(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5566458号
(P5566458)

(45)発行日　平成26年8月6日(2014.8.6)　(24)登録日　平成26年6月27日(2014.6.27)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 2/04	(2006.01)	C07C	2/04	
C07C 11/02	(2006.01)	C07C	11/02	
B01J 31/14	(2006.01)	B01J	31/14	Z
B01J 38/00	(2006.01)	B01J	38/00	301J
C08F 10/02	(2006.01)	C08F	10/02	

請求項の数 13　(全 9 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-520918 (P2012-520918)
(86)(22)出願日　平成22年5月28日 (2010.5.28)
(65)公表番号　特表2013-500240 (P2013-500240A)
(43)公表日　平成25年1月7日 (2013.1.7)
(86)国際出願番号　PCT/EP2010/003285
(87)国際公開番号　WO2011/009509
(87)国際公開日　平成23年1月27日 (2011.1.27)
審査請求日　平成24年12月14日 (2012.12.14)
(31)優先権主張番号　09009599.3
(32)優先日　平成21年7月24日 (2009.7.24)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　507055615
リンデ　アーゲー
ＬＩＮＤＥ　ＡＧ
ドイツ連邦共和国　８０３３１　ミュンヘン　クロースターホーフシュトラーセ　１
(73)特許権者　502132128
サウディ　ベーシック　インダストリーズ　コーポレイション
サウディアラビア王国　１１４２２　リヤド　ピーオー　ボックス　５１０１
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】直鎖状アルファオレフィンを調製する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
溶媒および均一系触媒の存在下でエチレンのオリゴマー化により直鎖状アルファオレフィン（ＬＡＯ）を調製する方法であって、
（ｉ）　エチレン、溶媒および触媒をオリゴマー反応器に供給し、
（ｉｉ）　前記反応器内でエチレンをオリゴマー化させ、
（ｉｉｉ）　溶媒、直鎖状アルファオレフィン、触媒、並びに未反応エチレンがあればそれも含む反応器出口流を、反応器出口配管系を通じて前記反応器から取り出し、
（ｉｖ）　ポリアミン、アミン、およびアミノアルコールからなる群より選択される少なくとも１種類の添加剤を添加し、
（ｖ）　前記添加剤を含有する前記反応器出口流を触媒失活・除去区域に移し、
（ｖｉ）　前記触媒を苛性アルカリで失活させ、失活した触媒を前記反応器出口流から除去する、
各工程を有してなり、
前記苛性アルカリと混合する前の前記反応器出口流中の前記添加剤の滞留時間が少なくとも１０秒間であり１００秒間を超えないことを特徴とする方法。
【請求項２】
前記添加剤が、Ｒ’＝Ｈ、アルキルまたはアリール、ｎ＝３～３００である、$R'_2N-[(CH_2)_n]-NR'_2$、R'_3N、または$R'_2N-[(CH_2)_n]-OR'$から選択されることを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】
前記アミンが有機アミンであることを特徴とする請求項１または２記載の方法。
【請求項４】
前記添加剤が前記反応器出口流に連続的に添加されることを特徴とする請求項１から３いずれか１項記載の方法。
【請求項５】
前記添加剤が、５００から５０００質量ｐｐｍの量で加えられることを特徴とする請求項１から４いずれか１項記載の方法。
【請求項６】
前記添加剤が、直鎖状アルファオレフィンを含有する有機相中に可溶性であることを特徴とする請求項１から５いずれか１項記載の方法。
【請求項７】
前記添加剤が、水中または水と苛性アルカリの混合物中において不溶性である、または５モル％未満の溶解度を有することを特徴とする請求項１から６いずれか１項記載の方法。
【請求項８】
前記添加剤が、蒸留、抽出、吸着またはイオン交換によって、前記反応器出口流または生成物分画から除去されることを特徴とする請求項１から７いずれか１項記載の方法。
【請求項９】
除去された前記添加剤が、前記反応器から除去されたときに前記反応器出口流に再循環されることを特徴とする請求項８記載の方法。
【請求項１０】
前記添加剤が、混合装置を用いて、前記反応器出口流と混合されることを特徴とする請求項１から９いずれか１項記載の方法。
【請求項１１】
前記触媒が、有機酸のジルコニウム塩および少なくとも１種類の有機アルミニウム化合物を含むことを特徴とする請求項１から１０いずれか１項記載の方法。
【請求項１２】
前記ジルコニウム塩が式$ZrCl_{4-m}X_m$を有し、Ｘ＝ＯＣＯＲまたはOSO_3R'、ＲおよびＲ’が独立してアルキル、アルケンまたはアリールであり、０≦ｍ≦４であることを特徴とする請求項１１記載の方法。
【請求項１３】
前記少なくとも１種類のアルミニウム化合物が、一般式$R^1_nAl_{3-n}$または$Al_2Y_3R^1_3$を有し、R^1は、１から２０の炭素原子を有するアルキル基を表し、ＹはＣｌ、ＢｒまたはＩを表し、ｎは１≦ｎ≦２の範囲内の任意の整数であることを特徴とする請求項１１または１２記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、直鎖状アルファオレフィン（ＬＡＯ）を調製する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
均一系触媒を利用したエチレンのオリゴマー化プロセスが広く知られている。例えば、特許文献１には、直鎖状アルファオレフィンを得るためのエチレンのオリゴマー化プロセスであって、ジルコニウム成分およびアルミニウム成分を含む触媒を利用して、空の管状反応器内でエチレンが触媒作用により転化されるプロセスが開示されている。このプロセスは、ガス状出口流と液体出口流が得られる連続モードで行うことが都合よい。その液体出口流は、通常、溶媒、触媒、溶解したエチレン、および直鎖状アルファオレフィンを含有する。その触媒は、苛性アルカリによって失活されることが好ましいであろう。失活した触媒を、溶媒、エチレンおよびアルファオレフィンを含有する相から抽出することが好

