(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-501031
(P2025-501031A)
(43)公表日　令和7年1月16日(2025.1.16)

(51)国際特許分類　ＦＩ
Ｃ０７Ｄ　251/24　(2006.01)　Ｃ０７Ｄ　251/24

審査請求　未請求　予備審査請求　有　（全23頁）

(21)出願番号　特願2024-540863(P2024-540863)
(86)(22)出願日　令和4年12月20日(2022.12.20)
(85)翻訳文提出日　令和6年7月5日(2024.7.5)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/087021
(87)国際公開番号　WO2023/131521
(87)国際公開日　令和5年7月13日(2023.7.13)
(31)優先権主張番号　22150571.2
(32)優先日　令和4年1月7日(2022.1.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,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
最終頁に続く

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ ＳＥ
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルードウィッヒスハーフェン・アム・ライン カールーボッシューストラーセ ３８
Ｃａｒｌ－Ｂｏｓｃｈ－Ｓｔｒａｓｓｅ ３８， ６７０５６ Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ ａｍ Ｒｈｅｉｎ， Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　110002572
弁理士法人平木国際特許事務所
(72)発明者　シュベーデ，クリスティアン
ドイツ連邦共和国 ６９４６９ ヴァイン
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を単離するためのプロセス

(57)【要約】
本発明は、ＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎから２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を単離するための改良されたプロセスに関し、このプロセスは、水性混合物Ｎを濃縮して、特定の固形分を有するＤＩＯＰＡＴ含有水性懸濁液Ｓ１を得る工程と、水性懸濁液Ｓ１から溶媒を蒸発させる工程と、ＤＩＯＰＡＴを乾燥させて、ＤＩＯＰＡＴの総重量に基づいて９０重量%超の固形分を得る工程とを含む。
【選択図】図１

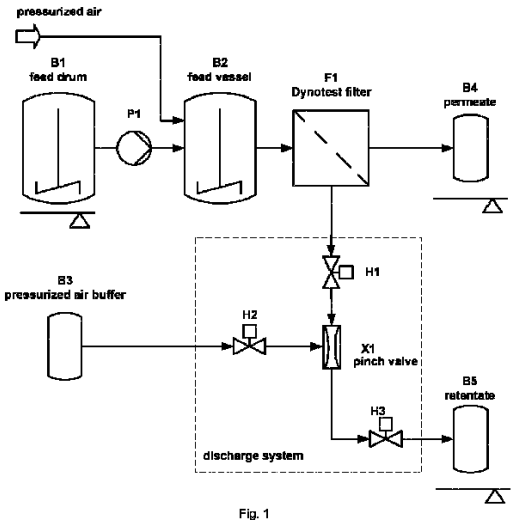


Fig. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性混合物Ｎから単離するためのプロセスであって、
ａ）前記水性混合物Ｎを濃縮して、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ１の総重量に基づいて、固形分３～３０重量％を有する前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ１を得る工程と、
ｂ）撹拌接触乾燥機によって前記水性懸濁液Ｓ１から溶媒を蒸発させる工程と、
ｃ）前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを乾燥させて、前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンの総重量に基づいて９０重量％超の固形分を得る工程と、を含むプロセス。
【請求項２】
前記水性懸濁液Ｓ１は、前記水性懸濁液Ｓ１の総重量に基づいて、４～２８重量％、好ましくは５～２６重量％、より好ましくは６～２５重量％、特に６超～２０重量％、又は６超～１７重量％の固形分を有する、請求項１に記載のプロセス。
【請求項３】
前記水性混合物Ｎは、６～１４、好ましくは７～１３、より好ましくは８～１２、特に９～１１のｐＨを有する、請求項１又は２に記載のプロセス。
【請求項４】
工程ａ）における濃縮は、濾過によって行われる、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項５】
工程ａ）における濃縮は、動的クロスフロー濾過によって行われ、前記水性懸濁液Ｓ１は、保持液であり、好ましくは、工程ａ）における排出流は、固体の濃度、密度、粘度、及び／又は透過液と保持液の比によって制御される、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項６】
前記水性混合物Ｎは、工程ａ）において、膜を含む動的クロスフロー濾過によって濃縮され、前記膜は、０．０１～５０μｍ、好ましくは０．０１～５．０μｍ、より好ましくは０．１～１．５μｍの孔径を有し、且つ／又は
前記膜材料は、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリスルホン（ＰＳＵ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＵ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、再生セルロース（ＲＣ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、及びそれらの混合物から作製された高分子膜、セラミック材料、好ましくは酸化アルミニウム、及び金属篩、好ましくはステンレス鋼から作製された金属篩からなる群から選択され、好ましくは、前記膜材料は、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）から作製された高分子膜である、請求項１～５のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項７】
工程ａ）における濃縮は、撹拌接触乾燥機、好ましくは薄膜蒸発器によって行われる、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項８】
工程ｂ）における前記撹拌接触乾燥機は、薄膜蒸発器である、請求項１～７のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項９】
工程ｂ）における蒸発により、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６

－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ２の総重量に基づいて、１０～９０重量％、好ましくは２０～８５重量％、より好ましくは３０～８５重量％、特に４０～８０重量％の固形分を有する前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ２が得られる、請求項１～８のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１０】

工程ｂ）における平均壁温度は、７０～２５０℃、好ましくは９０～１８０℃、特に１００～１６０℃である、請求項１～９のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１１】

工程ｃ）の前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンは、撹拌接触乾燥機、より好ましくは低速回転直線乾燥機によって乾燥される、請求項１～１０のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１２】

工程ｃ）の前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンは、ディスク乾燥機によって乾燥され、好ましくはジャケットは加熱されるがディスクは加熱されない、請求項１～１１のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１３】

工程ｃ）の前記温度は、１２０～２００℃、好ましくは１３０～１８０℃、特に１４０～１７０℃である、請求項１～１２のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１４】

前記プロセスは、連続プロセスである、請求項１～１３のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１５】

工程ａ）からの前記水性混合物Ｎは、前記水性混合物Ｎの総重量に基づいて、０～１０重量％未満、好ましくは１～８重量％、特に１～６重量％の固形分を有し、及び／又は、前記濾過工程、好ましくは前記限外濾過工程又はナノ濾過工程によってもたらされる、請求項１～１４のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１６】

ＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７によって決定される０．４０～１．２０ｇ／ｍＬの嵩密度を有する２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎから２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を単離するための改良されたプロセスを提供し、このプロセスは、水性混合物Ｎを濃縮して、特定の固形分を有するＤＩＯＰＡＴ含有水性懸濁液Ｓ１を得る工程と、水性懸濁液Ｓ１から溶媒を蒸発させる工程と、ＤＩＯＰＡＴを乾燥して、ＤＩＯＰＡＴ及び特定の嵩密度を有する改良されたプロセスによって得られるＤＩＯＰＡＴの総重量に基づいて９０重量％超の固形分を得る工程と、を含む。

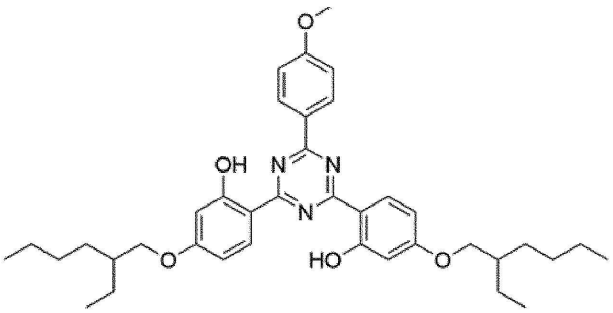
【背景技術】

【０００２】

２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）は、以下の化学式を有する紫外線吸収剤Ｔｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓ（２，２－［６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル］ビス｛５－［（２－エチルヘキシル）オキシ］フェノール｝、アニソトリアジン、ビス－エチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、又はベモトリジノールとしても知られる、ＣＡＳ番号１８７３９３－００－６）を製

