

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4908218号
(P4908218)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 29/90 (2006.01)

C O 7 C 31/20 (2006.01)

C 1 2 P 7/18 (2006.01)

C O 7 C 29/90

C O 7 C 31/20 Z

C 1 2 P 7/18

請求項の数 19 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-532803 (P2006-532803)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年5月5日 (2004.5.5)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2007-500215 (P2007-500215A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成19年1月11日 (2007.1.11)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/014044		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02004/101482		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成16年11月25日 (2004.11.25)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成19年4月26日 (2007.4.26)		7
(31) 優先権主張番号	60/468, 212	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成15年5月6日 (2003.5.6)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生化学的に誘導された 1, 3-プロパンジオールの水素化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機物質と生化学的変換ルートにより製造された 1, 3-プロパンジオールとを含む混合物を水素化触媒の存在下で水素と接触させる工程を含む方法であって、前記 1, 3-プロパンジオールの色が、水素化後に、1 重量%硫酸で 170℃で 10 分間処理された時に 15 A P H A 未満の色値を有することを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

前記接触が 25～250℃の温度、周囲～1000 p s i g (7000 k P a) の圧力で行われ、かつ、L S H V が 0.01 h⁻¹ より大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 1, 3-プロパンジオールと接触させられる水素の量が 1, 3-プロパンジオールのグラム当たり 0.05～100 標準 c m³ である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

(i) 色を有する生化学的変換ルートにより製造された 1, 3-プロパンジオールと (i i) 水素化触媒とを含む組成物であって、前記生化学的変換ルートにより製造された 1, 3-プロパンジオールが、1 重量%硫酸で 170℃で 10 分間処理された時に、10 未満の A P H A 色を有する組成物。

【請求項 5】

前記触媒が鉄、モリブデン、クロム、パラジウム、亜鉛もしくは他の改質元素で場合により改質されている R A N E Y ニッケルもしくは R A N E Y コバルト触媒、またはこれら

の元素の分散体として製造された触媒、またはパラジウム／炭素、パラジウム／炭酸カルシウム、パラジウム／硫酸バリウム、パラジウム／アルミナ、パラジウム／チタニア、白金／炭素、白金／アルミナ、白金／シリカ、イリジウム／シリカ、イリジウム／炭素、イリジウム／アルミナ、ロジウム／炭素、ロジウム／シリカ、ロジウム／アルミナ、ニッケル／炭素、ニッケル／アルミナ、ニッケル／シリカ、レニウム／炭素、レニウム／シリカ、レニウム／アルミナ、ルテニウム／炭素、ルテニウム／アルミナ、ルテニウム／シリカ、混合酸化銅、酸化亜鉛、および酸化クロムよりなる群からの担持触媒の少なくとも1つである、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールの2重量%～20重量%の触媒を含有する、請求項4に記載の組成物。

【請求項7】

a. 不純物を含有する生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールを提供する工程と、

b. 前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールを水素化触媒の存在下で水素と接触させることによる前記不純物の水素化によって前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールを精製して、精製された生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールを形成する工程であって、ここで、前記1, 3-プロパンジオールの色が、水素化後に、1重量%硫酸で170℃で10分間処理された時に15APHA未満の色値を有することを特徴とする前記工程と、

c. 前記精製された生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールからポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリエステル、ポリウレタンまたはポリエーテルエステルを製造する工程とを含む方法。

【請求項8】

工程(c)がポリトリメチレンエーテルグリコールの製造であり、かつ、前記精製された生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールの重縮合が重縮合触媒の存在下で実施される、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

水素と接触した前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールが、水素と接触する前の色より低い色を有する、請求項1または7に記載の方法。

【請求項10】

ポリトリメチレンエーテルグリコールの貯蔵の際に酸化防止剤を添加する工程をさらに含む、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

前記水素化触媒が周期表のV I I I族の少なくとも1つの元素または金属酸化物を含む、請求項1または7に記載の方法。

【請求項12】

前記水素化触媒が炭素、アルミナ、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、チタニア-アルミナ、粘土、アルミノシリケート、カルシウム、バリウムの水不溶性塩、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、ならびにそれらの配合物および組合せの少なくとも1つより構成される担体に担持されている、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記水素化触媒が鉄、モリブデン、クロム、パラジウム、亜鉛もしくは他の改質元素の少なくとも1つで場合により改質されているRANEYニッケルおよびRANEYコバルト触媒、またはこれらの元素の分散体として製造された触媒、またはパラジウム／炭素、パラジウム／炭酸カルシウム、パラジウム／硫酸バリウム、パラジウム／アルミナ、パラジウム／チタニア、白金／炭素、白金／アルミナ、白金／シリカ、イリジウム／シリカ、イリジウム／炭素、イリジウム／アルミナ、ロジウム／炭素、ロジウム／シリカ、ロジウム／アルミナ、ニッケル／炭素、ニッケル／アルミナ、ニッケル／シリカ、レニウム／炭

10

20

30

40

50

素、レニウム／シリカ、レニウム／アルミナ、ルテニウム／炭素、ルテニウム／アルミナ、ルテニウム／シリカ、混合酸化銅、酸化亜鉛、および酸化クロムよりなる群からの担持触媒の少なくとも1つを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項14】

前記精製が25℃～250℃の温度および周囲～1000psigの圧力で行われ、前記1, 3-プロパンジオールと接触させられる水素の量が1, 3-プロパンジオールのグラム当たり0.05～100標準cm³であり、かつ、前記精製が前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールの重量の0.01%～20%の前記水素化触媒を用いて実施される、請求項7に記載の方法。

【請求項15】

前記精製が80℃～130℃の温度および200～600psigの圧力で行われ、かつ、前記1, 3-プロパンジオールと接触させられる水素の量が1, 3-プロパンジオールのグラム当たり0.5～2標準cm³である、請求項7に記載の方法。