ましい。
【０００３】
特許文献２には、水酸化ナトリウム（苛性アルカリ）の水溶液によるオリゴマー化触媒の失活であって、失活した触媒が有機相から水相に移されるものが開示されている。
【０００４】
運転経験から、失活工程は、迅速かつ効果的に行う必要があることが分かった。そうでなければ、生成物の純度に影響を及ぼす望ましくない副反応により生成物が劣化してしまう可能性がある。触媒除去効率は、静止型または能動型混合装置によって向上させることができる。しかしながら、これらのシステムは、高い設備コスト、それぞれの深刻な保守要件のために、その用途にとって最適ではないことが判明した。
【０００５】
公知のプロセスのさらに別の欠点として、フリーデル・クラフツ・アルキル化によって、有機塩化物とアルキル化トルエンの両方が形成されることが分かった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】独国特許発明第４３３８４１４Ｃ１号明細書
【特許文献２】独国特許出願公開第１９８０７２２６Ａ１号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
したがって、本発明の課題は、従来技術の欠点を克服した、直鎖状アルファオレフィンを調製する方法を提供すること、詳しくは、生成物の純度が改善され、望ましくない副反応が抑制され、混合のためのエネルギー要件が少なく、複雑な混合装置を必要とせず、配管および設備の運転中の(online)洗浄が可能な、触媒の失活・除去を含む方法を提供することにある。また、フリーデル・クラフツ・アルキル化による有機塩化物とアルキル化トルエンの形成も防がれるであろう。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
この課題は、溶媒および均一系触媒の存在下でエチレンのオリゴマー化により直鎖状アルファオレフィン（ＬＡＯ）を調製する方法であって、
（ｉ） エチレン、溶媒および触媒をオリゴマー反応器に供給し、
（ｉｉ） 反応器内でエチレンをオリゴマー化させ、
（ｉｉｉ） 溶媒、直鎖状アルファオレフィン、随意的な未反応エチレンおよび触媒を含む反応器出口流を、反応器出口配管系を通じて反応器から取り出し、
（ｉｖ） アルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリエチレングリコールジエーテル、ポリアミン、アミン、アミノアルコールおよび界面活性剤からなる群より選択される少なくとも１種類の添加剤を添加し、
（ｖ） この添加剤を含有する反応器出口流を触媒失活・除去区域に移し、
（ｖｉ） 触媒を苛性アルカリで失活させ、失活した触媒を反応器出口流から除去する、
各工程を有してなり、
苛性アルカリと混合する前の反応器出口流中の添加剤の滞留時間が少なくとも１秒間、好ましくは少なくとも５秒間、より好ましくは少なくとも１０秒間である方法により達成される。
【０００９】
添加剤が、ＭＯＲ、ＨＯ－（CH_2－CH_2）$_n$－ＯＨ、ＨＯ－（CH_2－CH_2）$_n$－ＯＲ、ＲＯ－（CH_2－CH_2）$_n$－ＯＲ、Ｒ’$_2$Ｎ－［（CH_2）$_n$］－ＮＲ’$_2$、Ｒ’$_3$Ｎ、Ｒ’$_2$Ｎ－［（CH_2）$_n$］－ＯＲ’から選択されることが好ましく、ここで、Ｍ＝アルカリ金属、Ｒ＝アルキルまたはアリール、Ｒ’＝Ｈ、アルキルまたはアリール、ｎ＝３～３００