造するための出発原料である。

【化１】



Tinosorb S

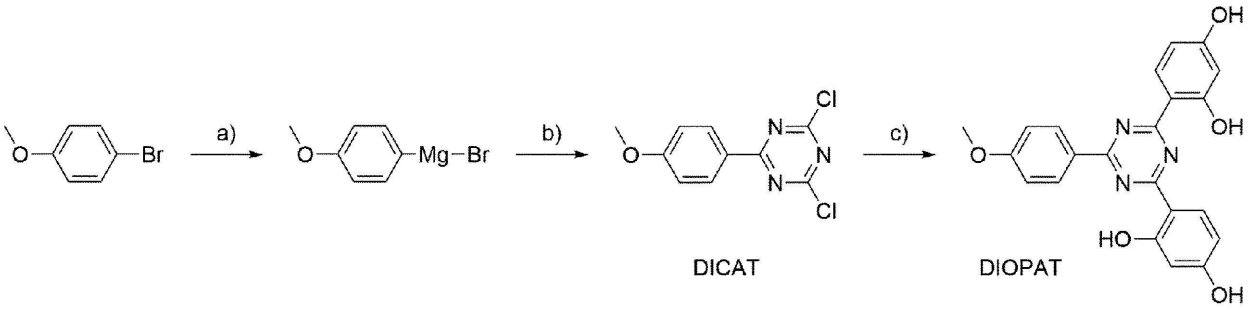
【０００３】

Ｔｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓは、広帯域ＵＶ吸収剤であり、ＵＶＢ及びＵＶＡ線を吸収する。従って、Ｔｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓは、日焼け止め組成物及び化粧品用途にとって重要な成分である。

【０００４】

ＤＩＯＰＡＴへの考えられる合成ルートの１つは、グリニャール条件下で４－ブロモアニソールと塩化シアヌルから出発して中間体ＤＩＣＡＴを形成する２つの工程を介して実行される。第２の合成工程では、ＤＩＣＡが、フリーデルクラフツ反応でレゾルシノールと反応してＤＩＯＰＡＴが形成される。以下に、４－ブロモアニソール及び塩化シアヌルから出発するＤＩＯＰＡＴへの合成経路が示されており、この場合、パラメータ、ａ）Ｍｇ、ＴＨＦ、ｂ）塩化シアヌル、ＴＨＦ、及びｃ）レゾルシノール、トルエン／ベンゾニトリル、$AlCl_3$が、典型的に適用される。

【化２】

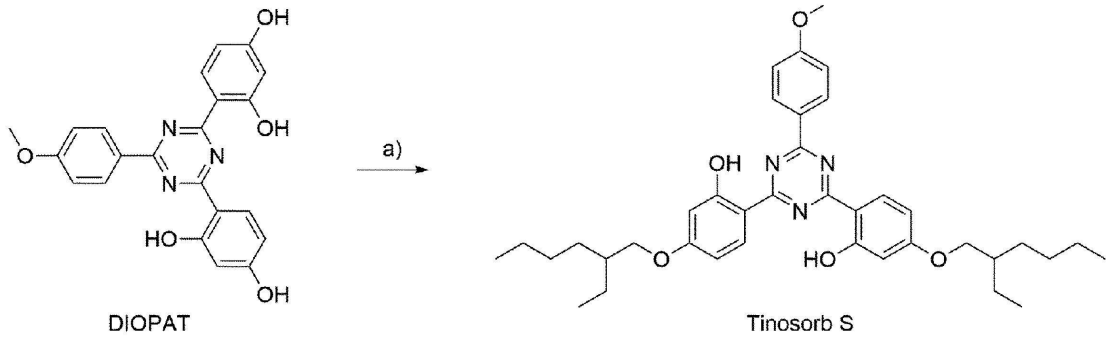


DICAT DIOPAT

【０００５】

Ｔｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓの合成を完了するには、典型的には、塩化イソオクチルによるＤＩＯＰＡＴのアルキル化という第３の工程が実行される。以下に、Ｔｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓへの反応が示されており、この場合、パラメータａ）塩化イソオクチル、塩基、ＤＭＦが、典型的に適用される。

【化３】



【０００６】

ＤＩＯＰＡＴの調製に関連して、後処理（ｗｏｒｋｕｐ　ｐｒｏｃｅｄｕｒｅ）、及びＤＩＯＰＡＴを単離することは、困難となる。

【０００７】

典型的には、ＤＩＯＰＡＴを含む反応混合物は、予め入れられた水酸化ナトリウム溶液にてクエンチされる。次いで、生成物ＤＩＯＰＡＴ及びフリーデルクラフツ反応からのアルミニウム塩（Ａｌ塩）を、アルカリ性の水酸化ナトリウム水溶液に溶解する。有機反応溶媒（例えば、トルエンとベンゾニトリルの混合物）は、相分離によって分離される。残留有機溶媒を除去して、有機溶媒を含まない水相を確実に得ることができる。次いで、混合物を酸性化することによって、アルカリ性のＤＩＯＰＡＴ／Ａｌ塩溶液からＤＩＯＰＡＴが沈殿する。低いｐＨが確立されると（ｐＨ＜１）、Ａｌ塩は、依然として水相に溶解するが、ＤＩＯＰＡＴは、固体として沈殿する。

【０００８】

しかしながら、沈殿したＤＩＯＰＡＴをＡｌ塩溶液から分離するためのフィルタープレスの使用などの標準的な濾過プロセスには欠点がある。特に、濾過プロセスは、手動で時間がかかり、開放プロセスであるため、これは、経済的に魅力がなく、技術的規模で安全性の問題を引き起こす。更に、ＤＩＯＰＡＴは、ＤＩＯＰＡＴの製造の副生成物である、望ましくない有機不純物、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン（２，４－ＤＨＢＰ）と一緒に得られる。Ｔｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓへの最終反応工程に使用されるＤＩＯＰＡＴ中の望ましくない副生成物２，４－ＤＨＢＰの不純物は、高価な反応物質である、塩化イソオクチルの消費量を増加させ、望ましくない副生成物をもたらし、その結果、生産費用が増加する。

【０００９】

ＤＩＯＰＡＴからのＡｌ塩の分離を改善することは困難である。水相と有機相の間に完全な混和性ギャップがある有機溶媒に対するＤＩＯＰＡＴの溶解度は低いため、相分離によるＤＩＯＰＡＴからのＡｌ塩の分離は適切ではない。一方、酸性$AlCl_3$／ＤＩＯＰＡＴ懸濁液の腐食性のため、金属材料がこれらの懸濁液と接触している濾過装置のほとんどは、適切でない。しかしながら、$AlCl_3$用いたフリーデルクラフツ反応で得られる有機副生成物と同様に、Ａｌ塩は、最終的なＴｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓへの次の反応にとって好ましくなく、ＤＩＯＰＡＴから分離する必要がある。

【００１０】

国際公開第２０２００８９３２３号パンフレット及び国際公開第２０２０１６３６６号パンフレットは、限外濾過に基づく分離技術を提供している。得られた懸濁液は、噴霧乾燥によって乾燥させることができるが、これはエネルギー消費性である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

従って、本発明の目的は、ＤＩＯＰＡＴを単離するためのエネルギー効率の高いプロセスを提供することである。

【００１２】
更に、本発明の目的は、ＤＩＯＰＡＴを製造するためのフリーデルクラフツ反応の反応混合物をクエンチし、有機溶媒を除去した後に得られるＤＩＯＰＡＴ／Ａｌ塩溶液からＤＩＯＰＡＴを単離するための改良されたプロセスを提供することである。
【００１３】
本発明の更なる目的は、手動で時間のかかる開放濾過プロセスを回避する、ＤＩＯＰＡＴを単離するためのプロセスを提供することである。
【００１４】
本発明の別の目的は、アルミニウム塩だけでなく有機副生成物も同時にＤＩＯＰＡＴから分離される、ＤＩＯＰＡＴを単離するための改良されたプロセスを提供することである。
【００１５】
本発明の別の目的は、ＤＩＯＰＡＴの嵩密度が改善された、ＤＩＯＰＡＴを単離するための改良されたプロセスを提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
驚くべきことに、これらの目的の少なくとも１つは、
ａ）水性混合物Ｎを濃縮して、水性懸濁液Ｓ１の総重量に基づいて、固形分３～３０重量％を有する２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ１を得る工程と、
ｂ）撹拌接触乾燥機によって水性懸濁液Ｓ１から溶媒を蒸発させる工程と、
ｃ）２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを乾燥させて、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンの総重量に基づいて９０重量％超の固形分を得る工程と、含む、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性混合物Ｎから単離するためのプロセスによって達成することができることが見出された。
【００１７】
本発明の好ましい実施形態は、特許請求の範囲、記載及び実施例に見られることができる。本発明の主題の上記の特徴及び以下に更に示される特徴は、それぞれの所与の組み合わせだけでなく、本発明の範囲を逸脱することなく他の組み合わせにおいても好ましいことが理解されるべきである。
【００１８】
本発明の例示的な実施形態を詳細に記載する前に、本発明を理解するために重要な定義が示される。
【図面の簡単な説明】
【００１９】
【図１】図１は、精密濾過の概略図を示している。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用される単数形「１つの（ａ）」及び「１つの（ａｎ）」は、文脈上明確に指示されない限り、それぞれの複数形も包含する。本発明の文脈において、「約」又は「おおよそ」（おおよそ）という用語は、問題の特徴の技術的効果を更に確実にするために当業者が理解できる精度の範囲を示す。この用語は、典型的には、示された数値から±２０％、好ましくは±１５％、より好ましくは±１０％、一層好ましくは±５％、特に±２％のずれを表す。「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という用語は、非限定的であることが理解されるべきである。本発明の目的では、「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」という用語は、「含む」という用語の好ましい実施形態