【請求項16】

前記精製が前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールの重量の0.05%～2%の前記水素化触媒を用いて実施され、かつ、100℃～120℃の温度で行われる、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

液空間速度が10h⁻¹より大きい請求項15に記載の方法。

【請求項18】

前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールのUV吸収が前記精製によって少なくとも50%だけ減らされ、かつ、前記精製された生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールの270nmでのUV吸収が0.02未満である、請求項7に記載の方法。

【請求項19】

前記不純物が1, 3-プロパンジオールの生化学的製造から生じた色前駆体不純物を含み、前記水素化触媒が周期表のV I I I族の少なくとも1つの元素または金属酸化物を含み、前記精製が前記生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールの重量の0.05%～2%の前記水素化触媒を用いて実施され、前記工程(c)がポリトリメチレンエーテルグリコールの製造であり、かつ、ポリトリメチレンエーテルグリコールの前記製造が前記精製された生化学的変換ルートにより製造された1, 3-プロパンジオールを重縮合酸触媒と接触させることによって実施される、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本件出願は、参照により本明細書に援用される、2003年5月6日出願の米国仮特許出願第60/468, 212号の利益を主張するものである。

本発明は、生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオールからの水素化による色および色前駆体の除去に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 3-プロパンジオール（また、本明細書では以下「PDO」とも称される）は、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、および環式化合物をはじめとする様々なポリマーの製造で有用なモノマーである。ポリトリメチレンエーテルグリコールのホモおよびコポリエーテル（本明細書では以下「PO3G」と称される）は、かかるポリマーの例である。ポリマーは最終的には繊維、フィルムなどをはじめとする様々な用途で利用される。

【0003】

1, 3-プロパンジオールを生み出すための化学的ルートは公知である。例えば、1, 3-プロパンジオールは、

10

20

30

40

50

1. ホスフィン、水、一酸化炭素、水素および酸の存在下での触媒上の酸化エチレン（「ヒドロホルミル化ルート」）

2. アクロレインの接触溶液相水和、引き続く還元（「アクロレイン・ルート」）から製造されてもよい。

【0004】

1, 3-プロパンジオールへのこれらの合成ルートの両方とも3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド（本明細書では以下また「HPA」とも称される）の中間合成を含む。HPAは最終接触水素化工程でPDOへ還元される。その後の最終精製は、真空蒸留をはじめとする幾つかの方法を含む。本明細書では以下、化学的方法からのPDOは「化学的1, 3-プロパンジオール」または「化学的PDO」と称される。化学的PDOは再生できない資源、典型的には石油化学製品由来である。

10

【0005】

対照的に、生化学的にまたは発酵により製造される1, 3-プロパンジオールすなわちPDOは、当然のことながら、再生可能な資源由来である。トウモロコシ原料のような生物学的なおよび再生可能な資源から生み出された原料を利用する1, 3-プロパンジオールへの生化学的ルートが記載されてきた。かかるPDOは本明細書では以下「生化学的PDO」、「バイオーPDO」または「生化学的に誘導されたPDO」と言われる。例えば、グリセロールを1, 3-プロパンジオールへ変換することができる細菌菌株は、例えば、種クレブシエラ（*Klebsiella*）、シトロバクター（*Citrobacter*）、クロストリジウム（*Clostridium*）、および乳酸桿菌（*Lactobacillus*）に見いだされる。該技術は、それらのすべてが参照により本明細書に援用される、米国特許第5, 633, 362号明細書、同第5, 686, 276号明細書、およびごく最近の同第5, 821, 092号明細書をはじめとする幾つかの特許に開示されている。米国特許第5, 821, 092号明細書で、Nagajaranらは、とりわけ、組み換え生命体を用いるグリセロールからの1, 3-プロパンジオールの生物学的生産方法を開示している。該方法は、1, 2-プロパンジオールに対して特異性を有する、異種pduジオール脱水酵素遺伝子で形質変換された病原性大腸菌（*E. coli bacteria*）を組み入れている。形質変換された大腸菌は、炭素源としてのグリセロールの存在下で培養され、1, 3-プロパンジオールは培養基から単離される。グルコース（例えば、トウモロコシ糖）または他の炭水化物（グリセロールおよびジヒドロキシアセトン以外）をグリセロールへ、次に1, 3-プロパンジオールへ変換する組み換え微生物が米国特許第5, 686, 276号明細書、Laffendらに開示されている。該発明の方法は、ポリエステル、ポリエーテル、および他のポリマーの製造で有用な1, 3-プロパンジオールモノマーの迅速な、高価でない、かつ、環境的に信頼できる源を提供した。

20

30

【0006】

沈殿（例えば、カルボキシレートまたは他の材料だけでなく、1, 2-プロピレングリコールでの）が着色した臭気のある成分を所望の製品（酵素のような）から分離して精製調製品を得るために1980年代早期以来ずっと用いられてきた。高分子量成分を発酵槽液体から沈殿させ、次にこれらの成分を還元剤で漂白すること（DE3917645号明細書）は公知である。あるいはまた、分離のサイズより上の高分子量の物質は引き止められる、残留化合物を除去するためのマイクロ濾過、引き続くナノ濾過もまた役立つことが分かった（EP657529号明細書）。しかしながら、ナノ濾過膜は瞬時に詰まってしまう、かつ、非常に高価であり得る。

40

【0007】

PDO中に存在する色前駆体を除去するための様々な処理方法が先行技術で開示されているが、該方法は骨が折れ、高価であり、かつ、ポリマーのコストを増やす。例えば、Kelsey、米国特許第5, 527, 973号明細書は、低色ポリエステルのための出発原料として使用することができる精製1, 3-プロパンジオールを提供するための方法を開示している。当該方法は、大きな装置の使用と生成物から除去することが困難である大量の水での希釈の必要性とをはじめとする幾つかの不利点を有する。Sunkaraら、

