(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2023-520711
(P2023-520711A)
(43)公表日　令和5年5月18日(2023.5.18)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
C07C	*51/44*	*(2006.01)*	C07C	51/44	4H006
C07C	*57/07*	*(2006.01)*	C07C	57/07	
C07C	*51/50*	*(2006.01)*	C07C	51/50	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全18頁）

(21)出願番号　特願2022-560908(P2022-560908)
(86)(22)出願日　令和3年3月23日(2021.3.23)
(85)翻訳文提出日　令和4年12月5日(2022.12.5)
(86)国際出願番号　PCT/FR2021/050490
(87)国際公開番号　WO2021/205090
(87)国際公開日　令和3年10月14日(2021.10.14)
(31)優先権主張番号　2003402
(32)優先日　令和2年4月6日(2020.4.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　505005522
アルケマ フランス
フランス国 コロンブ、９２７００ リュ、デスティエンヌ、ドルブ、４２０
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　トレチャク， サージ
フランス国 ５７５０１ サン タヴォル セデックス， ビーピー ６１００５， カーリング（アルケマ）
(72)発明者　ユベ， オーレリアン
フランス国 ５７５０１ サン タヴォル セデックス， ビーピー ６１００５， カーリング（アルケマ）
Ｆターム（参考）　4H006　AA02 AC46 AD11 AD41
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　（メタ）アクリル酸を精製するための方法

(57)【要約】
気体反応混合物本発明は、アクリル酸の前駆体の気相酸化によって得られたアクリル酸を含む気体反応混合物から、有機溶媒の非存在下及びアルデヒドの化学処理の非存在下で、かつ隔壁塔を使用せずにアクリル酸を連続製造する方法に関する。
【選択図】なし

10

20

【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機溶媒の非存在下及びアルデヒドの化学処理の非存在下で、（メタ）アクリル酸の前駆体の気相酸化によって得られる（メタ）アクリル酸を含む気体反応混合物から（メタ）アクリル酸を精製するための方法であって、
・共沸溶媒を使用せずに、前記反応混合物を脱水塔内で脱水に供し、頂部流及び底部流を得る段階と、
・前記底部流の少なくとも一部を脱水塔から仕上げ塔の上部に送る段階であって、軽生成物が蒸留され、重生成物がこの塔の底部で除去され、副流が取り出される、送る段階と、
・仕上げ塔から第３の蒸留塔の下部３分の１に前記副流を送り、頂部流、副流及び底部流を得る段階であって、前記頂部流が、縮合に供され、次いで縮合後に、一部はこの塔に還流形態で戻され、一部は回収され、前記副流は前記蒸留塔の下部の半分に引き出される段階と
を含む、方法。
【請求項２】
脱水塔からの頂部流の少なくとも一部が、縮合に供され、次いで脱水塔に還流形態で戻される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
脱水塔からの底部流の少なくとも一部が還流形態でこの塔の下部に戻されて再循環ループを形成する、請求項１又は２のいずれかに記載の方法。
【請求項４】
仕上げ塔の頂部で抽出された、水及び酢酸から構成される前記軽生成物が縮合に供され、このようにして得られた縮合物の少なくとも一部が脱水塔に戻されて前記再循環ループの流れと混合される、請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
蒸留塔の底部で回収された残留流が、さらなる精製なしで、C_1－C_8（メタ）アクリル酸エステルを製造するエステル化プラントにリサイクルされる、請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
仕上げ塔から取り出される副流が、少なくとも９８．５％のアクリル酸、０．３％未満の水、０．０７５％未満の酢酸を含有し、５０ｐｐｍを超え０．０５％未満のフルフラール含有量、５０ｐｐｍを超え０．０５％未満のベンズアルデヒド含有量、及び５０ｐｐｍを超え０．０５％未満のプロトアネモニン含有量を有する溶液を含む、請求項１から５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
蒸留塔からの頂部流が、縮合後に、少なくとも９９．７％のアクリル酸と、２ｐｐｍ未満のフルフラール含有量、１０ｐｐｍ未満、好ましくは４ｐｐｍ未満の総アルデヒド（フルフラール、ベンズアルデヒド、アクロレイン）含有量、及び２ｐｐｍ未満のプロトアネモニン含有量の不純物含有量とを含む溶液を含む、請求項１から６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
副流の取り出し流が、縮合後、少なくとも９９．７％のアクリル酸、０．３％未満の水、５０ｐｐｍを超えるフルフラール含有量、５０ｐｐｍを超えるベンズアルデヒド含有量、及び５０ｐｐｍを超えるプロトアネモニン含有量を含む溶液を含む、請求項１から６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
少なくとも９７％のアクリル酸を含有する底部流が、副流の取り出しで得られたアクリル酸流と混合されるか、又は追加の処理なしにエステル化ユニットにリサイクルされる、請求項１から６のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１０】
脱水塔が、５から５０個の理論段、好ましくは２０から３０個の理論段を含み、大気圧又はそれよりわずかに高い絶対圧１．５×10^5Ｐａまでで動作する、請求項１から９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
脱水塔の上部の温度が少なくとも４０℃、好ましくは４０℃と８０℃との間であり、脱水塔からの底部流の温度が１２０℃未満である、請求項１から１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
仕上げ塔が、５から３０個の理論段、好ましくは８から２０個の理論段を含み、５ｋＰａから６０ｋＰａの範囲の絶対圧下で動作し、頂部流の温度が４０℃と約９０℃との間であり、底部流の温度が６０℃と１２０℃との間である、請求項１から１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
蒸留塔が５ｋＰａから約６０ｋＰａの範囲の絶対圧下で作動し、頂部流の温度が有利には４０℃と約９０℃との間であり、底部流の温度が６０℃と１２０℃との間である、請求項１から１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
塔頂部での（メタ）アクリル酸の取り出しの流量に対する、塔頂部から塔へのリサイクルの流量として定義される蒸留塔の還流比が、１．５と４との間、好ましくは２と３との間である、請求項１から１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
ヒドロキノンメチルエーテル、酢酸マンガン、ヒドロキノン、フェノチアジン及びそれらの混合物から選択される重合阻害剤が、すべての塔の頂部に注入される、請求項１から１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
氷アクリル酸／工業用アクリル酸を得るための比が、１０％から９０％、好ましくは３０％から７０％で変化する、請求項１から１５のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機溶媒の非存在下及びアルデヒドの化学処理の非存在下で行われる、（メタ）アクリル酸の精製のための改良された方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
大規模な工業規模で使用されるアクリル酸の合成方法は、酸素の存在下でのプロピレンの接触酸化のための反応を使用する。この反応は一般に気相中で行われ、ほとんどの場合２段階で行われる：第１段階ではプロピレンの実質的に定量的な酸化を行ってアクロレインに富む混合物を得て、次いで第２段階ではアクロレインの選択的酸化を行ってアクリル酸を得る。
【０００３】
第２段階から生じる気体混合物は、アクリル酸とは別に、関与する反応物から生じる未変換化合物、又は２つの反応段階のうちの少なくとも１つの間に生成される不純物、すなわち、
・通常使用される温度及び圧力条件下で非縮合性である軽化合物、すなわち、本質的に、プロピレン、プロパン、窒素、未変換酸素、一酸化炭素及び最終酸化によって少量形成される二酸化物；
・縮合可能な軽化合物、すなわち本質的に：水、軽アルデヒド、例えば未変換アクロレイン、ホルムアルデヒド、グリオキサール及びアセトアルデヒド、ギ酸、酢酸又はプロペン酸；