であるとみなされる。

【００２１】

本明細書で使用される場合、試料の「固形分」という用語は、前記試料中の固体を指す。保持液（主にＤＩＯＰＡＴ）中の固形分ＳＣは、保持液中の蒸発残留物（「乾燥質量」とも呼ばれる）から透過液の蒸発残留物を差し引いた差として計算された。蒸発残留物は、赤外線乾燥天秤（Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ　ＨＸ２０４、１１０℃、１４０秒間の質量一定）によって測定された。

【００２２】

本明細書で使用される場合、「水性アルカリ性混合物Ｍ」という用語は、本明細書で定義される成分（ｉ）、（ｉｉ）、及び（ｉｉｉ）を含む混合物を指し、これは典型的には、フリーデルクラフツ反応混合物をクエンチして、水酸化ナトリウム水溶液でＤＩＯＰＡＴ、即ち、成分（ｉ）を調製し、有機相を除去した後に得られる。水性アルカリ性混合物ＭのｐＨは、１０以上であり、好ましくは１０～１５、より好ましくは１２～１４、特に１２～１３．５の範囲である。Ａｌ塩の量は、典型的には、水性アルカリ性混合物Ｍの総重量の量に基づいて、１～２０重量％、好ましくは１～１０重量％の範囲であり、２，４－ＤＨＢＰＤＩＯＰＡＴの量は、典型的には、水性アルカリ性混合物Ｍの総重量に基づいて、０．５～５重量％、好ましくは０．５～２重量％の範囲である。一方、ＤＩＯＰＡＴの量は、典型的には、水性アルカリ性混合物Ｍの総重量に基づいて、６～２０重量％、好ましくは７～１４重量％の範囲である。

【００２３】

本明細書で使用される場合、「２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン」（ＤＩＯＰＡＴ）は、本発明のプロセスにおいて対象となる化合物であり、上で説明されたように、これは、Ｔｉｎｏｓｏｒｂ（登録商標）Ｓを調製するための前駆体であり、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンは、考えられる合成経路の１つによるその調製の副生成物であるためである。本明細書で使用される場合、「アルミニウム塩」（Ａｌ塩）という用語は、三塩化アルミニウム及び／又は水酸化アルミニウム、並びに酸化ナトリウムアルミニウム（$NaAlO_2$）又はそれらの混合物を含むアルミニウム塩を指す。これらのアルミニウム塩は、フリーデルクラフツ反応には三塩化アルミニウムが必要であるため、ＤＩＯＰＡＴの調製において得られる。

【００２４】

水性アルカリ性混合物Ｍは、クエンチ時に三塩化アルミニウムが水酸化ナトリウムと反応した結果、水酸化ナトリウムに加えて、更なる成分、例えば、塩化ナトリウムを含み得ることを理解されたい。加えて、酸化ナトリウムアルミニウム（$NaAlO_2$）は、クエンチ時に形成されることができ、従って、水性アルカリ性混合物Ｍ中に存在し得る。更に、ＤＩＯＰＡＴへの変換が不完全である、又は過剰のＤＩＣＡＴ又はレゾルシンを使用した場合には、出発原料のＤＩＣＡＴ及びレゾルシンの残留量が存在する場合がある。

【００２５】

本明細書で使用される場合、「酸性化混合物Ｍ」という用語は、酸性化後に水性アルカリ性混合物Ｍから得られる、本明細書で定義される成分（ｉ）、（ｉｉ）、及び（ｉｉｉ）を含む混合物を指す。加えて、酸性化混合物Ｍは、中和反応から得られる一定量の塩、好ましくは塩化ナトリウムを含む。中和反応により得られる塩の好ましい量は、酸性化混合物Ｍの総重量に基づいて、５重量％～１５重量％の範囲である。更に、水酸化ナトリウムなどの塩基の代わりに、酸、好ましくは塩化水素が存在する。酸性化混合物ＭのｐＨは、好ましくは１未満である。

【００２６】

本明細書で使用される場合、「酸性化」という用語は、酸の添加を指す。好ましい酸には、硫酸又は塩酸などの強無機酸が含まれる。好ましくは、プロセスの工程ｉ．ａ）における「酸性化」は、塩酸、特に塩化水素水溶液を用いて行われる。塩化水素溶液の好ましい濃度は、２０～３７％の範囲、好ましくは３６～３７％の範囲である。酸性化工程ｉ．

ａ）の結果として、水酸化ナトリウムと塩化水素との反応により塩化ナトリウムが形成され得る。

【００２７】

本明細書で使用される場合、「ｐＨ＜１」という用語は、１未満のｐＨを指す。

【００２８】

ナノ濾過によるプロセスの分離工程ｉｉ．ａ）の後、ＤＩＯＰＡＴは、保持液としてアルカリ性水溶液Ｓの形態で得られる。これに関連して、「水溶液Ｓ」という用語は、ＤＩＯＰＡＴを含む工程ｉｉ．ａ）で得られた溶液を指す。工程ｉｉ．ａ）で得られる場合、水溶液Ｓは、典型的には７以上又は１４以下、好ましくは７～１４、より好ましくは８～１４、特に９～１３．５のｐＨ値を有し、従って、「アルカリ性水溶液Ｓ」と呼ばれる。アルカリ性水溶液Ｓは、ＤＩＯＰＡＴだけでなく、残留量のＡｌ塩及び２，４－ＤＨＢＰ、並びに場合により前述の他の不純物も含み得ることが理解されるべきである。しかしながら、アルミニウムの残留量は、アルカリ性水溶液Ｓの総重量に基づいて、典型的には１重量％未満、好ましくは０．５重量％未満、又は更には０．２重量％未満であり、２，４－ＤＨＢＰの残留量は、アルカリ性水溶液の総重量に基づいて、典型的には２重量％未満、好ましくは０．８重量％未満、又は更には０．７重量％未満であり、一方、ＤＩＯＰＡＴの量は、典型的にはアルカリ性水溶液Ｓの少なくとも４重量％、好ましくは少なくとも５重量％、又は少なくとも６重量％、又は少なくとも７重量％、又は少なくとも８重量％である。前記プロセスの工程ｉｉ．ｂ）において、水溶液ＳのｐＨは、次いで、ＤＩＯＰＡＴを沈殿させるために、９．５以下のｐＨに調整される。本明細書で使用される場合、「ｐＨをｐＨ９．５以下に調整する」ことは、酸を用いて行われる。好ましい酸には、硫酸又は塩酸などの強無機酸が含まれる。好ましくは、プロセスの工程ｉｉ．ｂ）における「ｐＨをｐＨ９．５以下に調整する」ことは、塩酸、特に塩化水素水溶液を用いて行われる。塩化水素溶液の好ましい濃度は、２０～３７％の範囲、好ましくは３６～３７％の範囲である。好ましくは、ｐＨは、８以下、好ましくは６～８の範囲の値に調整される。ｐＨ調整工程ｉｉ．ｂ）の結果として、水酸化ナトリウムと塩化水素との反応により、更なる塩化ナトリウムが形成され得る。従って、工程ｉｉ．ｂ）の後、水溶液Ｓは、更なる量の塩化ナトリウムを含むことが好ましい。