。
【００１０】
アミンが、有機アミン、好ましくは、第一級、第二級、第三級または環状アミンであり、より好ましくは、ｔ－ブチルアミン、トリエチルアミン、シクロペンチルアミン、ｔ－オクチルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、２－ヘプチルアミン、ヘキシルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、１，６－ジアミノヘキサン、トリブチルアミン、１，８－ジアミノオクタン、ｎ－ドデシルアミン、３－エチルヘプチルアミンおよびトリス－２－エチルヘキシルアミンから選択されることが好ましい。
【００１１】
添加剤が反応器出口流に連続的に添加されることがより好ましい。
【００１２】
ある実施の形態において、添加剤は、反応器出口流の流量と称される、５００から５０００質量ｐｐｍの量で加えられる。
【００１３】
添加量は、以下の２つの争点により決定される：
・　ＬＡＯ反応器に導入される触媒および助触媒の流量に対する特定の化学量論比において要求される量
・　反応器出口配管にとって上述した運転中の洗浄効果を実現するための実際の運転経験から得られる量
【００１４】
添加剤が、直鎖状アルファオレフィンを含有する有機相中に可溶性であることも好ましい。
【００１５】
さらに好ましい実施の形態において、添加剤が、水中または水と苛性アルカリの混合物中において実質的に不溶性である、または低い溶解度を有する。
【００１６】
添加剤が、蒸留、抽出、吸着またはイオン交換によって、反応器出口流または生成物分画から除去されることが好ましいであろう。
【００１７】
除去された添加剤が、反応器から除去されたときに反応器出口流に再循環されることがより好ましい。
【００１８】
ある好ましい実施の形態において、添加剤は、混合装置、好ましくはスタティックミキサ、ダイナミックミキサ、超音波ミキサまたはベンチュリ混合ノズルを用いて、反応器出口流と混合される。
【００１９】
触媒が、有機酸のジルコニウム塩および少なくとも１種類の有機アルミニウム化合物を含むことが好ましい。
【００２０】
ジルコニウム塩が式$ZrCl_{4-m}X_m$を有し、Ｘ＝ＯＣＯＲまたはOSO_3R'、ＲおよびＲ’が独立してアルキル、アルケンまたはアリール、好ましくはフェニルであり、$0 \leqq m \leqq 4$であることも好ましい。
【００２１】
少なくとも１種類のアルミニウム化合物が、一般式$R^1_nAl_{3-n}$または$Al_2Y_3R^1_3$を有し、R^1は、１から２０の炭素原子を有するアルキル基を表し、ＹはＣｌ、Ｂｒまたは Ｉを表し、ｎは$1 \leqq n \leqq 2$の範囲内の任意の整数であることがさらに好ましい。
【００２２】
意外なことに、ある非常に特有な条件下のみで反応器出口流を水性苛性アルカリと混合する前に、先に開示された群から選択された添加剤を反応器出口流中に添加すると、望ましくない副反応を生じずに、触媒除去区域の効率が著しく改善されることが分かった。そ