50

米国特許第6, 235, 948号明細書は、好ましくはパーフッ素化イオン交換ポリマーのような不均一酸触媒と共に予熱することによる1, 3-プロパンジオールからの色形成不純物の除去のための方法を開示している。触媒は濾別され、次に1, 3-プロパンジオールは、好ましくは真空蒸留によって単離される。精製ジオールからのポリトリメチレンエーテルグリコールの製造は、30～40のAPHA値を与えたが、ポリマーの分子量は報告されなかった。

【0008】

ポリアルキレンエーテルグリコールは、一般に、相当するアルキレングリコールからの酸触媒脱水またはアルキレンオキシドの酸触媒開環によって製造される。例えば、ポリトリメチレンエーテルグリコールは、可溶性酸触媒を用いる1, 3-プロパンジオールの脱水によってまたはオキセタンの開環重合によって製造することができる。硫酸触媒を用いるグリコールからのPO3Gの製造方法は、それらのすべてが参照により本明細書に援用される、米国特許出願公開第2002/0007043A1号明細書および同第2002/0010374A1号明細書に十分に記載されている。該方法によって製造されたポリエーテルグリコールは当該技術で公知の方法によって精製される。ポリトリメチレンエーテルグリコールのための精製方法は典型的には(1)重合中に形成された酸エステルを加水分解するための加水分解工程、(2)酸触媒、未反応モノマー、低分子量線状オリゴマーおよび環式エーテルのオリゴマーを除去するための水抽出工程、(3)存在する残留酸を中和し沈殿させるための、典型的には水酸化カルシウムのスラリーでの塩基処理、ならびに(4)残留水および固形分を除去するためのポリマーの乾燥および濾過を含む。

【0009】

1, 3-プロパンジオールの酸触媒重縮合から製造されたポリトリメチレンエーテルグリコールが品質問題を有する、特に、色が業界にとって受け入れることができないことは周知である。ポリマー品質は一般に原料、PDOの品質に依存する。原料に加えて、重合工程条件およびポリマーの安定性もまたある程度変色に関与する。特にポリトリメチレンエーテルグリコールのケースでは、ポリエーテルジオールは淡色、多くの最終用途で望ましくない特性を有する傾向がある。ポリトリメチレンエーテルグリコールは酸素または空気との、特に高温での接触によって容易に変色するので、重合は窒素雰囲気下で達成され、ポリエーテルジオールは不活性ガスの存在下で貯蔵される。追加の予防措置として、低濃度の好適な酸化防止剤が添加される。約100～500マイクロg/g(マイクログラム/グラム)ポリエーテルの濃度でのブチル化ヒドロキシトルエン(BHT、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)が好ましい。

【0010】

同様に、従来法によるポリトリメチレンエーテルグリコールの色を減らすための試みがそれほど大きな成功もなく行われてきた。例えば、Morrisら、米国特許第2, 520, 733号明細書は、酸触媒の存在下でのPDOの重合からのポリトリメチレンエーテルグリコールに特有の変色傾向に言及している。ポリトリメチレングリコールの色を改善しそこなった彼らが試みた多くの方法には、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、パーコレーションのみ、および水素化のみの使用が含まれる。その結果として、彼らは、酸触媒(2.5～6重量%)の存在下でおよび約175℃～200℃の温度で1, 3-プロパンジオールから製造されたポリオールの精製方法を開発した。この精製方法には、フラー土(Fuller's earth)を通したポリマーのパーコレーション、引き続く水素化が含まれる。この広範な精製方法は、色が淡黄色である最終製品を与え、事実、この手順は、色が8ガードナー(Gardner)色、300より大きいAPHA値に相当する品質まで低下したに過ぎず、かつ、現行要件には全体的に不十分であるポリトリメチレンエーテルグリコール(該明細書の実施例XI)をもたらした。

【0011】

Masonは米国特許第3, 326, 985号明細書で、窒素下で、低分子量のポリトリメチレンエーテルグリコールを真空ストリッピングすることによる改善された色を有する1200～1400の範囲の分子量のポリトリメチレンエーテルグリコールの製造手順

を開示している。しかしながら、色レベルは定量化されておらず、上記要件に近づかなかったであろう。

【0012】

接触水素化は、触媒の存在下での化合物の水素との反応である。水素化は、クラフトパルプ工場工程の廃水流れからのある種の製品の生産で色の原因となる化合物を除去するために用いられてきた (Ghoreishiら著、「パルプ工場排水中の発色団のキャラクタリゼーションおよび低減 (Characterization and Reduction of Chromophores in Pulp Mill Effluents)」、Sci Iran.、4 (1997-3)、131-138ページ)。様々な物質が水素化触媒にとって毒であり、最も一般に遭遇するものは水銀、二価硫黄化合物、および、より少ない程度でアミンである (H. O. House、近代合成反応 (Modern Synthetic Reactions)、第2版、W. A. Benjamin: Menlo Park, CA.、1972年、1-15ページ)。

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0013】

生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオールを水素化触媒の存在下で水素と接触させる工程を含む方法が開示される。好ましくは、生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオールは、接触前に、初期色を有し、そして接触後に、初期色より低い色を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0014】

特に明記しない限り、すべての百分率、部、比などは重量による。商標は大文字で示される。

【0015】

さらに、量、濃度、または他の値もしくはパラメーターが範囲、好ましい範囲または好ましい上限値および好ましい下限値のリストのいずれかとして与えられる時、範囲が別々に開示されているかどうかにかかわらず、これは、任意の範囲上限または好ましい値と任意の範囲下限または好ましい値との任意のペアから形成される全範囲を具体的に開示するとして理解されるべきである。

【0016】

30

本発明は、生化学的に誘導されたPDOのための水素化方法に関する。第1態様に従って、方法は、生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオールを水素化触媒の存在下で水素と接触させる工程を含む。好ましくは、生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオールは、接触前に、初期色を有し、そして接触後に、初期色より低い色を有する。