【００２９】

本明細書で使用される場合、「沈殿する」という用語は、化合物の固体形成を指す。

【００３０】

本明細書で使用される場合、「ダイアフィルトレーション」（ＤＦ）という用語は、クロスフロー濾過のサブタイプであり、沈殿した化合物を含む懸濁液が、そのサイズの観点から膜を透過できる溶解成分から分離されるプロセスを指す。膜を通過しない懸濁液は、「保持液」と呼ばれ、膜を通過する溶解成分を含む溶液は、「透過液」と呼ばれる。ダイアフィルトレーション中、懸濁液は、好ましくは供給容器から膜へ、膜の後ろから供給容器へ連続的にポンプで送られる。ダイアフィルトレーションは、連続プロセスとして行うことができ、更なる溶媒が、保持液に連続的に添加され、透過液が、連続的に除去される。これにより、保持液中の沈殿した化合物が洗浄される。好ましくは、ダイアフィルトレーション工程ｉ．ｃ）は、３～６、好ましくは４～５、より好ましくは４．５の洗浄係数を有する水での洗浄を含み、この場合、「洗浄係数」という用語は、「ダイアフィルトレーション係数」としても知られ、工程ｉ．ｃ）で使用した懸濁液に対して、ダイアフィルトレーション溶媒とも呼ばれる、水の量を指す。これに関連して、国際公開第２０２００１６３６６号パンフレットは、適切なプロセスを開示している。

【００３１】

本明細書で使用される場合、以下に概説するプロセスの工程ｉ．ｃ）に関連して「ｐＨが１未満から最大３まで上昇する」という表現は、更なる溶媒による、この場合は好ましくは水によるＨＣｌ又は他の酸の除去のためダイアフィルトレーション工程中にｐＨが上昇する可能性があることを意味する。更なる溶媒の量は、それに応じて選択される。例えば、４．５の洗浄係数は、２～３、好ましくは２．３～２．８の範囲のｐＨをもたらす。

酸性のｐＨ値により、沈殿したＤＩＯＰＡＴの溶解、及びこれによる、単離されたＤＩＯＰＡＴの量の減少を回避することができる。当然ながら、ｐＨは、必ずしも上記の値まで上昇するとは限らないことが理解されるべきである。使用するダイアフィルトレーション溶媒の量が少ない場合、ｐＨの増加もそれほど大きくない可能性がある。更に、更なる溶媒が時間の経過とともに連続プロセスで加えられるため、ダイアフィルトレーション溶媒の量が増加しても、ｐＨ値はゆっくりとしか上がらない。

【００３２】

本明細書で使用される場合、本発明のプロセスの工程ｉ．ｃ）に関連して、「温度が８０℃～９５℃の範囲に留まる」という表現は、ダイアフィルトレーション工程に供される混合物の温度が、特に、保持液の温度が、例えば、加熱装置を使用することによって、又は予熱した洗浄水を加えることによって、８０℃～９５℃の温度に維持されることを意味する。２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンを溶液中に保ち、この副生成物をダイアフィルトレーション工程によって更に除去できるようにするには、温度をこの高い範囲に留めることが重要である。プロセスの工程ｉ．ｃ）が実行されるとき、温度は、８０℃～９５℃の範囲内で変動し得ることが理解されるべきである。好ましくは、工程ｉ．ｃ）のダイアフィルトレーションの開始時の温度は、８５℃～９５℃の範囲であり、次いで、温度は、例えば、８０℃～９０℃の範囲の温度でもたらされる更なる溶媒による希釈により、時間の経過とともに８０℃～９０℃の範囲に低下する。従って、ダイアフィルトレーション工程が更なる溶媒の連続添加の下で行われた場合、温度は、８０℃～９０℃の範囲であり得る。

【００３３】

本明細書で使用される場合、「濃縮係数」という用語は、沈殿した化合物と、溶解した成分とを含む懸濁液の開始体積と、溶媒（透過液）の溶解した成分及び部分をダイアフィルトレーションプロセス中に除去した後の、沈殿した化合物を含む懸濁液（保持液）の最終体積との比を指す。保持液に連続的に添加される更なる溶媒の同じ量が、透過液を除去することによりシステムから連続的に除去されるため、保持液に連続的に添加され得る更なる溶媒の濃縮係数は、濃縮係数に影響を及ぼさないことが理解されるべきである。

【００３４】

本明細書で使用される場合、「ナノ濾過」は、２ｎｍ以下の孔径を有するナノ濾過膜を用いて行われる。このようなナノ濾過膜は、当技術分野では、標準的なＮａＣｌ保持率が７０％であるとも呼ばれている。本発明によるアルカリ性混合物Ｍを用いてナノ濾過が行われるため、ナノ濾過膜は、好ましくは、高分子系ナノ濾過膜、特に、例えば、Ｎｉｔｔｏ　Ｄｅｎｋｏから入手可能なポリエーテルスルホン膜フィルターであり、これは、高温でさえも強アルカリ溶液中で安定である。

【００３５】

ナノ濾過工程ｉｉ．ａ）では、ＤＩＯＰＡＴは、膜から保持されるため、より高い分子サイズと高いアニオン電荷を考慮して、ナノ濾過の保持液において得られる。濾過工程ｉｉ．ｃ）では、ＤＩＯＰＡＴは、膜から保持されるため、その沈殿状態を考慮して、濾過の保持液において得られる。本明細書で使用される場合、「保持液」という用語は、膜を通過しない成分を含む溶液又は懸濁液を指し、一方、「透過液」という用語は、膜を通過し、膜が透過可能である、即ち、膜を通過する成分を含む溶液を指す。これに関連して、国際公開第２０２００８９３２３号パンフレットは、適切なプロセスを開示している。

【００３６】

本明細書で使用される場合、「懸濁液」という用語は、溶媒と、沈殿物とを含む不均一な混合物を意味する。ダイアフィルトレーションプロセスでは、沈殿物の粒子が、膜の孔径より大きくなければならない。

【００３７】

本明細書で使用される場合、「溶解物」又は「溶液」という用語は、溶媒と、溶解した成分、例えば、塩のイオンとを含む均一な混合物を意味する。ダイアフィルトレーションプロセスでは、溶解した成分が、膜を通過できるほど十分に小さくなければならない。

【００３８】
本発明のプロセスの工程ｂ）では、撹拌接触乾燥機によって水性懸濁液Ｓ１から溶媒を蒸発させる。この文脈における「溶媒」という用語は、水性懸濁液Ｓ１中に存在するあらゆるタイプの溶媒、特に水も包含する。
【００３９】
本明細書で使用される場合、「精密濾過」及び「限外濾過」という用語は両方とも、沈殿した化合物を含む懸濁液が、そのサイズを考慮して、膜を透過できる溶解成分から分離されるプロセスを指す。典型的には、精密濾過及び／又は限外濾過に使用される膜の孔径は、約１０ｎｍ～５０μｍ、好ましくは２０～３０００ｎｍ、特に３０～２０００ｎｍの範囲である。更に好ましい孔径は、１００ｎｍ～５０μｍ、好ましくは５００ｎｍ～３５μｍ、特に１～３０μｍの範囲であり得る。更に好ましい孔径は、１０～２００ｎｍ、好ましくは２０～１５０ｎｍ、特に３０～８０ｎｍの範囲であり得る。
【００４０】
本発明のプロセスに関する好ましい実施形態を以下に説明する。
【００４１】
本発明の好ましい実施形態では、工程ａ）～ｃ）は、異なる手段、即ち異なる装置によって行われる。
【００４２】
すでに上で示したように、本発明は、ＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎから２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を単離するためのプロセスに関する。好ましくは、ＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎは、６～１４、好ましくは７～１３、より好ましくは８～１２、特に好ましくは９～１１のｐＨを有する。
【００４３】
前述のように、ＤＩＯＰＡＴは、ＤＩＣＡＴとレゾルシノールとのフリーデルクラフツ反応、及び予め入れられた水酸化ナトリウム溶液でのその後のクエンチを介して形成され得る。上で概説したその後の酸性化は、一般に、水性のＡｌ塩含有相をもたらすが、ＤＩＯＰＡＴは、固体として沈殿し、これを濾過し所望のｐＨに中和することができる。従って、前述の経路を介して水性混合物Ｎをもたらすことが１つの選択肢であり得る。
【００４４】
或いは、ＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎは、以下に更に説明される、前述の濾過、例えば、工程ｉ）／ｉｉ）を介してもたらされ得る。これに関連して限外濾過及びナノ濾過が指定されることができる。
【００４５】
これに関連して、ＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎは、
（ｉ）２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンと、
（ｉｉ）２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンと、
（ｉｉｉ）アルミニウム塩と、を含む水性アルカリ性混合物Ｍから、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を単離するためのプロセスを含む、前述の濾過工程ｉ）を介してもたらされ得、
この場合、このプロセスは、
ｉ．ａ）混合物ＭをｐＨ＜１に酸性化することにより、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを沈殿させる工程と、
ｉ．ｂ）酸性化混合物Ｍを８０℃～９５℃の範囲の温度に加熱する工程と、
ｉ．ｃ）水によるダイアフィルトレーションによってセラミック膜を用いて、溶解した２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン及び溶解したアルミニウム塩から沈殿した２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－