・重化合物：フルフルアルデヒド、ベンズアルデヒド、マレイン酸及び無水物、安息香酸、２－ブテン酸、フェノール又はプロトアネモニン
から構成される。
【０００４】
このプロセスで得られる気体混合物の複雑さは、この気体流出物に含まれるアクリル酸を回収し、これを最終用途、例えばアクリル酸エステルの合成又はアクリル酸及び／又はアクリル酸エステルのポリマーの製造に適合する工業用グレード又は氷グレードのアクリル酸に変換するための一連の操作を必要とする。
【０００５】
文献の欧州特許出願公開第２０６６６１３号明細書、国際公開第２０１５／１２６７０４号パンフレット及び国際公開第２００８／０３３６８７号パンフレットは、「無溶媒」技術に基づき、外部水又は共沸溶媒を使用せずにアクリル酸を回収する方法を記載している。このプロセスは、冷却された気体反応混合物を精製するために２つの蒸留塔：ａ）脱水塔、ｂ）脱水塔からの底部流の部分が供給される仕上げ塔を使用する。精製／仕上げ段階中、精製されたアクリル酸の流れは、仕上げ塔からの副流の取り出しによって液体又は蒸気の形態で回収される。得られた工業用アクリル酸は、一般に、９８．５％を超える、実際には９９．５％を超える（重量含有量）純度さえ有する。それは、０．３％未満の水、０．０７５％未満の酢酸、及びとりわけアルデヒド及びプロトアネモニンなどの重化合物を含有する。
【０００６】
この工業用アクリル酸は、さらに精製することなく、エステルを製造するために使用することができる。しかしながら、この「工業用術」品質は、このアクリル酸がポリマーの製造を意図する場合には十分ではない。この場合、「氷」アクリル酸を使用する必要がある。これは、工業用ＡＡから特定の不純物を極めて低いレベルまで除去することが特に重要であるからである。それらは、特に、フルフルアルデヒド（又はフルフラール）、ベンズアルデヒド又はアクロレインなどの特定のアルデヒド、又はプロトアネモニンなどの他の不純物、アクリル酸の合成中に生成される化合物、又はアクリル酸の合成中に導入されるフェノチアジンなどの非フェノール重合阻害剤である。これらの化合物は、この反応を減速又は阻害することによって、高分子量ポリマーの生成を目的とした重合反応に使用される場合、氷ＡＡの反応性に大きな影響を及ぼす。
【０００７】
その後、氷アクリル酸は、アクリル酸又はそのエステル若しくはアミド誘導体のいずれかの重合方法を実施するためのものであり、この方法は、バルク、溶液、懸濁液又はエマルジョン中の異なる形態で実施される。これらのポリマーは、そのままで、又は衛生（例えば、超吸収剤の製造において）、洗剤、塗料、ワニス、接着剤、紙、織物又は皮革のように様々な分野で共重合体として使用される。
【０００８】
工業用アクリル酸から氷アクリル酸を得るために、文献の欧州特許出願公開第２０６６６１３号明細書及び国際公開第２００８／０３３６８７号パンフレットは、後者が、再生可能起源のポリマーグレードのアクリル酸の製造のために、Ｓｕｌｚｅｒの米国特許第５５０４２４７号明細書又は本出願人の会社の文献である国際公開第２０１１／０１００３５号パンフレットに記載されているように、分別結晶によってさらなる処理に供され得ることを示している。
【０００９】
さらに、蒸留による氷ＡＡの製造方法は、発熱反応段階によって提供される過剰エネルギー中に存在する熱を（蒸気形態で）回収することが可能である場合、エネルギー統合の可能性のために有利であってよく、これは単純に精製が結晶化によって行われる場合には行うことができない（後者は低温を必要とし、したがって電力消費を必要とする）。したがって、アルデヒドを除去することを可能にする化学処理と組み合わせた蒸留操作によって氷アクリル酸を得ることが可能である。使用することができる反応物の中でも、米国特