【0017】

用語「除去する」または「除去」とは、色および色前駆体に適用されるように、水素化による化学変換を意味する。色の原因となる、または後の処理で色の原因となる潜在性を有する化学物質は「除去される」、すなわち、着色していない、かつ、後の処理で色の原因となる潜在性を持たない化学物質に変換される。

【0018】

40

用語「色」とは、おおよそ400~800nmの波長を用いて、そして純水と比べて、可視光の範囲で分光比色計を用いて定量化することができる可視色の存在を意味する。化学的PDO中の色前駆体はこの範囲では目に見えないが、その後反応して、重合または単離中にポリエステル、ポリエーテルグリコール、およびポリエステルジオールで色に寄与する化合物を与える。理論により縛られることを望まないが、本発明者らは、色前駆体には、オレフィン結合、アセタールおよび他のカルボニル化合物、過酸化物形成化合物などを含む微量の不純物が含まれると考える。これらの不純物の少なくとも幾つかは、UV分光分析法(下記の試験方法4)のような方法によって検出されるかもしれないUV吸収または過酸化物滴定などを有する。

【0019】

50

「粗PDO溶液」は、生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオールと不純物との水溶液であって、1, 3-プロパンジオールの重量パーセントが少なくとも5%であり、そして水の重量%が0%程度に低いものであり得る水溶液を意味する。用語「有機物質」または「有機不純物」は、炭素を含有する溶液中の異物を意味する。

【0020】

生化学的に誘導されたPDO色品質は、下記の試験方法4に記載されるようにUV/VIS分光光度計によって測定することができる。

【0021】

生化学的に誘導されたPDOは、色化合物であるか、さらなる処理時に、例えば、その次の重合または蒸留工程での熱処理中に色化合物を形成する色前駆体であるかのどちらかである不純物を含有する。これらの化合物は、生化学的に誘導されたPDOならびに生化学的に誘導されたPDOから製造されたポリマーおよびポリマー物体に色を与える。生化学的に誘導されたPDOから製造されるポリマーには、ポリエーテル、ポリエステル、およびポリエーテルエステルが含まれる。

【0022】

水素化は、これらの不純物を、無色であり、かつ、後の処理中に色を形成する潜在性をもはや持たない化合物に変換するための有効な、経済的な方法であることが分かってきた。

【0023】

水素化は、生化学的に誘導されたPDOを水素化触媒の存在下で水素と接触させることによって達成される。触媒は、周期表のVII族の少なくとも1つの元素より構成される。好ましくは、触媒は、様々な助触媒を用いてまたは用いずに、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、IrおよびPtの少なくとも1つである。混合銅、クロム、および亜鉛酸化物のような様々な混合金属酸化物もまた色除去に有効な触媒である。水素化触媒は当該技術では周知であり、Shigeo Nishimuru著、「有機合成のための不均一系接触水素化ハンドブック (Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis)」、John Wiley (2001年)に広くカバーされている。

【0024】

触媒は多孔性金属構造体であっても基材に担持されていてもよい。触媒担体は炭素、アルミナ、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、チタニアアルミナ、粘土、アルミノシリケート、カルシウム、バリウムの水に不溶性の塩、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、ならびにそれらの配合物および組合せの少なくとも1つのような当該技術で公知の任意の担体材料からのものであることができよう。触媒は、微粒から顆粒、タブレット、ペレット、押出物、または他の構造化担体までに及ぶ、様々な形状またはサイズを有してもよい。好ましい触媒の例は、RANEY触媒またはシリカーアルミナに担持された押出物の形にあってもよいニッケルである。

【0025】

金属触媒は鉄、モリブデン、クロム、パラジウム、亜鉛もしくは他の改質元素の少なくとも1つで場合により改質されているRANEYニッケルもしくはRANEYコバルト触媒、またはこれらの元素の分散体として製造された触媒、またはパラジウム/炭素、パラジウム/炭酸カルシウム、パラジウム/硫酸バリウム、パラジウム/アルミナ、パラジウム/チタニア、白金/炭素、白金/アルミナ、白金/シリカ、イリジウム/シリカ、イリジウム/炭素、イリジウム/アルミナ、ロジウム/炭素、ロジウム/シリカ、ロジウム/アルミナ、ニッケル/炭素、ニッケル/アルミナ、ニッケル/シリカ、レニウム/炭素、レニウム/シリカ、レニウム/アルミナ、ルテニウム/炭素、ルテニウム/アルミナ、ルテニウム/シリカ、混合銅および亜鉛酸化物、ならびに混合銅およびクロム酸化物よりなる群からの担持触媒の少なくとも1つを含む。好ましい触媒の例は、RANEY触媒（他の触媒活性金属でドーピングされていてもよい）またはシリカーアルミナに担持された押出物の形にあってもよいニッケルである。

【0026】

水素化は、当該技術で公知の様々な気体／液体／固体－接触反応器で実施されてもよい。これらの反応器は、懸濁または固定床触媒を用いて、バッチ、セミバッチ、およびフローモードで動作してもよい。工業的に有利な反応器は、液体および気体がアップフローまたはダウンフロー（細流床）運転モードで、並流または向流で流れる触媒の充填床を用いる。

【0027】

生化学的に誘導された粗PDO溶液のUVスペクトルの変動は、粗PDOを生み出した方法におよびまた精製工程の有効性にも依存する。水素化による色低下の程度は、粗PDO溶液の初期色レベルに依存する。粗PDO溶液中の所与の色レベルについて、所望の色低下は、水素化に好適な運転条件を選択することによって達成することができる。

