002. 05. 22, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 7-206835 A (出光興産株式会社) 1995. 08. 08, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 62-114979 A (山陽国策パルプ株式会社) 1987. 05. 26, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 59-227872 A (住友化学工業株式会社) 1984. 12. 21, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-4
Y	WO 2012/008308 A1 (昭和電工株式会社) 2012. 01. 19, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2013/0116455 A1 & KR 10-2013-0014590 A & CN 103003254 A	1-4
Y	JP 2009-256260 A (ダイソー株式会社) 2009. 11. 05, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2008-239579 A (株式会社トクヤマ) 2008. 10. 09, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-4
Y	STN ON THE WEB, FILE CAPLUS, AN=2008:1203108, 07 Oct 2008	1-7
Y	WO 2011/093188 A1 (日産化学工業株式会社) 2011. 08. 04, p. 23-27 & US 2012/0292487 A1 & EP 2530524 A1 & CN 102725691 A & KR 10-2012-0127609 A	1-7