トリアジンを分離する工程と、を含み、これにより、ｐＨは１未満から最大３まで上昇し、温度は８０℃～９５℃の範囲に留まり、
この場合、国際公開第２０２００１６３６６号パンフレットに開示されているように、分離工程ｉ．ｃ）は、沈殿した２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを保持液中の水性懸濁液の形態でもたらし、溶解した２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン及び溶解したアルミニウム塩を透過液中の水溶液の形態でもたらし、このプロセスは、好ましくは、工程ｉ．ｃ）で得られた保持液の水性懸濁液を中和して、５～１１、好ましくは６～１０、より好ましくは６～８、特に約７のｐＨを得る中和工程ｉ．ｄ）を含む。保持液の水性懸濁液は、６～１４、好ましくは７～１３、より好ましくは８～１２、特に９～１１のｐＨに調整することもできる。

【００４６】

更に、ＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎは、１０以上のｐＨを有し、
（ｉ）２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンと、
（ｉｉ）２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンと、
（ｉｉｉ）アルミニウム塩と、を含む水性アルカリ性混合物Ｍから、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を単離するためのプロセスを含む、前述のナノ濾過工程ｉｉ）を介してもたらされ得、
この場合、このプロセスは、
ｉｉ．ａ）アルカリ性混合物Ｍのナノ濾過により、アルミニウム塩及び２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンから２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを分離する工程であって、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンは、保持液としてアルカリ性水溶液Ｓの形態で得られる工程と、
ｉｉ．ｂ）水溶液ＳのｐＨを９．５以下の値に調整することによって２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを沈殿させる工程と、
ｉｉ．ｃ）濾過によって、沈殿した２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを水溶液Ｓから分離する工程であって、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンは、保持液として水性懸濁液ＳＰの形態で得られる工程と、を含み、
この場合、ナノ濾過工程ｉｉ．ａ）は、国際公開第２０２００８９３２３号パンフレットに開示されているように、１０～４０バールの圧力及び２０～６０℃の範囲の温度で行われる。好ましくは、前記プロセスは、６～１４、好ましくは７～１３、より好ましくは８～１２、特に９～１１のｐＨを有するＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物Ｎをもたらす。

【００４７】

好ましくは、工程ａ）からの水性混合物Ｎは、水性混合物Ｎの総重量に基づいて、０～１０重量％未満、好ましくは１～８重量％、特に１～６重量％の固形分を有する。工程ａ）からの前記水性混合物Ｎは、前述の濾過工程、好ましくは前述の限外濾過又はナノ濾過工程によってもたらされることが特に好ましい。特定の実施形態では、工程ａ）からの前記水性混合物Ｎは、上記の前述の濾過工程ｉ）によってもたらされる。別の特定の実施形態では、工程ａ）からの前記水性混合物Ｎは、上記の前述のナノ濾過工程ｉｉ）によってもたらされる。

【００４８】

好ましい実施形態では、水性懸濁液Ｓ１は、水性懸濁液Ｓ１の総重量に基づいて、４～２８重量％、好ましくは５～２６重量％、より好ましくは６～２５重量％、特に６超～２０重量％、又は６超～１７重量％の固形分を有する。これに関連して、水性懸濁液Ｓ１の

固形分は、固形分の総重量に基づいて、好ましくは９０～９９．９重量％、より好ましくは９５～９９．７重量％、特に９７～９９．５重量％のＤＩＯＰＡＴを含む。

【００４９】

好ましくは、水性混合物Ｎの固形分（重量％）と水性懸濁液Ｓ１の固形分（重量％）を比較すると、工程ａ）における濃度は、固形分を１．２～５倍、より好ましくは１．５～４．５倍、更により好ましくは１．８～４．０倍、特に２．０～３．５倍増加させる。

【００５０】

好ましい実施形態では、工程ａ）における濃縮は、濾過、好ましくは動的クロスフロー濾過及び／又は精密濾過によって行われる。

【００５１】

別の好ましい実施形態では、工程ａ）における濃縮は、動的クロスフロー濾過によって、好ましくは精密濾過によって行われ、この場合、水性懸濁液Ｓ１は、保持液であり、好ましくは、工程ａ）における排出流は、固体の濃度、密度、粘度、及び／又は透過液と保持液の比によって制御される。

【００５２】

好ましい実施形態では、水性混合物Ｎは、工程ａ）において、動的クロスフロー濾過によって、好ましくは精密濾過によって濃縮され、この場合、膜は、０．０１～５０μｍ、好ましくは０．０１～５．０μｍ、より好ましくは０．１～１．５μｍの孔径を有する。膜は、０．０１～４．０μｍ、好ましくは０．０５～２．０μｍ、より好ましくは０．１～０．５μｍの孔径を有することが特に好ましい。

【００５３】

好ましい実施形態では、水性混合物Ｎは、工程ａ）において、膜を含む、動的クロスフロー濾過によって、好ましくは精密濾過によって濃縮され、この場合、膜は、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリスルホン（ＰＳＵ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＵ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、再生セルロース（ＲＣ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、及びそれらの混合物から作製された高分子膜、セラミック材料、好ましくは酸化アルミニウム、及び金属篩、好ましくはステンレス鋼から作製された金属篩からなる群から選択され、膜材料は、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、又はポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、特にポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）から作製された高分子膜であることが好ましい。

【００５４】

好ましくは、膜は、４０～３００℃、より好ましくは５０～２００℃、更により好ましくは６０～１５０℃、特に８０～１２０℃の範囲の熱安定性を有する。これに関連して、高分子膜の熱安定性は、好ましくは４０～１５０℃、より好ましくは５０～１３０℃、更により好ましくは６５～１１０℃、特に８０～１００℃の範囲である。

【００５５】

好ましくは、工程ａ）における膜間圧力（ＴＭＰ、保持液の圧力と透過液の圧力との差として決定される）は、０．２～５バールの範囲、より好ましくは０．３～３バールの範囲、更により好ましくは０．４～２バールの範囲、特に０．５バール～１バールの範囲である。

【００５６】

平均表面速度は、好ましくは１～２０ｍ／秒、より好ましくは２～１６ｍ／秒、特に３～１０ｍ／秒の範囲である。

【００５７】

工程ａ）における濃縮は、好ましくは、単一の濾過段階によって、又は一連の連続的な濾過段階によって行われる。好ましい実施形態では、工程ａ）における濃縮は、１～５０段階、より好ましくは８～３０段階、更により好ましくは９～２１段階で行われる。

【００５８】

別の好ましい実施形態では、工程ａ）における濃縮は、撹拌接触乾燥機、好ましくは薄

膜蒸発器によって行われる。当技術分野で知られている任意の薄膜蒸発器を使用することができる。好ましくは、工程ｂ）における平均壁温度は、７０～２５０℃、好ましくは９０～１８０℃、特に１００～１６０℃である。

【００５９】

工程ａ）における濃縮が撹拌接触乾燥機を介して行われる場合、得られた水性懸濁液Ｓ１は、更なる撹拌接触乾燥機に移送されて、工程ｂ）での蒸発を事前に行い、この場合、好ましくは、これらの接触乾燥機は、直列に接続されていることが理解されるべきである。更なる接触乾燥機は、同じタイプでも異なるタイプでもよい。

【００６０】

好ましい実施形態では、工程ｂ）における蒸発により、水性懸濁液Ｓ２の総重量に基づいて、１０～９０重量％、好ましくは２０～８５重量％、より好ましくは３０～８５重量％、特に４０～８０重量％の固形分を有するＤＩＯＰＡＴ含有水性懸濁液Ｓ２が得られる。特に好ましいのは、工程ｂ）における蒸発により、水性懸濁液Ｓ２の総重量に基づいて、２０～９０重量％、好ましくは４０～８５重量％、より好ましくは６０～８５重量％、特に６５～８０重量％の固形分を有するＤＩＯＰＡＴ含有水性懸濁液Ｓ２が得られる。