許第３７２５２０８号明細書及び米国特許第７３９３９７６号明細書に記載されているように、アミン、より具体的にはヒドラジンのファミリーの化合物を使用することが可能である。

【００１０】

文献の国際公開第２０１７／０６０５８３号パンフレットでは、化学剤を使用したアルデヒドの処理段階は、脱水塔及び仕上げ塔を含む精製セクション、好ましくは前記精製セクション内で、あるいは１つ又は２つの蒸留塔による蒸留による追加の精製のためのセクションで行われ、氷アクリル酸品質をもたらすことを可能にする。

【００１１】

文献の国際公開第２０１８／１８５４２３号パンフレットは、外部有機溶媒の非存在下で２つの蒸留塔を使用してアクリル酸の回収のためのプロセスにおける精製／仕上げ塔としての隔壁塔の使用を記載している。隔壁塔の特定の構成、すなわち、隔壁が頂部において塔の上部ドームと近接しており、底部において塔の底部と近接していない場合、回収されるアクリル酸の工業用品質を改善しながら、プロセスのエネルギーバランスを改善することを可能にする。隔壁塔の頂部で抽出された工業用アクリル酸は、場合により残留アルデヒドと反応する化合物の存在下で、分別結晶又は蒸留による追加の処理に供することができる。ある特定の動作条件下では、得られるアクリル酸の品質は氷アクリル酸の品質である。

【００１２】

隔壁蒸留塔の使用は複雑なままであり、この文献に記載されている精製は、外部有機溶媒を使用してアクリル酸を回収するための従来の方法に、大幅な変更なしに適合させることができない。

【００１３】

文献の国際公開第２０１６／１４２６０８号パンフレットは、共沸溶媒の使用なしで、（メタ）アクリル酸の前駆体の気相酸化によって得られる（メタ）アクリル酸を含む気体反応混合物から、（メタ）アクリル酸を回収する方法であって、少なくとも以下の段階：

ｉ）気体反応混合物は、脱水塔と呼ばれる第１の塔で共沸溶媒を使用せずに脱水に供され、その結果、頂部流が得られ、その少なくとも一部は縮合され、還流形態で、底部流において、脱水塔に戻される段階；

ｉｉ）脱水塔の底部流は、少なくとも部分的に、仕上げ塔と呼ばれる第２の塔で大気圧未満の圧力で蒸留され、頂部流及び重化合物を含有する底部流をもたらす段階；

ｉｉｉ）（メタ）アクリル酸の流れが、仕上げ塔からの副流取り出しによって及び／又は仕上げ塔の底部で回収される段階、を含み、

前記方法は、仕上げ塔からの頂部流が、少なくとも部分的に乾式真空ポンプ縮合システムへ供されて、脱水塔に戻される縮合物及び最終気体流出物を形成することを特徴とする、方法を記載している。

【００１４】

この文献は、（メタ）アクリル酸１６の流れが、仕上げ塔（段階ｉｉｉ）からの副流取り出しによって、好ましくは前記塔の供給点の下方に位置する副水準で回収され、前記流れ１６はまた、場合により結晶化処理と組み合わせて蒸留による精製に供され得ることを示している。

【００１５】

本出願人の会社は、仏国特許出願公開第１９０３５１９号明細書に、アルデヒドを処理するための化学反応物質の非存在下で工業用アクリル酸を精製し、蒸留ユニットの側部出口を介して取り出される氷アクリル酸の流れを生成し、蒸留ユニットの頂部で抽出される軽化合物を本質的に含む流れ、及び蒸留ユニットの底部で回収される重化合物を含むアクリル酸の流れを生成するプロセスを記載している。

【００１６】

現在、分離ライン全体並びにこれらの工業用又は氷アクリル酸を使用するプラントの全体的なエネルギー消費を最適化しながら、氷アクリル酸及び工業用アクリル酸を同時に得

ることを可能にする最適化された「溶媒なし」及び「化学処理剤なし」の精製プロセスを提供する必要性が存在する。氷アクリル酸／工業用アクリル酸の製造比を適合させることにより、本発明による方法は、市場の需要に合わせることを可能にする。

【発明の概要】

【００１７】

本発明の主題は、アクリル酸の前駆体の気相酸化によって得られたアクリル酸を含む気体反応混合物から、有機溶媒の非存在下及びアルデヒドの化学処理の非存在下で、かつ隔壁塔を使用せずに、アクリル酸を連続製造する方法であって、前記方法は、３つの蒸留塔を使用し、以下の段階：

ａ）前記気体反応混合物は、共沸溶媒を使用せずに、脱水塔と呼ばれる第１の蒸留塔で、脱水に供され、その少なくとも一部が縮合されて還流形態で脱水塔に戻される頂部流、及びその少なくとも一部が脱水塔の下部で還流として戻されて再循環ループを形成する底部流、をもたらす段階；

ｂ）脱水塔からの底部流は、少なくとも部分的に、仕上げ塔と呼ばれる第２の蒸留塔に送られる。仕上げ塔は、塔の最も上部の３分の１に供給され、軽生成物は蒸留され、重生成物はこの塔の底部で除去され、工業グレードのアクリル酸は、この塔の最も下部の３分の１に配置された液相副流取り出しによって得られる。水及び酢酸から部分的に構成される軽生成物は、供給セクションの上部で抽出され、次いで、縮合後に、脱水塔の底部の再循環ループ内で、又は仕上げ塔と呼ばれるこの塔の上部での液体還流として少なくとも部分的にリサイクルされる段階；