10

【0028】

水素化温度は、色または色前駆体化合物の転化率に影響を及ぼす。約25°～250°Cの範囲の温度が色を減らすことができる。色低下はより高温でより速い。接触時間と温度との適切な組合せは約25°C程度に低い温度で所望の色改善を達成することができる。有効な色低下は、約25°～250°Cの範囲で達成することができるが、PDOにとって好ましい温度範囲は約80°～130°Cであり、約100°～120°Cの範囲がより好ましい。流通型反応器でのLHSV値（LHSV＝液空間速度、単位：時間の逆数、 h^{-1} ）は、用いられる温度に依存し、最大にされるべきである。好ましいLHSVは約0.01 h^{-1} より大きい。より好ましいLHSVは約1.0 h^{-1} より大きく、最も好ましいLHSVは約10 h^{-1} より大きい。

20

【0029】

水素消費量は一般に非常に低く、生化学的に誘導された粗PDO中に存在する不純物のレベルに依存する。一般に、水素消費量は、粗液体中の水素溶解度の範囲内である。温度および接触時間の適切な選択で、十分な転化率は、大気圧より僅かに上で達成することができる。このレベルより上では、圧力の追加増加は色除去の程度に最小限の影響を及ぼす。色低下は、約周囲～1000 psig（7000 kPa）の圧力で達成することができる。約200～600 psig（1480～4240 kPa）が好ましい圧力の範囲である。より好ましい範囲は300～500 psig（2170～3550 kPa）である。psigは「平方インチ当たりポンド・ゲージ」を意味する。

30

【0030】

水素対生化学的に誘導されたPDO供給速度の比は、化学量論的な必要とされるレベルの水素より上では転化率に顕著な影響を及ぼさない。有効な色低下は、粗PDOのグラム当たり0.05～100 標準 cm^3 の水素で達成することができる。好ましい範囲は粗PDOのグラム当たり0.5～2 標準 cm^3 の水素であり、より好ましい範囲は0.5～1 標準 cm^3 の水素である。

【0031】

上述のように、本発明の一態様によれば、1, 3-プロパンジオールの色は、水素化後に、化学的PDOの初期色より低い。好ましくは、色は、水素化後に、約10 APHA未満である。より好ましくは、化学的PDOの色は、水素化後に、下記の試験方法1に従って測定されて、約5 APHA未満である。

40

【0032】

UVスペクトルによって測定されるように生化学的に誘導されたPDO中の色前駆体のレベルもまた水素化後により低い。好ましくは水素化後の270 nmでのUV吸収は、下記の試験方法4に従って測定されて、約0.02未満であり、より好ましくは約0.002未満である。本発明に従った別の態様に従って、化学的1, 3-プロパンジオールのUV吸収は、水素化後に、少なくとも約50%だけ減らされる。より好ましくは、UV吸収は少なくとも約60%だけ、最も好ましくは少なくとも約70%だけ減らされる。

【0033】

別の態様に従って、生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオールの色は、水素化後

50

に、1重量%硫酸で170℃で10分間処理された時に約15APHA未満の色値を有する。

【0034】

別の態様によれば、本発明に従って製造された水素化1,3-プロパンジオールは、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールを製造するために好適な触媒と接触せられる。この目的に好適な触媒は公知である。好ましくは、そのようにして生成したポリマーは、約50未満、好ましくは30未満のAPHA色と、約250～5000、好ましくは約500～4000、より好ましくは約1000～3000の分子量とを有する。

【0035】

本発明に従ったさらなる態様によれば、組成物は(i)色を有する生化学的に誘導された1,3-プロパンジオールと(ii)水素化触媒(本明細書で既に記載されたような)とを含み、ここで生化学的に誘導された1,3-プロパンジオールは約10未満のAPHA色を有する。好ましくは、APHA色は約5未満である。

【0036】

触媒の量は、好ましくは、水素化を達成するのに十分な最小量であり、その決定は十分に当該技術の技能内にあると考えられる。当業者に周知であるように、触媒の量は、触媒の活性と触媒の活性を低下させる化学物質、すなわち触媒毒の組成物中の存在とによって影響を受ける。触媒の量は、組成物の約0.05%、またはその0.01%、または0.005%もしくはさらに0.001%程度に低くすることができよう。好ましくは、水素化触媒は組成物の約20%を超えない量で使用される。より好ましくは、水素化触媒は組成物の約5%を超えない量で使用され、最も好ましくは、水素化触媒は組成物の約2%を超えない量で使用される。

【0037】

材料、装置、および試験方法

生化学的に誘導された1,3-プロパンジオールは、E. I. du Pont de Nemours and Company製であり、化学的1,3-プロパンジオールは、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington DE)、Aldrich (Milwaukee WI)製か、他の商業的供給元製かのいずれかである。

【0038】

試験方法1. 色測定

Hunterlab ColorQuest分光比色計(Spectrocolorimeter)(Reston, VA)を用いてPDOおよびポリマー色を測定した。色数は、米国材料試験協会(ASTM)D-1209に従ってAPHA値(白金-コバルト・システム(Platinum-Cobalt System))として測定する。PDOの「b*」色はUV/VISスペクトルから計算され、機器でコンピュータ計算される。色は一般に、サンプルの明るさまたは暗さ(「L」)に対応するHunter数、赤-緑スケールでの色値(「a*」)、および黄-青スケールでの色値(「b*」)に関して表される。本発明との関連では、「b*」色値は好ましくはほぼ0である。

【0039】

試験方法2. 分子量測定

ポリマー分子量は、滴定で得られたそれらのヒドロキシル価(試験方法3)から計算する。

【0040】

試験方法3. ヒドロキシル価

ヒドロキシル価はASTM E222に従って測定した。

【0041】

試験方法4. UV吸収

化学的PDO色品質はUV/VIS分光光度計によって測定した。具体的には、およそ270～280nmでの幅広いUV吸収ピークは、PDO中の色前駆体およびそれから製

10

20

30

40

50

造されたポリマー中の色の存在と強く相関する。UV分析はすべて、化学的PDOを水で20%容量濃度に希釈した後、HP 8453 UV/VIS (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) 分光光度計を用いて測定した。結果をこの20%希釈で報告する。約193および230nmでのUV吸収は、色前駆体とより少ない相関関係を有する。

