

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5322644号
(P5322644)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 51/41 (2006. 01) C O 7 C 51/41
C O 7 C 57/04 (2006. 01) C O 7 C 57/04

請求項の数 16 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-529604 (P2008-529604)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成18年8月31日 (2006. 8. 31)</p> <p>(65) 公表番号 特表2009-507062 (P2009-507062A)</p> <p>(43) 公表日 平成21年2月19日 (2009. 2. 19)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP2006/065849</p> <p>(87) 国際公開番号 W02007/028751</p> <p>(87) 国際公開日 平成19年3月15日 (2007. 3. 15)</p> <p>審査請求日 平成21年4月17日 (2009. 4. 17)</p> <p>(31) 優先権主張番号 102005042604. 2</p> <p>(32) 優先日 平成17年9月7日 (2005. 9. 7)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 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 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし) D-67056 Ludwigshafen, Germany</p> <p>(74) 代理人 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト</p> <p>(74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中和法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸を少なくとも部分的に塩基で連続的に中和する中和法において、中和された溶液の温度が60 未満であり、この中和された溶液を冷却し、かつ部分的に中和帯域に返送し、かつ、この返送された中和された溶液を中和帯域において順に塩基およびエチレン性不飽和カルボン酸と混合することを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、カルボン酸及び/又は塩基を水で希釈することを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の方法において、中和された溶液の 25 ~ 95 % を返送することを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法において、塩基が水性アルカリであることを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法において、返送される中和された溶液を中和において順に水、塩基及びエチレン性不飽和カルボン酸と混合することを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法において、エチレン性不飽和カルボン酸が、15 ~ 25 の温度を有し、かつ / 又は水性アルカリが 2.5 質量%未満のアルカリ含有率及び 15 ~ 30 の温度を有するか、又は水性アルカリが少なくとも 2.5 質量%のアルカリ含有率及び 30 ~ 50 の温度を有し、かつ / 又は使用される場合には、水が 15 ~ 30 の温度を有することを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法において、塩基と、エチレン性不飽和カルボン酸と、選択的に水のための少なくとも 1 つの配量位置が、ベンチュリ管として構成されていることを特徴とする方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法において、水性アルカリが、苛性ソーダ液であり、かつ / 又はエチレン性不飽和カルボン酸が、アクリル酸であることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の中和法を含む、吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項 10】

以下の、

- i) 環状導管 R と、
 - ii) 環状導管 R 中への少なくとも 1 つの第一の供給路 Z_1 と、
 - iii) 環状導管 R 中への少なくとも 1 つの第二の供給路 Z_2 と、
 - iv) 環状導管 R 中の少なくとも 1 つの熱交換器 W (該熱交換器 W は、流動方向において前記供給路 Z_1 及び Z_2 の後方に存在する) と、
 - v) 環状導管 R からの少なくとも 1 つの導出路 A (該導出路 A は、流動方向において熱交換器 W の後方に存在する) と、
 - vi) ポンプ P と、
 - vii) 選択的に、熱交換器 W と導出路 A との間の容器 B と
- を有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の連続的な中和法のための装置。

20

【請求項 11】

請求項 10 に記載の装置であって、供給路 Z_2 が流動方向において供給路 Z_1 の後方に存在することを特徴とする装置。

30

【請求項 12】

請求項 10 又は 11 に記載の装置であって、少なくとも 2 つの供給路 Z_1 及び / 又は Z_2 が存在することを特徴とする装置。

【請求項 13】

請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項に記載の装置であって、少なくとも 8 つの供給路 Z_1 が存在し、その際、それぞれ 4 つの供給路 Z_1 が、交差形で環状導管 R へと合流しており、その 4 つ組の供給路 Z_1 の少なくとも 2 つが並んでかつ互いにずれて配置されていることを特徴とする装置。

40

【請求項 14】

請求項 10 又は 13 に記載の装置であって、少なくとも 1 つの第三の供給路 Z_3 が、環状導管 R へと合流しており、その際、供給路 Z_3 が流動方向において供給路 Z_1 の前方にあり、かつ / 又は供給路 Z_1 を取り囲んでいることを特徴とする装置。