れゆえ、生成物の純度を改善することができる。意外なことに、その系への影響が生じるまでの、添加剤に必要な最少の滞留時間があることが分かった。この最少の滞留時間は少なくとも１秒間である。

【００２３】

また、アミンの添加と苛性アルカリによる失活の単純な組合せは、予見される目的にとって全く十分ではないことも分かった。意外なことに、添加剤の添加と苛性アルカリの添加との間のある最少の滞留時間が要求されることが、本発明の主な特徴である。

【００２４】

開示された添加剤の全ては、特にＨＣｌの形成を防ぐことによって、利用される溶媒のフリーデル・クラフツ・アルキル化、並びに有機塩化物の形成を防ぐ能力があることが分かった。ＨＣｌは、ＬＡＯと有機塩化物を形成したり、形成された有機塩化物および溶媒、好ましくはトルエンと、アルキル化溶媒を形成する。

【００２５】

さらに、添加剤の添加位置が極めて重要であることに留意するのが重要である。例えば、苛性アルカリ流への添加剤の添加は作用せず、全ての流れ、すなわち、添加剤流、反応器出口流および苛性アルカリ流の同時混合も、これらの課題の全てを解決しない。むしろ、添加剤を、ＬＡＯ反応器出口に近い反応器出口流に導入し、苛性アルカリ流との混合地点前の滞留時間が十分であることが絶対的に必要である。

【００２６】

どのような理論にも拘束することを意図するものではないが、本発明の方法に利用される添加剤は、炭化水素ＬＡＯ相と苛性アルカリ水相との間の界面張力を減少させ、より小さい液滴サイズの形成をもたらし、最終的に、触媒失活生成物の苛性アルカリ水相中への溶解度が向上するであろうと考えられる。

【発明の効果】

【００２７】

添加剤が、説明したように反応器出口流に添加される場合のみに、以下の利点を達成できる：

・　ＬＡＯ／苛性アルカリの効果的な混合がずっと容易であることが判明した、
・　望ましくない副反応が抑制されたために、生成物の純度が改善された、
・　ＬＡＯ／苛性アルカリ混合工程における不均一およびホットスポットがもはや観察されなかった、
・　ミキサの保守要件が減少する、
・　ＬＡＯ反応器出口配管のファウリング／詰まりが、運転中洗浄の効果のために避けられる（すなわち、張力効果の利用によって、設備表面、およびパイプ壁からの錆粒子および材料の除去）。

【発明を実施するための形態】

【００２８】

本発明の追加の特徴および利点が、今、好ましい実施の形態の詳細な説明から明らかになるであろう。

【００２９】

エチレンは、ジルコニウム化合物およびアルミニウム化合物を含む触媒を利用して、適切な反応器、例えば、特許文献１に開示されたような空の管状反応器内でオリゴマー化される。適切なジルコニウム化合物はテトライソ酪酸ジルコニウムであり、適切なアルミニウム化合物はエチルアルミニウムセスキクロライドである。

【００３０】

オリゴマー化は、当該技術分野で公知の条件（温度、圧力など）下で行われる。エチレン、溶媒および触媒が導入され、オリゴマー化が開始される。反応器から、溶媒、例えば、トルエン、触媒、溶媒中に溶解したエチレン、および直鎖状アルファオレフィンを含有する、液体の有機出口流が反応器出口配管系に排出される。この液体有機出口流に、非イオン界面活性剤およびアミン、例えば、ｎ－ドデシルアミンの群から選択される添加剤が

添加される。反応器出口流と添加剤の混合は、触媒失活・除去区域における苛性アルカリの添加前に、少なくとも１秒間に亘る。しかしながら、滞留時間は１００秒の期間を超えてはならない。何故ならば、そうでなければ、添加剤は、様々な望ましくない反応工程を経ることによって直ぐに失活され、予見されるプラスの効果のための活性を失うからである。次いで、触媒は、苛性アルカリによって失活され、出口流から除去される。苛性アルカリ相は、アルカリ金属水酸化物、好ましくはＮａＯＨおよび／またはＫＯＨを含有するであろう。失活後、失活された触媒は、水相中に存在し、当該技術分野に公知のように除去することができる。