【実施例】

【0042】

次の実施例はあくまで例示として与えられることが理解されるべきである。

【0043】

一般法

水素化に好適な材料および方法は当該技術では周知である。次に続く実施例では、微粉、顆粒、および押出物触媒を用いてバッチまたはフローモードで運転されるシェーカーチューブおよびアップフロー固定床管型反応器を用いた。

【0044】

PDO色品質はUV/VIS分光光度計によって測定した。UV分析はすべて、HP 8453 UV/VIS分光光度計を用いて水での20%希釈で行い、そのようなものとして報告した。PDO中の不純物はガスクロマトグラフィで測定した。すべてのGC分析は、7673シリーズ自動注入器、5973N質量選択性検出器 (Mass Selective Detector)、HP-INNOWaxポリエチレングリコール・キャピラリーカラム、30m長さ、250マイクロメートル直径、0.25マイクロメートル膜厚を用いてAgilent 6890ガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph) で行った。初期温度は100℃であり、それを10℃/分速度で193℃まで、引き続き40℃/分で250℃まで昇温し、12分間保持した。

【0045】

硫黄は、Perkin-Elmer 3300RL誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma) (ICP) 分析器によって分析した。PDOの酸性度は、Beckman Model 350 pH計で分析した。pHは2つのやり方で (ニートおよび水での50/50希釈で) 測定する。

【0046】

1, 3-プロパンジオールのバイオ生産のための一般的なプロトコル

前もって精製した生化学的に誘導された1, 3-プロパンジオール (PDO) を出発原料として使用した。PDOは、右旋性ブドウ糖から出発した発酵法で製造し、濾過、イオン交換、蒸発、噴霧乾燥、炭素吸着、クロマトグラフ分離、および様々な段階の蒸留を含むがそれらに限定されない様々な工程で精製した。発酵法の要素および各ケースで用いられた特定の精製工程に依存して、次の実施例で使用される粗PDO溶液は様々な不純物を含有した。各セットの実施例は、発酵および/または前クリーニング法の異なる組合せによって製造された生化学的に誘導されたPDOを使用し、ケースA、B、Cと称される。

【0047】

ケースA. 水性混合物の4段階蒸留後の発明の使用

このシリーズの実施例 (1~9) では、濾過、吸着、イオン交換および蒸発、引き続き4段階の蒸留という様々な工程で精製したPDO溶液を水素化への供給物として使用した。この供給物のGC分析は、面積カウントの0.13%より上を占める、22より多い未知の不純物を示した。粗供給物のUV/VISスペクトルは、極大がおよそ200、220、および270~280nmの3つの幅広い吸収バンドを有した。

【0048】

実施例1~8

これらの実施例では、ケースAに記載された生化学的に誘導されたPDOを、表1にまとめた様々な運転条件でRANEY 2400ニッケル・スラリー触媒 (CrおよびFe触媒のNi) を使ってシェーカーチューブ中で水素化した。すべてのケースで、200gのPDOを示された量の触媒と共に400mLステンレススチール・シェーカーチューブ

10

20

30

40

50

中に入れた。シェーカーチューブを窒素でパージし、指定の温度に加熱し、指定圧力まで水素で加圧した。反応器を指定時間振盪し続け、次に冷却し、脱圧した。水素化された生成物の品質を、上記のようにGCおよびUV/VISで測定した。表1は、280nmでのUV吸収の低下を示す。

【0049】

表1－実施例1～8の条件および結果

実施例	温度	圧力	触媒	時間	UV-280
	°C	Psia	重量%	hr	A.U.
供給物					1.58
1	80	400	0.05	1	0.64
2	100	400	0.05	1	0.65
3	80	800	0.05	1	0.99
4	100	800	0.05	2	0.46
5	100	100	0.125	0.25	1.28
6	100	100	0.125	1	1.08
7	120	400	0.125	1	0.53
8	140	400	0.125	1	0.42

10

【0050】

色除去は、温度、接触時間、および触媒の量で改善される。実施例1で、水素化は、生化学的に誘導された粗PDO溶液中の22の不純物のうち9つを完全に除去し、5つの濃度を下げ、6つの新たな化合物を形成し、3つの既存不純物の濃度を上げた。形成された不純物は、PDOよりはるかに軽いかはるかに重いかのどちらかであり、それ故蒸留によって容易に除去することができた。これらの化合物をそれらの示された保持時間と共に表2に示す。実施例2～8で、運転条件の厳しさに依存して、同じ程度ではないが、同様な不純物の変化が観察された。

20

【0051】

表2－水素化時の生物学的に誘導されたPDOの不純物の変化

実施例1

水素化における組成変化

30

保持時間	変化
1.282	消失
1.306	形成
1.439	形成
2.246	消失
3.253	消失
4.191	消失
4.270	形成
5.285	消失
5.674	不変
5.760	増加
5.902	減少
6.104	不変
6.900	不変
7.333	不変
7.490	形成
8.058	消失
8.567	消失
8.828	消失
9.206	不変
9.278	不変
9.616	形成
9.743	減少
9.847	不変
10.257	増加
10.386	不変
10.620	形成
10.669	減少
10.827	増加
11.395	消失

10

20

30

【0052】

実施例9

実施例1～8のシェーカーチューブ試験の後、実施例1からの11.8kgのPDO溶液を24gのRANEY 2400ニッケル・スラリー触媒と共に5ガロンのオートクレープ反応器に装入した。混合物を400psigおよび120℃で4時間水素化した。本プロセスを3回繰り返して、生成物を一緒にし、2つのパイロット規模蒸留塔で蒸留して軽質分および重質分を除去した。最終製品は0.3AUより下のUV-270を有した。この精製した生化学的に誘導されたPDOを重合させて0.33のb^{*}-色の明らかに無色であるポリトリメチレンテレフタレートを形成した。この水素化および蒸留工程なしのPDOは、目に見える黄色の、1.2より上のb^{*}-色のポリマーを生み出した。水素化前のPDOのpHは4.6であり、水素化後にpHは6.8まで改善された。