【００６１】

好ましくは、水性懸濁液Ｓ１の固形分（重量％）と水性懸濁液Ｓ２の固形分（重量％）を比較すると、工程ｂ）での蒸発により、固形分は、１．５～２０．０倍、より好ましくは２．０～１５．０倍、更により好ましくは２．５～１０．０倍、特に３．０～５．５倍増加する。

【００６２】

好ましくは、工程ｂ）における平均壁温度は、７０～２５０℃、好ましくは９０～１８０℃、特に１００～１６０℃である。

【００６３】

好ましい実施形態では、工程ｂ）の撹拌接触乾燥機は、薄膜蒸発器である。当技術分野で知られている任意の薄膜蒸発器を使用することができる。

【００６４】

好ましくは、熱伝達係数の平均は、工程ｂ）において、１００～１０００Ｗ／ｍ^2＊Ｋ、より好ましくは２００～８００Ｗ／ｍ^2＊Ｋ、特に４００～７００Ｗ／ｍ^2＊Ｋの範囲である。

【００６５】

好ましくは、工程ｂ）は、大気条件下で実施される。

【００６６】

工程ｂ）において薄膜蒸発器が使用される場合、回転は、好ましくは２００～１０００ｒｐｍ、より好ましくは３００～９００ｒｐｍ、更により好ましくは４００～８００ｒｐｍ、特に５００ｒｐｍ～７００ｒｐｍの範囲である。

【００６７】

好ましくは、工程ｂ）におけるＤＩＯＰＡＴ含有懸濁液Ｓ２中のＤＩＯＰＡＴは、０．５～２０ｍｍ、より好ましくは０．８～１５ｍｍ、特に１～１０ｍｍの粒径を有する。

【００６８】

好ましい実施形態では、工程ｃ）のＤＩＯＰＡＴは、撹拌接触乾燥機、より好ましくは低速回転直線乾燥機（ｓｌｏｗ　ｒｏｔａｔｉｎｇ　ｌｉｎｅａｒ　ｄｒｙｅｒ）によって乾燥される。

【００６９】

好ましくは、工程ｃ）のＤＩＯＰＡＴは、ディスク乾燥機によって乾燥され、より好ましくはジャケットは加熱されるがディスクは加熱されない。

【００７０】

好ましくは、工程ｃ）の温度は、１２０～２００℃、より好ましくは１３０～１８０℃、特に１４０～１７０℃である。

【００７１】

好ましくは、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンは、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンの総重量に基づいて、９３重量％超、より好ましくは９５重量％超、特に９７重量％超の固形分で得られる。

【００７２】

好ましい実施形態では、このプロセスは、連続プロセスである、即ち、工程ａ）から工程ｃ）までの装置が、直列に接続されている。

【００７３】

これに関連して、排気ガスラインは、潜在的な粉塵の持ち込みを避けるためにフィルターを含むことが好ましい。

【００７４】

好ましい実施形態では、工程ｂ）及びｃ）の全熱伝達は、３００～１６００ｋＷ、好ましくは４００～１３００ｋＷ、特に４５０～８００ｋＷの範囲である。

【００７５】

好ましくは、本発明のプロセスは、好ましくはＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７／ＥＮ　ＩＳＯ６０、特にＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７、更に特にＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７：１９８４によって決定される、０．４ｇ／ｍＬ超、より好ましくは０．５ｇ／ｍＬ超、更により好ましくは０．６ｇ／ｍＬ超、特に０．７ｇ／ｍＬ超の嵩密度を有するＤＩＯＰＡＴをもたらす。本発明のプロセスは、０．４～１．２ｇ／ｍＬ、より好ましくは０．６～１．１ｇ／ｍＬ、更により好ましくは０．７超～１．０ｇ／ｍＬ、特に０．８超～０．９ｇ／ｍＬの嵩密度を有するＤＩＯＰＡＴをもたらす。

【００７６】

第２の態様では、本発明は、ＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７、特にＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７：１９８４によって決定される０．４０～１．２０ｇ／ｍＬの嵩密度を有する２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）に関する。好ましくは、ＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７、特にＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７：１９８４によって決定される２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンの嵩密度は、０．５０～１．１０、より好ましくは０．６～１．０５ｇ／ｍＬ、更により好ましくは０．７超～１．０ｇ／ｍＬ、特に０．８超～０．９ｇ／ｍＬである。本発明の第２の態様の２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）は、本発明によるプロセスによって得られる。

【実施例】

【００７７】

実施例１：９１℃での精密濾過

約５．９重量％の固形分を有する、中和されたＤＩＯＰＡＴ含有水性混合物を、国際公開第２０２００１６３６６号パンフレットの例ＵＦ１に従って作製した。中和した懸濁液を以下のように更に処理した。

【００７８】

【表１】

精密濾過実験は、Microdyn-Nadir によって提供された精密濾過膜 MV020 T を使用して実施された。

供給元	名称	膜材料	支持材料	孔径[μm]	最大温度[℃]	pH 値
Microdyn-Nadir	MV020 T	PVDF	ポリエステル	0.2	95	1-11

【００７９】

新鮮な供給物は、供給ドラムＢ１に供給され、供給容器Ｂ２において制御されたポンプＰ１レベルによってポンプで送られた（図１を参照）。供給容器Ｂ２を加圧された空気で

加圧して、Ｄｙｎｏｔｅｓｔフィルター Ｆ１内に一定の膜間圧力（ＴＭＰ）をもたらした。低い保持液フラックスでさえも保持液（濃縮液とも呼ばれる）を明確に排出するために、ピンチバルブＸ１、加圧された空気のバッファＢ３、及びクロック制御されたバルブＨ１、Ｈ２及びＨ３からなる蠕動排出システムが使用された。排出された濃縮液Ｂ５、生成された透過液Ｂ４及び供給材料Ｂ１のための容器を連続的に秤量した。Ｂ２の含有量は、Ｂ２内のレベルと検量線によって記録された。

【００８０】

装置は連続動作モードにて使用された。供給材料で中和されたＤｉｏｐａｔ Ｗｅｔとして、蒸発残留物１２重量％を使用した。供給材料は、水と混合し、均一化しＮａＯＨで中和することによってフィルタープレスのプレスケーキから生成された。

【００８１】

この材料をドラムＢ１内で脱イオン水を用いて３．１重量％の蒸発残留物まで希釈した。乾燥質量（ＤＭ）は、赤外線乾燥天秤（Ｍｅｔｔｌｅｒ Ｔｏｌｅｄｏ ＨＸ２０４、１１０℃、１４０秒間の質量一定）によって測定された試料中の総（可溶性及び不溶性）乾燥物質である。

【００８２】

最初に、供給容器Ｂ２を、希釈したＤｉｏｐａｔ懸濁液で満たし、撹拌し、９１℃に温度調整した。Ｂ２を１バールまで加圧した。Ｄｙｎｏｔｅｓｔフィルター Ｆ１のローターは、３５ＨｚのＶＦＤドライブの出力周波数で開始された。平均表面速度は、５．７ｍ／秒であった。

【００８３】

生成された透過液がドラムＢ４内に収集されるとすぐに、蠕動排出システムのスイッチがオンになり、濃縮液がドラムＢ５に送られた。制御ループを使用して、所定の待機時間の後にピンチバルブが定期的に作動した。待機時間を変動させることにより、一定の濃縮液質量流量を確立することができた。一定の濃縮係数を得るために、待機時間は、透過液と保持液の比、透過液の質量流量と濃縮液の質量流量の（Ｐ／Ｒ）によって制御された。Ｐ／Ｒ比は、１０に設定された。装置を２時間作動させた。保持液の質量流量は、０．２７ｋｇ／時であった。透過液の質量流量は、２．５８ｋｇ／時であった。保持液及び透過液の試料を採取し、上記のように蒸発残留物について分析した。保持液中の固形分ＳＣ（主にＤＩＯＰＡＴ）は、保持液中の乾燥質量から透過液中の乾燥質量を差し引いた差として計算された。透過液の蒸発残留物は、０．５重量％であった。保持液の蒸発残留物は、２５．０重量％であった。従って、保持液（主にＤＩＯＰＡＴ）の固形分は、２４．５重量％であった。