ｃ）気相副流取り出しによって抽出された工業用アクリル酸は、第３の蒸留塔に供給され、この蒸留塔は、この塔の下部３分の１で副流取り出しによって工業用アクリル酸を得ることを可能にし、この塔の頂部で氷アクリル酸を得る；少なくとも後者の一部が縮合され、還流形態でこの塔に戻される。さらに、蒸留ユニットの底部で回収された氷アクリル酸の蒸留から生じる残留生成物は、有利には、アルデヒドの化学処理のための薬剤を使用する場合に必須である追加の精製なしに、C_1－C_8アクリル酸エステルを製造するエステル化プラントにリサイクルさせることができる段階

を含む、方法である。

【００１８】

本発明は、最適化された精製コストで工業用アクリル酸並びに氷酸を連続的に製造することを目的とする。これは、蒸留塔の数を減らし、外部有機溶媒を必要とせず、アルデヒドの含有量を減らすことを目的とした化学処理も、隔壁蒸留塔の使用も必要としない精製プロセスの特定の条件下での実施に基づく。

【００１９】

本発明による方法は、最後の蒸留段階の終了時に、以下を同時に生成することを可能にする：

・９９．７％を超える純度及び以下の不純物の重量含有量を有する氷アクリル酸の流れ：フルフラール含有量＜２ｐｐｍ；全アルデヒド（フルフラール、ベンズアルデヒド、アクロレイン）の含有量＜１０ｐｐｍ、好ましくは＜４ｐｐｍ；プロトアネモニン含有量＜２ｐｐｍ、及び

・重量で９９．５％超の純度を有し、０．３％未満の水、０．０７５％未満の酢酸、フルフラール含有量＞５０ｐｐｍ及び＜０．０５％、ベンズアルデヒド含有量＞５０ｐｐｍ及び＜０．０５％、プロトアネモニン含有量＞５０ｐｐｍ及び＜０．０５％を含有する工業用アクリル酸の流れ。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】本発明による設備の一実施形態を図式的に表す。

【図２】二成分酢酸／プロペン酸混合物を蒸留するための塔における液圧輸送量の関数としての全還流における理論段の数を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】
ここで、本発明を、以下の説明において非限定的に、より詳細に説明する。
【００２２】
本発明において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。簡単にするために、本開示の継続は、アクリル酸の製造を指すが、メタクリル酸の製造にも同様に適用される。
【００２３】
「外部有機溶媒」という用語は、（メタ）アクリル酸が可溶性であり、その起源が吸収、抽出又は共沸蒸留溶媒として使用されるプロセスの外部にある任意の有機化合物を表す。
【００２４】
「共沸溶媒」という用語は、水と共沸混合物を形成する特性を示す任意の有機溶媒を意味する。
【００２５】
「非縮合性」という用語は、その沸点が大気圧下で２０℃の温度より低い化合物を示す。
【００２６】
副生成物化合物を表す「軽」という用語は、その沸点が検討中の作業圧力下で（メタ）アクリル酸の沸点より低い化合物を示し、同様に、「重」という用語は、その沸点が（メタ）アクリル酸の沸点より高い化合物を示す。
【００２７】
示されている割合及び含有量はすべて重量基準である。
【００２８】
「工業用アクリル酸」という用語は、９８．５％超の純度を有し、０．３％未満の水、０．０７５％未満の酢酸、フルフラール含有量＞５０ｐｐｍ及び＜０．０５％、ベンズアルデヒド含有量＞５０ｐｐｍ及び＜０．０５％、プロトアネモニン含有量＞５０ｐｐｍ及び＜０．０５％を含有するアクリル酸の溶液に相当する。「工業用」という用語は、ここでは、（メタ）アクリル酸が、さらなる精製処理なしにエステルの製造におけるその使用を可能にする非常に高い品質基準を満たすことを示す。本発明によるプロセスは、工業用アクリル酸の品質を常に９９．５％に近いものに保証することを可能にし、エステル製造プロセスに使用される工業用アクリル酸の量を減らすことを可能にする。例として、１００００００Ｔ／年間の２－エチルヘキシルアクリレートを製造する設備の場合、１００％純粋なアクリル酸の重量量は３９０００Ｔ／年である。工業用アクリル酸の品質を９８．５％から９９．５％に高めることにより、プロセスで使用する工業用アクリル酸を４００Ｔ少なくすることができ、したがって処理される副生成物の量を４００Ｔ減らすことができる。
【００２９】
この工業用アクリル酸は、さらに精製することなく、エステルを製造するために使用することができる。しかしながら、この「工業用術」品質は、このアクリル酸がポリマーの製造を意図する場合には十分ではない。この場合、以下のように定義される「氷アクリル酸」を使用することが必要になる：９９．７％を超える純度及び以下の不純物の含有量を有する：フルフラール含有量＜２ｐｐｍ；全アルデヒドの含有量（フルフラール、ベンズアルデヒド、アクロレイン）＜１０ｐｐｍ、好ましくは＜４ｐｐｍ；プロトアネモニン含量＜２ｐｐｍ。
【００３０】
本発明は、有機溶媒の非存在下及びアルデヒドの化学処理の非存在下で、（メタ）アクリル酸の前駆体の気相酸化によって得られる（メタ）アクリル酸を含む気体反応混合物から（メタ）アクリル酸を精製する方法であって、
ａ）共沸溶媒を使用せずに、前記反応混合物を脱水塔内で脱水に供し、頂部流及び底部流を得る段階と、

ｂ）前記底部流の少なくとも一部を脱水塔から仕上げ塔の上部に送る段階であって、軽生成物が蒸留され、重生成物がこの塔の底部で除去され、液相工業用アクリル酸を含む副流が取り出される、送る段階と、