40

【0053】

ケースB. 生化学的に誘導された粗1,3-プロパンジオール（蒸留前）での発明の使用プロセス簡略化として、生化学的に誘導されたもっと粗の1,3-プロパンジオールを第2シリーズの試験で使用した。この1,3-プロパンジオールはまた、右旋性ブドウ糖から出発して、上記の発酵法で製造し、濾過、イオン交換、および蒸発の様々な工程で精

50

製したが、4つの代わりにたった2つの蒸留塔で蒸留した。この供給物のGC分析は、面積カウンットの約1%を占める、40より多い未知の不純物を示した。UV/VIS吸収は、20%に希釈後にそのUV-270吸収が3.4AUであるように、非常に強かった。

【0054】

実施例10

上記ケースBに記載された12.5kgの粗PDO溶液を、52gのRANEY（登録商標）ニッケル・スラリー触媒と共に5ガロンのオートクレーブ反応器に装入した。混合物を400psigで、120℃で1時間、引き続き130℃で4時間水素化した。3つの追加バッチを同様に水素化し、生成物を一緒にし、2つのパイロット規模蒸留塔で蒸留して軽質分および重質分を除去した。最終製品は0.1AUより下のUV-270を有した。この精製した生化学的に誘導された1,3-プロパンジオールを重合させて0.88の b^* -色の明らかに無色のポリトリメチレンテレフタレートを形成した。水素化前のPDOのpHは4.7であり、水素化後にpHは6.6まで改善された。

10

【0055】

ケースC. 修正および改善された前精製の、生化学的に誘導された粗1,3-プロパンジオールでの発明の使用

発酵および精製プロセス条件の変化によって、改善された品質の幾つかの生化学的に誘導された粗PDO溶液が得られた。これらのPDO溶液を様々な条件下で、アップフロー充填床反応器中で水素化した。反応器は直径3/4インチ、長さ20インチのステンレススチールジャケット付き反応器であった。ジャケット中の熱油流れは、反応器で一定温度を維持した。反応器に、不活性充填材の2層間に所望長さの担持触媒を充填した。PDOおよび水素が所望の圧力で底部から反応器中へ入った。それらはアップフローモードで反応器を通過し、反応器の下流の分離器で分離した。市販の顆粒RANEY2486ニッケル（CrおよびFe助触媒のNi）および50~60%Niを含有する市販のニッケル/シリカ-アルミナ触媒（Sud-Chemie C-28-CDS）、および市販のルテニウム/炭素担持触媒（Synetix PRICAT HTC-400RP）をはじめとする様々な触媒を試験した。

20

【0056】

実施例11~20

これらの実施例では、ケースCのように記載された生化学的に誘導されたPDOを、3つの商業的に入手可能な触媒を使って様々な運転条件で水素化した。各実施例の運転条件および結果を表3に示す。色除去は、温度と増加した接触時間または減少した空間速度とで改善される。圧力は色除去に最小の影響を及ぼす。硫黄は、それが測定されたすべてのケースで完全に除去されており、生成物のpHは酸性からより中性範囲へと改善された。

30

40

【0057】

表3

実施例	触媒	LHSV 1/h	H ₂ /PDO scc/g	温度 °C	圧力 psig	生成物 UV	S ppm	pH
供給物						1.52	13	5.7
11	RANEY Ni	4	21.3	120	400	0.35		
12	RANEY Ni	4	21.3	120	650	0.32		
13	Ru/C	4	21.3	120	400	0.33		
14	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4	21.3	80	400	0.55		
15	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4	21.3	100	400	0.47		
16	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4	21.3	60	400	0.74		
17	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4	21.3	40	400	0.87		
18	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3.8	22.4	120	400	0.32		
19	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.9	22.4	120	400	0.35	0	7.5
20	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.27	22.4	120	400	0.15	0	6.7

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 有機物と生化学的に誘導された 1, 3-プロパンジオールを含む混合物を水素化触媒の存在下で水素と接触させる工程を含む方法。
2. 前記生化学的に誘導された 1, 3-プロパンジオールが、前記接触前に、初期色を有し、かつ、前記接触後に、前記初期色より低い色を有する、上記 1 に記載の方法。
3. 前記 1, 3-プロパンジオールの生化学的に誘導された色が、水素化後に、約 10 A P H A 未満である、上記 2 に記載の方法。
4. 前記 1, 3-プロパンジオールの生化学的に誘導された色が、水素化後に、約 5 A P H A 未満である、上記 2 に記載の方法。
5. 1, 3-プロパンジオールの前記色が、水素化後に、1 重量%硫酸で 170 °C で 10 分間処理された時に約 15 A P H A 未満の色値を有する、上記 2 に記載の方法。
6. 前記触媒が周期表の V I I I 族の少なくとも 1 つの元素または金属酸化物を含む、上記 1 に記載の方法。
7. 前記水素化触媒が炭素、アルミナ、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、チタニア-アルミナ、粘土、アルミノシリケート、カルシウム、バリウムの水不溶性塩、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、ならびにそれらの配合物および組合せの少なくとも 1 つより構成される担体上に担持されている上記 6 に記載の方法。
8. 前記触媒が鉄、モリブデン、クロム、パラジウム、亜鉛もしくは他の改質元素の少なくとも 1 つで場合により改質されている R A N E Y ニッケルもしくは R A N E Y コバルト触媒、またはこれらの元素の分散体として製造された触媒、またはパラジウム/炭素、パラジウム/炭酸カルシウム、パラジウム/硫酸バリウム、パラジウム/アルミナ、パラジウム/チタニア、白金/炭素、白金/アルミナ、白金/シリカ、イリジウム/シリカ、イリジウム/炭素、イリジウム/アルミナ、ロジウム/炭素、ロジウム/シリカ、ロジウム/アルミナ、ニッケル/炭素、ニッケル/アルミナ、ニッケル/シリカ、レニウム/炭素、レニウム/シリカ、レニウム/アルミナ、ルテニウム/炭素、ルテニウム/アルミナ、ルテニウム/シリカ、混合酸化銅、酸化亜鉛、および酸化クロムよりなる群からの担持触媒の少なくとも 1 つを含む、上記 1 に記載の方法。
9. 前記接触が約 25 ~ 250 °C の温度で行われる、上記 1 に記載の方法。
10. 前記接触が約 80 ~ 130 °C の温度で行われる、上記 8 に記載の方法。
11. 前記接触が約 100 ~ 120 °C の温度で行われる、上記 9 に記載の方法。
12. L H S V が約 0.01 h⁻¹ より大きい、上記 9 に記載の方法。
13. 前記 L H S V が約 1.0 h⁻¹ より大きい、上記 12 に記載の方法。
14. 前記 L H S V が約 10 h⁻¹ より大きい、上記 13 に記載の方法。
15. 前記接触が約 1000 ~ 7000 p s i g (7000 k P a) の圧力で行われる、上