【００８４】

実施例２：４６℃での精密濾過

装置を実施例１に記載したように作動させた。供給材料をドラムＢ１内にて脱イオン水で１．１重量％の蒸発残留物まで希釈した。

【００８５】

容器Ｂ２内の温度は４６℃であった。Ｐ／Ｒ比は１４に設定された。装置を１時間作動させた。保持液の質量流量は、０．３１ｋｇ／時であった。透過液の質量流量は、４．３１ｋｇ／時であった。透過液の蒸発残留物は、０．２重量％であった。保持液の蒸発残留物は、１２．１重量％であった。従って、保持液（主にＤＩＯＰＡＴ）の固形分は、１１．９重量％であった。

【００８６】

実施例３：乾燥

１１．２重量％の固形分を有するＤＩＯＰＡＴ含有懸濁液を、表１に示される条件下で０．０２５m^2の熱交換面積を有する薄膜蒸発器にかけた。ＤＩＯＰＡＴ含有懸濁液は、欧州特許第０７７５６９８号明細書の例１ｂに従って入手可能であり、その後、アルカリ条件下で加水分解し、相分離し、続いて酸性沈殿を行う。次いで、得られたＤＩＯＰＡＴをそれぞれの量の水で懸濁することができる。

【００８７】
【表２】

表 1:実験パラメーター

実験	期間供給[分]	供給速度 wet[g/時]	温度壁[℃]	圧力 [ミリバール]	湿潤生成物 [重量%]
T4	-	-	200	大気圧	-
備考: T4 プラント問題のため実験を中止					
T5	18	500	200	大気圧	2.5
備考: 供給容器が空になったため実験を中止					
T6	42	772	200	大気圧	2.3
T7	20	1009	200	大気圧	6.9
T8	22	912	200	大気圧	12.1
備考: T8 乾燥機の回転数は他の全ての実験と比較して増加した					
T9	22	910	180	大気圧	3.9
T10	31	631	180	大気圧	11.0
T11	30	676	180	大気圧	13.1
T12	20	457	180	大気圧	3.7
T13	20	872	180	大気圧	6.5
T14	16	1080	180	大気圧	3.8
T15	32	722	155	大気圧	8.6
T16	37	456	155	大気圧	0.9
T17	30	320	155	大気圧	0.7
T18	20	949	155	大気圧	4.0
T19	20	707	155	150	0.8
T20	21	992	155	150	0.3
T21	20	1640	155	150	17.0

【００８８】
上記の表１からわかるように、より高い供給速度を目指す場合、３重量％未満の残留水分含有量を達成することは可能性が低い。
【００８９】
国際公開第２０２０１６３６６号パンフレットの例ＵＦ１に従って濾過した、固形分１２．０重量％のＤＩＯＰＡＴ含有懸濁液を、表２に示される条件下で０．０２５m^2の熱交換面積を有する薄膜蒸発器にかけた。限外濾過後の懸濁液は、３．８～５．０重量％の固形分を有したことが理解されるべきである。比較検討を改善するために、実験を開始する前に、懸濁液を全く同じ薄膜装置内で１２重量％まで濃縮した。
【００９０】
【表３】

表 2:実験パラメーター

実験	期間供給[分]	供給速度 wet[g/時]	温度壁[℃]	圧力 [ミリバール]	湿潤生成物 [重量%]
T22	生成物供給の問題。限外濾過 Diopat は、同様の水分でより粘度が高くなる				
T23					
供給システムの変更: より太いパイプ、撹拌供給容器。					
T24	20	433	155	大気圧	13.6
T25	18	660	155	大気圧	21.1
備考:生成物容器で凝集が観察され、残留水分が出口の水分と比較して上昇している可能性がある。					
T26	15	1013	155	大気圧	25
T27	47	984	155	大気圧	16.6

【００９１】
上記の表２からわかるように、より高い供給速度を目指す場合、Ａｌ塩含有量が低減さ

れたＤＩＯＰＡＴ含有懸濁液について３重量％未満の残留水分含有量を得る可能性は更に低い。

【００９２】

第２の乾燥機を直列に接続した。

【００９３】

欧州特許第０７７５６９８号明細書の例１ｂに従って入手可能な、固形分１１．２重量％のＤＩＯＰＡＴ含有懸濁液（実施例１ｂで得られた生成物をそれぞれの量の水で懸濁した）を、表３に示される条件下で０．０２５ｍ^{2}の熱交換面積を有する薄膜蒸発器にかけた。

【００９４】

【表４】

表 3:実験パラメーター

実験	供給速度 [kg/時]	加熱温度[℃]	回転[rpm]	湿度生成物 [重量%]
P29	65	155	500	36.7
P30	68	155	700	32.4 – 38
P31	71	155	700	33.4 – 34.5

【００９５】

次の例では、直線乾燥機が追加された。表４に示されるパラメータで、合計１７時間の組み合わされた動作が確立された。残留水分は、組み合わされた動作に渡り０．１～０．６重量％であった。

【００９６】

【表５】

表 4:実験パラメーター

実験	供給速度 [kg/時]	加熱温度[℃]	回転 1 回目 [rpm]	回転 2 回目 [rpm]
P32	69	155	700	30
P33	68	155	700	30

【００９７】

薄膜蒸発器の後、１～８ｍｍのサイズを有するＤＩＯＰＡＴ粒子が得られた。直線乾燥機の後のＤＩＯＰＡＴの粒径は約１ｍｍであった。

【００９８】

嵩密度は、ＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７に従って決定された。

【００９９】

薄膜乾燥及び直線乾燥によるＤＩＯＰＡＴの嵩密度は、市販の（噴霧乾燥）試料（約０．３８ｇ／ｃｍ３）と比較して大幅に高くなった。薄膜乾燥機の後、湿潤したＤＩＯＰＡＴの嵩密度は、約０．７ｇ／ｃｍ３であり、直線乾燥機からの乾燥した粉末の嵩密度は、０．８ｇ／ｍ３超に達する。新しい乾燥経路では広い粒径分布と比較的大きな粒子により、噴霧乾燥と比較して粒子の配置がはるかに良くなり、嵩密度が２倍超になる。噴霧乾燥したＤＩＯＰＡＴ粉末は、十分に小さいため（約１２０μｍでｄ９０）、粒子内の凝集力が作用し、典型的には、原末（ｂｕｌｋ　ｐｏｗｄｅｒ）の完全な配置が妨げられる。詳細は、表５から得られることができる。

【０１００】

【表６】

表 5:DIOPAT 測定された嵩密度

試料番号	由来	重量[g]	体積[mL]	密度[g/cm^3]	密度平均(3) [g/cm^3]
	市販試料	37.82	100.15	0.3776	0.3776
		37.70	100.15	0.3764	
		37.94	100.15	0.3788	
P31-T1	薄膜乾燥機を出たもの	69.09	100.15	0.6899	0.6878
		68.67	100.15	0.6857	
		68.88	100.15	0.6878	
P32-T1	薄膜乾燥機を出たもの	72.86	100.15	0.7275	0.7351
		74.23	100.15	0.7412	
		73.76	100.15	0.7265	
P32-T2	薄膜乾燥機を出たもの	84.79	100.15	0.8466	0.8531
		85.81	100.15	0.8568	
		85.71	100.15	0.8558	
P33-T2	薄膜乾燥機を出たもの	83.06	100.15	0.8294	0.8291
		82.17	100.15	0.8205	
		83.87	100.15	0.8374	

【０１０１】

実施例４：質量とエネルギーのバランス

パイロットスケールの薄膜乾燥機の有効熱交換面積は、１．５ｍ^{2}であった。１５５℃の壁温度で、固体濃度約１２重量％のＤｉｏｐａｔ供給物を７０ｋｇ／時で処理することができた（実施例３と比較）。薄膜乾燥機は、熱交換面積に応じてスケールアップされる。従って、適合した熱交換領域を使用して、エネルギーを節約したＤｉｏｐａｔ分離をもたらすために、必要に応じて上で概説したプロセスをスケールアップできる。