ｃ）仕上げ塔から第３の蒸留塔の下部３分の１に前記副流を送り、頂部流、副流及び底部流を得る段階であって、氷アクリル酸を充填した前記頂部流が、縮合に供され、次いで縮合後に、一部はこの塔に還流形態で戻され、一部は回収され、工業用アクリル酸を充填した前記副流が前記蒸留塔の下部の半分に引き出される段階と

を含む方法に関する。

【００３１】

一実施形態によれば、脱水塔からの頂部流の少なくとも一部が、縮合に供され、次いで還流形態で脱水塔に戻される。

【００３２】

一実施形態によれば、脱水塔からの底部流の少なくとも一部は、還流形態でこの塔の下部に戻されて再循環ループを形成する。

【００３３】

一実施形態によれば、水及び酢酸から構成される前記軽生成物は、仕上げ塔の頂部で抽出され、次いで縮合に供される。このようにして得られた縮合物の少なくとも一部は、脱水塔に戻されて、前記再循環ループの流れと混合される。一実施形態によれば、前記縮合物の少なくとも一部は、仕上げ塔の頂部で液体還流としてリサイクルされる。

【００３４】

一実施形態によれば、蒸留塔の底部で回収された残留流は、さらなる精製なしで、C_1－C_8（メタ）アクリル酸エステルを製造するエステル化プラントにリサイクルされる。

【００３５】

一実施形態によれば、仕上げ塔から取り出される副流は、少なくとも９８．５％のアクリル酸、０．３％未満の水、０．０７５％未満の酢酸を含有し、５０ｐｐｍを超え０．０５％未満のフルフラール含有量、５０ｐｐｍを超え０．０５％未満のベンズアルデヒド含有量、及び５０ｐｐｍを超え０．０５％未満のプロトアネモニン含有量を有する溶液を含む。

【００３６】

一実施形態によれば、蒸留塔からの前記頂部流が、縮合後に、少なくとも９９．７％のアクリル酸と、２ｐｐｍ未満のフルフラール含有量、１０ｐｐｍ未満、好ましくは４ｐｐｍ未満の総アルデヒド（フルフラール、ベンズアルデヒド、アクロレイン）含有量、及び２ｐｐｍ未満のプロトアネモニン含有量の不純物含有量と、を含む溶液を含む。

【００３７】

一実施形態によれば、精製される気体反応混合物は、０．３と２との間、好ましくは０．３と１．２との間の水／アクリル酸重量比を含む。この反応混合物は、水及びアクリル酸に加えて、窒素、酸素、一酸化炭素及び二酸化炭素などの非縮合性の軽生成物、並びにアクロレイン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド又はグリオキサールなどの軽アルデヒド、フルフルアルデヒド又はベンズアルデヒドなどの重アルデヒド、ギ酸、酢酸又はプロピオン酸などの軽酸、マレイン酸、安息香酸又は２－ブテン酸、及びプロトアネモニンなどの重酸、及びラクトン型の重化合物であり得る異なる化学的性質の様々な軽又は重副生成物を含む。

【００３８】

一実施形態によれば、脱水塔からの底部流は、アクリル酸（８４～９０％）、酢酸（２～１０％）、水（２～１０％）及び重副生成物を本質的に含む。

【００３９】

一実施形態によれば、脱水塔は、５から５０の理論段、好ましくは２０から３０の理論段を含む。

【００４０】

有利には、脱水塔は、１．５×10^5Ｐａの絶対圧まで、大気圧又はわずかに高い圧力

で動作する。
【００４１】
有利には、脱水塔の上部の温度は、少なくとも４０℃、好ましくは４０℃と８０℃との間である。脱水塔からの底部流の温度は、好ましくは１２０℃を超えない。
【００４２】
一実施形態によれば、仕上げ塔は、５から３０個の理論段、好ましくは８から２０個の理論段を含む従来の蒸留塔である。仕上げ塔は、大気圧未満の圧力で動作し、比較的低温で動作することを可能にし、したがって存在する不飽和生成物の重合を防止し、重副生成物の形成を最小限にする。
【００４３】
有利には、仕上げ塔は、５ｋＰａから約６０ｋＰａの範囲の絶対圧下で動作し、頂部流の温度は有利には４０℃と約９０℃との間であり、底部流の温度は６０℃と１２０℃との間である。
【００４４】
一実施形態によれば、蒸留塔は、１５から３０の理論段、好ましくは２０から２５の理論段を含む従来の蒸留塔である。この塔は、大気圧未満の圧力で動作し、比較的低温で動作することを可能にし、したがって存在する不飽和生成物の重合を防止し、重副生成物の形成を最小限にする。
【００４５】
一実施形態によれば、重合阻害剤、優先的にはヒドロキノンメチルエーテル（ＨＱＭＥ）、酢酸マンガン、ヒドロキノン、フェノチアジン、又はそれらの混合物は、適切な量で、コンデンサー、貯蔵タンク内、及びアクリル酸の使用前の輸送中の重合から縮合流を保護し、重合における反応性の要件を満たすために、すべての塔の頂部に注入される。
【００４６】
一実施形態によれば、蒸留気体混合物の縮合中及び塔内でのポリマーの形成を防止するために、塔頂部に戻された液体還流中のこの阻害剤の存在によって、少なくとも１つの阻害剤も各コンデンサーの上流に注入される。
【００４７】
一実施形態によれば、仕上げ塔及び蒸留塔の下部に、好ましくは蒸留ＡＡの全流量に対して酸素の０．１％から０．５％の体積割合で、空気又は枯渇空気が注入される。
【００４８】
蒸留塔のセクションには、デュアルフロー、ターボグリッド、リップルトレイ又は堰のないバルブトレイのタイプのプレートなど、オーバーフロー又は堰がないことを特徴とする逆流プレートが装備されている。これらの逆流板は、ＪＰ．Ｗａｕｑｕｉｅｒ，Ｉｎｓｔｉｔｕｔ Ｆｒａｎｃａｉｓ ｄｕ Ｐｅｔｒｏｌｅ［Ｆｒｅｎｃｈ Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ］、Ｌｅ Ｒａｆｆｉｎａｇｅ ｄｕ Ｐｅｔｒｏｌｅ［Ｏｉｌ Ｒｅｆｉｎｉｎｇ］、１９９８、Ｖｏｌｕｍｅ ２：Ｐｒｏｃｅｄｅｓ ｄｅ ｓｅｐａｒａｔｉｏｎ［Ｓｅｐａｒａｔｉｏｎ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ］、Ｃｈａｐｔｅｒ ５、ｐ２８７に記載されているように動作する。液体及び気体はオリフィスを交互に通過し、これにより自己洗浄性が生じる。これらのプレートは、設計条件で動作するときに分離を実行するのに有効であり得るが、以下の理由により、動作の柔軟性が著しく制限される。
・低気体流量では、液体はプレートの表面に留まることなくオリフィスを迅速に通過する傾向があり、したがって相間の接触時間が短縮され、その結果プレートの効率が低下する。
・高気体流量では、プレート上の液体は跳ね上げられ、もはやオリフィスを通って流れることができず、目詰まり現象が生じる。
【００４９】
Ｉｎｄ．Ｅｎｇ．Ｒｅｓ．、２００２、４１、６３２－１６４０、又は添付の図２におけるＪ．Ａ．Ｇａｒｃｉａ及びＪ．Ｒ．Ｆａｉｒによる論文は、塔の油圧、及びそれによ