10

20

30

40

50

記 1 2 に記載の方法。

16. 前記接触が約 2 0 0 ~ 6 0 0 p s i g (1 4 8 0 ~ 2 8 6 0 k P a) の圧力で行われる、上記 1 5 に記載の方法。

17. 前記接触が約 3 0 0 ~ 5 0 0 p s i g の圧力で行われる、上記 1 6 に記載の方法。

18. 前記 1, 3-プロパンジオールと接触させられる水素の量が 1, 3-プロパンジオールのグラム当たり約 0. 0 5 ~ 1 0 0 標準 c m³である、上記 1 5 に記載の方法。

19. 水素の前記量が 1, 3-プロパンジオールのグラム当たり約 0. 5 ~ 2 標準 c m³である、上記 1 8 に記載の方法。

20. 水素の前記量が 1, 3-プロパンジオールのグラム当たり約 0. 5 ~ 1 標準 c m³である、上記 1 9 に記載の方法。

10

21. 前記 1, 3-プロパンジオールの U V 吸収が少なくとも約 5 0 % だけ減らされる、上記 2 に記載の方法。

22. 前記 1, 3-プロパンジオールの U V 吸収が少なくとも約 6 0 % だけ減らされる、上記 2 に記載の方法。

23. 前記 1, 3-プロパンジオールの U V 吸収が少なくとも約 7 0 % だけ減らされる、上記 2 に記載の方法。

24. 前記 1, 3-プロパンジオールの U V 吸収が、水素化後に、2 7 0 n m で約 0. 0 2 未満である、上記 2 に記載の方法。

25. 前記 1, 3-プロパンジオールの U V 吸収が、水素化後に、2 7 0 n m で約 0. 0 0 2 未満である、上記 2 に記載の方法。

20

26. (i) 色を有する生化学的に誘導された 1, 3-プロパンジオールと (i i) 水素化触媒とを含む組成物であって、前記生化学的に誘導された 1, 3-プロパンジオールが約 1 0 未満の A P H A 色を有する組成物。

27. 前記生化学的に誘導された 1, 3-プロパンジオールが約 5 未満の A P H A 色を有する、上記 2 6 に記載の組成物。

28. 前記触媒が周期表の V I I I 族の元素または金属酸化物を含む、上記 2 6 に記載の組成物。

29. 前記触媒が炭素、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、チタニア、チタニア-アルミナ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、それらの配合物、およびそれらの組合せの少なくとも 1 つによって担持されている、上記 2 8 に記載の組成物。

30

30. 前記触媒が鉄、モリブデン、クロム、パラジウム、亜鉛もしくは他の改質元素で場合により改質されている R A N E Y ニッケルもしくは R A N E Y コバルト触媒、またはこれらの元素の分散体として製造された触媒、またはパラジウム／炭素、パラジウム／炭酸カルシウム、パラジウム／硫酸バリウム、パラジウム／アルミナ、パラジウム／チタニア、白金／炭素、白金／アルミナ、白金／シリカ、イリジウム／シリカ、イリジウム／炭素、イリジウム／アルミナ、ロジウム／炭素、ロジウム／シリカ、ロジウム／アルミナ、ニッケル／炭素、ニッケル／アルミナ、ニッケル／シリカ、レニウム／炭素、レニウム／シリカ、レニウム／アルミナ、ルテニウム／炭素、ルテニウム／アルミナ、ルテニウム／シリカ、混合酸化銅、酸化亜鉛、および酸化クロムよりなる群からの担持触媒の少なくとも 1 つである、上記 2 9 に記載の組成物。

40

31. 約 2 % ~ 2 0 % 触媒を含有する、上記 2 6 に記載の組成物。

フロントページの続き

- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
- (72)発明者 ディフェンダール ジョージ フランシス
アメリカ合衆国 デラウェア州 19808-4501 ウィルミントン ベルフォード ドライ
ヴ 2305
- (72)発明者 エイムズ タイラー ティー
アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン ハースト ロード 19
- (72)発明者 ギャラガー エフ グレン
アメリカ合衆国 デラウェア州 19808 ウィルミントン フェアヒル ドライヴ 216
- (72)発明者 シーパン メイイス
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19250 ランデンバーグ バーレー コート 912
- (72)発明者 トロッター ロバート イー
アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン ギブソン アベニュー 102

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 国際公開第01/044348 (WO, A1)
国際公開第01/044150 (WO, A1)
特表平11-509828 (JP, A)
国際公開第00/010953 (WO, A1)
特開昭61-197534 (JP, A)
特開2000-086557 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 29/90
C07C 29/88
C07C 31/20
C12P 7/18
C08G 65/34