【図面】

【図１】

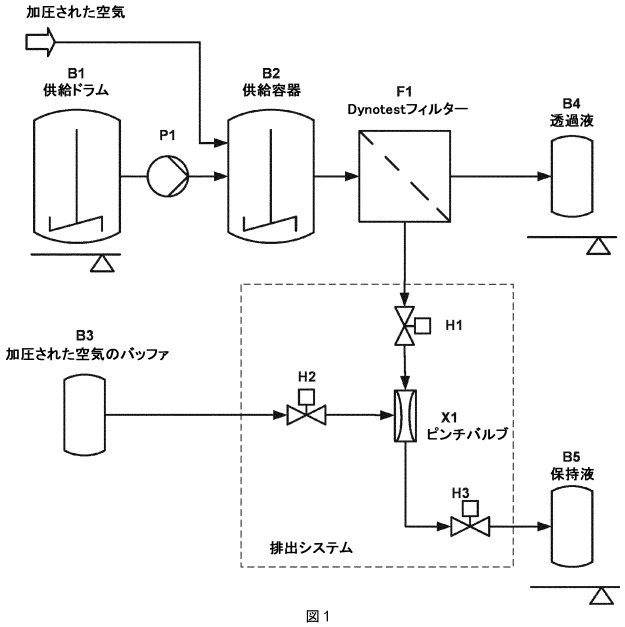


図１

【手続補正書】
【提出日】令和5年11月6日(2023.11.6)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）を、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性混合物Ｎから単離するためのプロセスであって、
ａ）前記水性混合物Ｎを濃縮して、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ１の総重量に基づいて、固形分３～３０重量％を有する前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ１を得る工程と、
ｂ）撹拌接触乾燥機によって前記水性懸濁液Ｓ１から溶媒を蒸発させる工程と、
ｃ）前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンを乾燥させて、前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンの総重量に基づいて９０重量％超の固形分を得る工程と、
を含み、ここで前記溶媒は、水を含む、前記水性懸濁液Ｓ１中に存在するあらゆるタイプの溶媒を包含する、プロセス。
【請求項２】
前記水性懸濁液Ｓ１は、前記水性懸濁液Ｓ１の総重量に基づいて、４～２８重量％、好ましくは５～２６重量％、より好ましくは６～２５重量％、特に６超～２０重量％、又は６超～１７重量％の固形分を有する、請求項１に記載のプロセス。
【請求項３】
前記水性混合物Ｎは、６～１４、好ましくは７～１３、より好ましくは８～１２、特に９～１１のｐＨを有する、請求項１又は２に記載のプロセス。
【請求項４】
工程ａ）における濃縮は、濾過によって行われる、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項５】
工程ａ）における濃縮は、動的クロスフロー濾過によって行われ、前記水性懸濁液Ｓ１は、保持液であり、好ましくは、工程ａ）における排出流は、固体の濃度、密度、粘度、及び／又は透過液と保持液の比によって制御される、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項６】
前記水性混合物Ｎは、工程ａ）において、膜を含む動的クロスフロー濾過によって濃縮され、前記膜は、０．０１～５０μｍ、好ましくは０．０１～５．０μｍ、より好ましくは０．１～１．５μｍの孔径を有し、且つ／又は
前記膜材料は、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリスルホン（ＰＳＵ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＵ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、再生セルロース（ＲＣ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、及びそれらの混合物から作製された高分子膜、セラミック材料、好ましくは酸化アルミニウム、及び金属篩、好ましくはステンレス鋼から作製された金属篩からなる群から選択され、好ましくは、前記膜材料は、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤ

Ｆ）から作製された高分子膜である、請求項１～５のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項７】
工程ａ）における濃縮は、撹拌接触乾燥機、好ましくは薄膜蒸発器によって行われる、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項８】
工程ｂ）における前記撹拌接触乾燥機は、薄膜蒸発器である、請求項１～７のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項９】
工程ｂ）における蒸発により、２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ２の総重量に基づいて、１０～９０重量％、好ましくは２０～８５重量％、より好ましくは３０～８５重量％、特に４０～８０重量％の固形分を有する前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン含有水性懸濁液Ｓ２が得られる、請求項１～８のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１０】
工程ｂ）における平均壁温度は、７０～２５０℃、好ましくは９０～１８０℃、特に１００～１６０℃である、請求項１～９のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１１】
工程ｃ）の前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンは、撹拌接触乾燥機、より好ましくは低速回転直線乾燥機によって乾燥される、請求項１～１０のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１２】
工程ｃ）の前記２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジンは、ディスク乾燥機によって乾燥され、好ましくはジャケットは加熱されるがディスクは加熱されない、請求項１～１１のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１３】
工程ｃ）の前記温度は、１２０～２００℃、好ましくは１３０～１８０℃、特に１４０～１７０℃である、請求項１～１２のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１４】
前記プロセスは、連続プロセスである、請求項１～１３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１５】
工程ａ）からの前記水性混合物Ｎは、前記水性混合物Ｎの総重量に基づいて、０～１０重量％未満、好ましくは１～８重量％、特に１～６重量％の固形分を有し、及び／又は、前記濾過工程、好ましくは前記限外濾過工程又はナノ濾過工程によってもたらされる、請求項１～１４のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１６】
ＤＩＮ　ＩＳＯ　６９７：１９８４によって決定される０．４０～１．２０ｇ／ｍＬの嵩密度を有する、請求項１～１５のいずれか一項に記載のプロセスによって得られる２，４－ビス－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（ＤＩＯＰＡＴ）。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/087021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D251/24
ADD.

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)
C07D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/016366 A1 (BASF SE [DE]) 23 January 2020 (2020-01-23)	16
A	Examples; claim 1	1-15

X	WO 2016/184764 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 24 November 2016 (2016-11-24)	16
A	Example, step 2; claim 1	1-15

X	WO 2020/089323 A1 (BASF SE [DE]) 7 May 2020 (2020-05-07)	16
A	Example; claim 1	1-15

X	EP 0 775 698 A1 (CIBA GEIGY [CH]) 28 May 1997 (1997-05-28)	16
A	example 1b	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
6 March 2023	14/03/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Baston, Eckhard

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/087021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2020016366 A1	23-01-2020	BR 112020026118 A2	16-03-2021
		CN 112437769 A	02-03-2021
		EP 3823959 A1	26-05-2021
		JP 2021530539 A	11-11-2021
		KR 20210033983 A	29-03-2021
		US 2021292286 A1	23-09-2021
		WO 2020016366 A1	23-01-2020
WO 2016184764 A1	24-11-2016	CN 107635977 A	26-01-2018
		MX 368882 B	21-10-2019
		US 2018170886 A1	21-06-2018
		WO 2016184764 A1	24-11-2016
WO 2020089323 A1	07-05-2020	BR 112021005270 A2	15-06-2021
		CN 112955245 A	11-06-2021
		EP 3873650 A1	08-09-2021
		JP 2022506090 A	17-01-2022
		KR 20210082175 A	02-07-2021
		US 2022016576 A1	20-01-2022
		WO 2020089323 A1	07-05-2020
EP 0775698 A1	28-05-1997	AT 250589 T	15-10-2003
		AU 717998 B2	06-04-2000
		BR 9605663 A	18-08-1998
		DE 19543730 A1	28-05-1997
		EP 0775698 A1	28-05-1997
		EP 1380583 A2	14-01-2004
		ES 2206552 T3	16-05-2004
		IL 119666 A	26-07-2000
		JP 4104185 B2	18-06-2008
		JP H09188666 A	22-07-1997
		KR 970027060 A	24-06-1997
		MX 205723 B	18-12-2001
		NZ 299786 A	24-09-1998
		SG 45516 A1	16-01-1998
		US 5955060 A	21-09-1999
		ZA 969807 B	23-05-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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

ハイム，ホルツヴェーク ３／１
(72)発明者 ハウス，ヨハンネス フェリクス
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルートヴィヒスハーフェン アム ライン，カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者 テレー，イェルク
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルートヴィヒスハーフェン アム ライン，カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者 マリッツ，ヤセク
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルートヴィヒスハーフェン アム ライン，カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者 クローネマイヤー，ヘルムト
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルートヴィヒスハーフェン アム ライン，カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者 クルック，マティアス
スイス国 ４１３３ （ムッテンツ） シュヴァイツァーハレ，ラインフェルダーシュトラーセ
(72)発明者 シュピットラー，マルクス
ドイツ連邦共和国 ７９６３９ グレンツァッハ－ヴィレン，ケッホリンシュトラーセ １