る塔の負荷の関数として、塔の効率の損失を明確に示している。したがって、気体流量が２減少すると、プレートの効率は８０％から４０％に低下する可能性がある（この出版物の図３を参照）。

【００５０】

分離効率のこのような変動により、工業用アクリル酸及び氷アクリル酸の様々な割合を得ることを可能にする設備の設計は問題があることが判明しており、本発明はこの問題に対する解決策を提供することを意図している。

【００５１】

有利には、蒸留塔は、５ｋＰａから約６０ｋＰａの範囲の絶対圧下で動作し、頂部流の温度は有利には４０℃と約９０℃との間であり、底部流の温度は６０℃と１２０℃との間である。

【００５２】

蒸留塔の場合、還流比は、副流取り出しの流量に対する塔頂部から塔へのリサイクルの流量として定義することができ、１．５と４との間、好ましくは２と３との間であり、例えば２．５に等しい。これらの条件下では、塔サイズ及び使用される分離段の数と、この分離を確実にするために使用されるエネルギーとの間の良好な妥協点を得ることが可能である。

【００５３】

図１に示すプロセスの実施形態によれば、アクリル酸の前駆体の気相酸化によって得られたアクリル酸を含む気体反応混合物１が、第１の蒸留塔１０に供給される。気体反応混合物は、脱水塔１０で脱水に供される前に事前に冷却することができる。

【００５４】

脱水塔は、その少なくとも一部がコンデンサー１３で縮合され、アクリル酸を吸収するために還流形態７で脱水塔に戻される頂部流２をもたらし、非縮合性軽化合物を含む他の部分（流れ１４及び１５）は、一般に、部分的又は完全に精製装置に送られるか、アクリル酸の製造プロセスの他の段階、好ましくは反応混合物１の製造のための反応器の上流に位置する段階に部分的にリサイクルされる。

【００５５】

脱水塔からの頂部流全体を頂部コンデンサー１３に送ることができる。

【００５６】

脱水段階の目的は、反応混合物中に存在する水の大部分を頂部流で除去することであるが、非縮合性軽化合物及び縮合性軽化合物も除去することである。これは、非常に少量のアクリル酸及び重化合物を含む水及び軽化合物の大部分を含む頂部流２と、重副生成物を含むアクリル酸の実質的にすべてを含む軽化合物が枯渇した底部流１６とを生成し、水の重量含有量は一般に１０％未満、好ましくは７％未満である。

【００５７】

脱水塔からの底部流１６は、少なくとも部分的に（流れ３）、仕上げ塔と呼ばれる第２の蒸留塔１７の頂部に送られ、頂部流８と底部流９とが分離される。

【００５８】

脱水塔からの底部液体流１６の部分２０は、加熱器又は冷却器であり得る熱交換器１２に送られ、脱水塔に再注入されて底部再循環ループを構成する。好ましくは、底部ループからの部分１１は、気体反応混合物の供給物と脱水塔頂部との間に再注入される。

【００５９】

液体流１６の残りの部分（流れ３）は、仕上げ塔１７の供給として送られる。この蒸留塔は、底部で少なくとも１つのリボイラ１８と組み合わされ、頂部でコンデンサー１９と組み合わされる。

【００６０】

仕上げ塔からの頂部気体流８はコンデンサー１９に送られ、流出する液体流４は脱水塔に戻され、脱水塔の底部ループからの流れと混合される。頂部流８は、本質的に水及び縮合性軽副生成物を含む。