【００３１】

触媒失活・除去区域の後、アミンは、従来の蒸留、抽出、イオン交換または吸着によってＬＡＯ生成物（残りの反応器出口流）から除去することができる。生成物中の残りの微量のアミンは、要求される生成物の仕様に応じて、適切なガード吸着剤(guard adsorbent)によってさらに除去することができる。

【実施例】

【００３２】

フリーデル・クラフツ・アルキル化の防止を、以下の実験によって実証した：

研究室実験１：添加剤を使用しない基本実験

研究室において、２０ｍｌのトルエン、１０ｍｌの１－ヘキセン、５ｍｌのＥＡＳＣ溶液および２０ｍｌの$ZrCl_4$溶液をフラスコ内において周囲温度で不活性窒素雰囲気下で混合した。

【００３３】

激しく撹拌しながら、その混合物を、２０質量％の５０ｍｌの水酸化ナトリウム溶液で急冷した。

【００３４】

次いで、撹拌を停止した。重力による、炭化水素相と水相との相分離後、炭化水素相を分析し、その結果、多量のアルキル化トルエンが示された。

【００３５】

研究室実験２：添加剤としてアミンを使用した実験（３０秒間の滞留時間）

研究室において、２０ｍｌのトルエン、１０ｍｌの１－ヘキセン、５ｍｌのＥＡＳＣ溶液および２０ｍｌの$ZrCl_4$溶液並びに１ｍｌのエチルヘキシルアミンをフラスコ内において周囲温度で不活性窒素雰囲気下で３０秒間に亘り混合した。

【００３６】

激しく撹拌しながら、その混合物を、２０質量％の５０ｍｌの水酸化ナトリウム溶液で急冷した。

【００３７】

次いで、撹拌を停止した。重力による、炭化水素相と水相との相分離後、炭化水素相を分析し、その結果、アルキル化トルエンは示されなかった。

【００３８】

研究室実験３：添加剤としてアミンを使用した実験（同時添加）

研究室において、１０ｍｌのトルエン、１０ｍｌの１－ヘキセン、５ｍｌのＥＡＳＣ溶液および２０ｍｌの$ZrCl_4$溶液をフラスコ内において周囲温度で不活性窒素雰囲気下で混合した。第２のフラスコにおいて、１０ｍｌのトルエンおよび１ｍｌのエチルヘキシルアミンを混合した。

【００３９】

激しく撹拌しながら、両方の混合物を、２０質量％の５０ｍｌの水酸化ナトリウム溶液中に同時に注いだ。

【００４０】

次いで、撹拌を停止した。重力による、炭化水素相と水相との相分離後、炭化水素相を分析し、その結果、ある程度のアルキル化トルエンが示されたが、実験１よりは少なかった。

【００４１】
研究室実験４：水酸化ナトリウム溶液中の添加剤としてアミンを使用した実験
研究室において、２０ｍｌのトルエン、１０ｍｌの１－ヘキセン、５ｍｌのＥＡＳＣ溶液および２０ｍｌの$ZrCl_4$溶液をフラスコ内において周囲温度で不活性窒素雰囲気下で混合した。
【００４２】
激しく撹拌しながら、この混合物を、２０質量％の５０ｍｌの水酸化ナトリウム溶液と１ｍｌのエチルヘキシルアミンの混合物で急冷した。
【００４３】
次いで、撹拌を停止した。重力による、炭化水素相と水相との相分離後、炭化水素相を分析し、その結果、実験１におけるのと同じ量のアルキル化トルエンが示された。
【００４４】
これらの単純な実験により、ＬＡＯプロセスの触媒失活・除去区域における望ましくない副反応を防ぐための、添加剤と苛性アルカリの組合せの重要性とプラスの効果が明白に確認される。添加剤のプラスの効果は、苛性アルカリとの混合前の反応器出口流中の添加剤の滞留時間の関数でもあるのが明らかになる。
【００４５】
アルキル化トルエンの形成にプラスの効果を達成するための適切な滞留時間の必要性は、添付のグラフにおいても分かり、これは、研究室実験からの分析に基づいて作成されている。
【００４６】
この説明と以下の特許請求の範囲に開示された特徴は、別々とそれらの任意の組合せの両方で、本発明を様々な態様で実施するために素材となるであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
Ｃ０７Ｂ 61/00 (2006.01) Ｃ０７Ｂ 61/00 ３００