【００６１】
仕上げ塔の底部で分離された流れ９は、大量の重副生成物、特に３－アクリロイルオキシプロピオン酸、無水マレイン酸／酸、安息香酸、アクリル酸ダイマー及び重合阻害剤などのマイケル付加生成物を含む。この流れ９は、仕上げ塔の下部で部分的にリサイクルすることができ、又はアクリル酸ダイマーの除去後にアクリル酸エステルの出発物質として使用することができる。
【００６２】
液体又は蒸気形態の精製アクリル酸を含む流れ５は、副流取り出しによって仕上げ塔から抽出される。この流れ５は、工業用アクリル酸に相当する。
【００６３】
縮合後のこの流れ５は、氷アクリル酸及び工業用アクリル酸を得るために第３の蒸留塔に送られる。この構成では、仕上げ塔から得られた工業用アクリル酸のすべてが、氷アクリル酸を得るための塔に供給され、したがって、この第３の塔のための一定の液圧供給負荷が保証される。
【００６４】
この蒸留ユニット（４０）は、特に縮合後に、蒸留塔の頂部での還流、塔底部での重生成物の取り出し、塔頂部及びユニットのベントに向かって集められた気相での氷アクリル酸の液体取り出し（ｇＡＡ）、並びに工業用アクリル酸の副流取り出しを含む。
【００６５】
この蒸留塔は、底部で少なくとも１つのリボイラ５７と組み合わされ、頂部でコンデンサー５９と組み合わされる。
【００６６】
塔４０は、最も下部の３分の１で供給される。
【００６７】
縮合後の氷アクリル酸は、塔頂部で取り出される。非縮合物（空気、非縮合有機物）は、プロセスのベントネットワークに送られる。工業用アクリル酸は、好ましくは塔下部の前半分、実際には塔の最も下部の３分の１において、氷アクリル酸の取り出しよりも少なくとも１プレート下に取り出される。この副流の取り出しは、気相又は液相、好ましくは液相で行うことができる。
【００６８】
塔からの底部生成物は、９９．５％を超える純度を有する生成物を得ながら、この工業用アクリル酸と有利に再混合することができる。
【００６９】
塔４０からの頂部気体流はコンデンサー５９に送られ、流出する液体流は、９９．７％を超える純度及び以下の不純物の重量含有量を有する氷アクリル酸である：フルフラール含有量＜２ｐｐｍ；全アルデヒドの含有量（フルフラール、ベンズアルデヒド、アクロレイン）＜１０ｐｐｍ、好ましくは＜４ｐｐｍ；プロトアネモニン含量＜２ｐｐｍ。
【００７０】
供給流に対する底部で取り出される流れの重量比は、１％と４０％との間、好ましくは５％と１０％との間である。
【００７１】
蒸留ユニット４０の底部で回収された流れは、有利には、工業用アクリル酸の流れと、少なくとも９９．５％の純度で追加の処理なしにエステル化ユニットに再混合される。
【００７２】
コンデンサー５７の頂部で、残留気体流はプロセスのベント回路に送られる。
【００７３】
ここで、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲を限定する目的を有さない以下の実施例によって本発明を説明する。
【実施例】
【００７４】

以下の実施例は、本発明を限定することなく説明する。

【００７５】

実施例では、別途指示がない限り、割合は主化合物の重量で示され、以下の略語が使用された：

H_2O：水

ＡＣＲＡ：アクリル酸

Ｂｅｎｚａｌ：ベンズアルデヒド

ＡＣＡ：酢酸

ＦＵＲＦ：フルフルアルデヒド

ＤＩＭＲ：アクリル酸ダイマー

プロペン酸

プロトアネモニンを、本発明者らのＡＳＰＥＮシミュレーションにおいてベンズアルデヒドと比較した。

【００７６】

実施例１：９０ｍｍＨｇのヘッド圧力での全還流での５０枚のデュアルフロープレートを含む直径３００ｍｍの蒸留塔における二成分酢酸／プロペン酸混合物の分離効率。

目詰まりの異なる割合でのガスクロマトグラフィーによる頂部及び底部組成物の分析は、Ａｓｐｅｎソフトウェアの使用後に、塔内の液圧輸送の関数としての全還流での理論段の数を決定することを可能にする。

【００７７】

添付の図２のグラフに示すように、ここでは理論段の数に関して表される分離効率は、塔の液圧に大きく依存する。

【００７８】

実施例２（図１）：３つの蒸留塔による、アクリル酸の前駆体の気相酸化によって得られたアクリル酸を含む気体反応混合物の精製。

図１に示される工業用アクリル酸及び氷アクリル酸の回収方法は、仕上げ塔（１７）からの副流の取り出しとして、精製アクリル酸の流れ（５）を提供する。

【００７９】

脱水塔（１０）からの底部流（３）は、仕上げ塔（１７）の上部プレートの供給物を構成する。仕上げ塔（１７）は、１７の理論段を含み、副流の取り出しは、塔の頂部から数えて理論段１６で行われる。

【００８０】

流れ（５）は、縮合及び安定化溶液の添加後に、プレート２０に２４の理論段を含む塔（４０）を供給する。氷アクリル酸は、縮合及び流れの一部の塔への部分的な戻りの後、後者の還流を確実にするために塔頂部で取り出される。塔の底部でのアクリル酸は、副流取り出しとして得られた工業用アクリル酸と再混合することができる。塔はまた、コンデンサー及び還流で安定化され、空気が塔底部に注入される（図示せず）。塔の供給流の５０％の割合の工業用アクリル酸は、プレート１６で取り出される。