(72)発明者 フリッツ，ペーター エム
ドイツ連邦共和国 ８２００９ ウンターハッヒング トゥルーデリンガー シュトラーセ ２１
(72)発明者 ベルト，ハインツ
ドイツ連邦共和国 ８２５１５ ヴォルフラーツハウゼン カナールシュトラーセ ２１
(72)発明者 マイスヴィンケル，アンドレーアス
ドイツ連邦共和国 ８１４７９ ミュンヘン ルトヴィクスヘーアー シュトラーセ １４
(72)発明者 タウベ，カーステン
ドイツ連邦共和国 ８５５６０ エバースベルク バルデシュトラーセ ３１ツェー
(72)発明者 ヴィンクラー，フローリアン
ドイツ連邦共和国 ８０４６９ ミュンヘン ホルツシュトラーセ ４９
(72)発明者 ゲケ，フォルカー
ドイツ連邦共和国 ８２５１５ ヴォルフラーツハウゼンアム ロイサックボーゲン ７エー
(72)発明者 ミュラー，ヴォルフガング
ドイツ連邦共和国 ８１２４５ ミュンヘン ヤスペルアレー ３６
(72)発明者 ヴォエール，アニーナ
ドイツ連邦共和国 ８２０４９ プラハ ヴォルフラーツハウゼナー シュトラーセ ８６アー
(72)発明者 シュナイダー，リヒャルト
ドイツ連邦共和国 ８２４４９ ウッフィング キルヒタルシュトラーセ ２ベー
(72)発明者 ローゼントハル，ウヴェー
ドイツ連邦共和国 １８０６９ ランブレヒトスハーゲン ハーネンカンプ ９
(72)発明者 フリッツ，ヘルムート
ドイツ連邦共和国 ８１３７３ ミュンヘン ツィラータルシュトラーセ ３１
(72)発明者 ミュラー，ベルント ハー
ドイツ連邦共和国 １８０５７ ロシュトック ゲラートシュトラーセ ７
(72)発明者 ポイレッケ，ノルメン
ドイツ連邦共和国 １８１０６ ロシュトック ヴィツベリンクーシュトラーセ ３４
(72)発明者 ペイツ，ステファン
ドイツ連邦共和国 １８０５７ ロシュトック クロステルバッヒシュトラーセ １３
(72)発明者 アルリ，バスカル レディ
インド国 バンガローー５６０ ０６６ ホワイトフィールド ロード イーピーアイピー １２２ ジーイー インディア テクノロジー センター ピーブイティー リミテッド ジョン エフ ウェルチ テクノロジー センター ケアオブ サビック イノベーティブ プラスティックス プログラム
(72)発明者 アルーハズミ，モハメッド
サウディアラビア王国 １１４２２ リヤド ピーオー ボックス５１０１ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 アザム，シャヒド マジード
サウディアラビア王国 ピーオー ボックス ４２５０３ アルーカジャール ロード リヤド インダストリアル エリア ２ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 モサ，フアド
サウディアラビア王国 ピーオー ボックス ４２５０３ アルーカジャール ロード リヤド インダストリアル エリア ２ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション
(72)発明者 アルーデュガシール，アブデリャ
サウディアラビア王国 ピーオー ボックス ４２５０３ アルーカジャール ロード リヤド インダストリアル エリア ２ サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション

審査官　水島　英一郎

(56)参考文献　特表平０８－５０７５５３（ＪＰ，Ａ）
独国特許出願公開第１９８０７２２６（ＤＥ，Ａ１）
特開昭６３－０４１４３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０５３３７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　　２／０４
Ｃ０７Ｃ　１１／０２
Ｃ０８Ｆ　１０／００