【００８１】

異なる流れの品質を以下の表１に示す。

表 1

流れ		38	8	6	供給C40	GAA	TAA	底部生成物C40
温度	C	69.6	72.9	30.0	20.1	20.0	93.2	95.3
圧力	bar	3.2	0.1	0.2	1.0	0.1	0.2	0.2
流量(重量基準)	kg／h	188.2	121.4	6.5	65.4	32.0	32.7	4.0
質量分率								
H_2O		5.32%	8.25%	0.00%	0.01%	0.01%	0.00%	0.00%
ACA		11.00%	17.04%	0.01%	0.05%	0.09%	0.01%	0.00%
ACRA		82.97%	73.84%	82.73%	99.76%	99.85%	99.86%	97.58%
FURF		0.01%	0.01%	0.06%	0.02%	0.000088%	0.028129%	0.16%
BENZALD		0.02%	0.01%	0.15%	0.03%	0.000000%	0.021777%	0.34%
DIMR		0.24%	0.00%	6.80%	0.00%	0.000000%	0.001142%	0.05%

【００８２】

このプロセスにより、非常に高品質の工業用アクリル酸が得られ、これにより、混合によって底部生成物をＣ４０からアップグレードすることも可能になる。この場合、純度は９９．５７％である。

【００８３】

１ｐｐｍ未満のフルフラール及びそれ以上のベンズアルデヒドを用いると、氷アクリル酸は仕様を満たす。

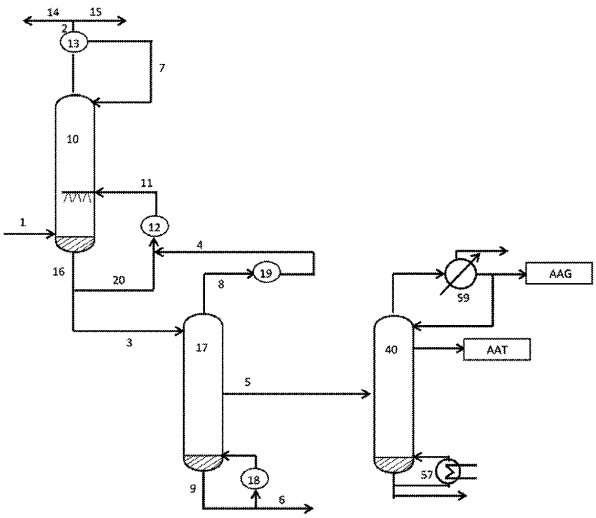
【００８４】

仕上げ塔及び氷アクリル酸を得るために使用されるエネルギーは、４００４３ｋｃａｌ／ｈである。

【図面】

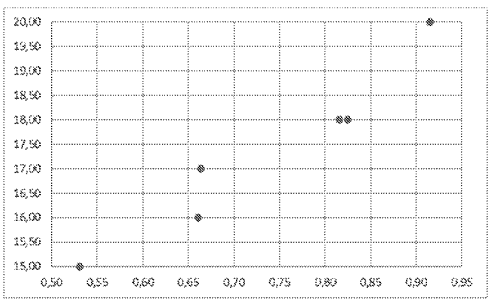
【図１】

[Fig. 1]



【図２】

[Fig.2]



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2021/050490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 57/04(2006.01)i; ***C07C 51/44***(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)

C07C

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)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016142608 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 15 September 2016 (2016-09-15) cited in the application See claim 1; page 12	1-15
A	WO 2015126704 A1 (ARKEMA INC [US]) 27 August 2015 (2015-08-27) cited in the application See claims 1-6; pages 6, 13 and 17	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 June 2021	**09 June 2021**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Menchaca, Roberto** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2021/050490

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2016142608 A1	15 September 2016	BR 112017015935 A2	27 March 2018
		CN 107428659 A	01 December 2017
		EP 3268345 A1	17 January 2018
		FR 3033558 A1	16 September 2016
		JP 6716597 B2	01 July 2020
		JP 2018507893 A	22 March 2018
		KR 20170128262 A	22 November 2017
		SG 11201707364U A	30 October 2017
		TW 201708178 A	01 March 2017
		US 2018079706 A1	22 March 2018
		WO 2016142608 A1	15 September 2016
WO 2015126704 A1	27 August 2015	CN 106061934 A	26 October 2016
		EP 3110786 A1	04 January 2017
		JP 6703950 B2	03 June 2020
		JP 2017509613 A	06 April 2017
		KR 20160122749 A	24 October 2016
		SG 11201606743P A	29 September 2016
		TW 201534581 A	16 September 2015
		US 2017174604 A1	22 June 2017
		WO 2015126704 A1	27 August 2015

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2021/050490

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C57/04 C07C51/44
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2016/142608 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 15 septembre 2016 (2016-09-15) cité dans la demande Voir la revendication 1; page 12	1-15
A	WO 2015/126704 A1 (ARKEMA INC [US]) 27 août 2015 (2015-08-27) cité dans la demande Voir les revendications 1-6; pages 6, 13 et 17	1-15

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
1 juin 2021	09/06/2021

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Menchaca, Roberto

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2021/050490

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016142608 A1	15-09-2016	BR 112017015935 A2	27-03-2018
		CN 107428659 A	01-12-2017
		EP 3268345 A1	17-01-2018
		FR 3033558 A1	16-09-2016
		JP 6716597 B2	01-07-2020
		JP 2018507893 A	22-03-2018
		KR 20170128262 A	22-11-2017
		SG 11201707364U A	30-10-2017
		TW 201708178 A	01-03-2017
		US 2018079706 A1	22-03-2018
		WO 2016142608 A1	15-09-2016
WO 2015126704 A1	27-08-2015	CN 106061934 A	26-10-2016
		EP 3110786 A1	04-01-2017
		JP 6703950 B2	03-06-2020
		JP 2017509613 A	06-04-2017
		KR 20160122749 A	24-10-2016
		SG 11201606743P A	29-09-2016
		TW 201534581 A	16-09-2015
		US 2017174604 A1	22-06-2017
		WO 2015126704 A1	27-08-2015

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

Fターム（参考） BC51 BC52 BD43 BD53 BD84 BS10