【請求項 15】

請求項 10 又は 14 に記載の装置であって、環状導管 R が、少なくとも 1 つの供給路の合流点でベンチュリ管として形成されていることを特徴とする装置。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の装置であって、供給路が 1 つの共通のベンチュリ管へと合流していることを特徴とする装置。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン性不飽和カルボン酸のための連続的な中和法並びに該方法を実施するための装置に関する。

【0002】

本発明の更なる実施態様は、特許請求の範囲、発明の詳細な説明並びに実施例に参照される。上述の及び以下に更に説明する本発明による対象の特徴は、本発明の範囲を逸脱することなく、それぞれ示される組み合わせで使用できるだけでなく、他の組み合わせでも使用することができることは自明である。

10

【0003】

吸水性ポリマーは、殊に(共)重合された親水性モノマーからのポリマー、適当なグラフト主鎖上の1つ以上の親水性モノマーのグラフト(共)重合体、架橋されたセルロースエーテル又はデンプンエーテル、架橋されたカルボキシメチルセルロース、部分的に架橋されたポリアルキレンオキsid又は水性液体中で膨潤可能な天然製品、例えばグアール誘導体であり、その際、部分中和されたアクリル酸を基礎とする吸水性ポリマーが好ましい。このようなポリマーは、おむつ、タンポン、生理帯及びその他の衛生用品を製造するための、水性溶液を吸収する製品として使用されているが、しかし、農業園芸における保水剤としても使用されている。

【0004】

吸水性ポリマーの製造は、例えば小論文"Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz及びA. T. Graham, Wiley-VCH, 1998又はUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版、第35巻、第73頁~第103頁に記載されている。好ましい製造方法は、溶液重合もしくはゲル重合である。前記の技術では、まず、モノマー混合物を製造し、断続的に中和させ、次いで重合反応器中に移送するか、又は既に重合反応器中に装入される。後続の断続的もしくは連続的な方法では、反応の実施によりポリマーゲルが得られ、該ポリマーゲルは、攪拌型の重合の場合には既に粉碎されている。該ポリマーゲルは、引き続き乾燥させ、粉碎し、そして篩別し、次いで更なる表面処理に移される。

20

30

【0005】

連続的な重合法の基礎となるのは、例えばWO 01/38402号であり、その際、水性モノマー溶液は連続的に少なくとも2つの軸平行に回転する軸を有する混合混練機に供給される。

【0006】

連続的なゲル重合は、更に、WO 03/004237号、WO 03/022896号及びWO 01/016197号から公知である。

【0007】

連続的な重合の場合でも、断続的な重合の場合でも、アクリル酸は、予備中和に際して断続的に中和される。典型的には、重合反応器中で、溶液重合の場合には、出発物質であるアクリル酸、水、場合によりモノマー及び苛性ソーダ液が断続的に配量され混合される。この段階において、残りの重合過程と、また予想されるポリマー特性の大部分が定められる。基礎ポリマーの架橋度と中和度は、一般に、前記段階において決まる。モノマーの中和度は、0~80モル%である。酸性重合の場合に、得られるポリマーゲルは、通常は、50~80モル%、有利には60~75モル%まで、酸性のポリマーゲルに水酸化ナトリウムもしくは炭酸ナトリウムの溶液を添加し混和することで後中和される。

40

【0008】

中和法は、例えばEP-A 0372706号、EP-A 0574260号、WO 03/051415号及びEP-A 1470905号に記載されている。

【0009】

50

EP-A0372706号は、3段階の中和法であって、第一段階において、アクリル酸と苛性ソーダ液とを同時に配量し、そうして中和度75~100モル%を保持し、第二段階において、中和度を100.1~110モル%に高めて、使用されたアクリル酸中に不純物として含まれるジアクリル酸を加水分解し、そして第三段階において、更なるアクリル酸の添加によって中和度20~100モル%に調整する方法を記載している。

【0010】

EP-A0574260号は、第7頁第38~41行において、中和に際して好ましくは苛性ソーダ液が装入され、引き続きアクリル酸が冷却されつつ添加されることを開示している。

【0011】

WO03/051415号は、吸水性ポリマーの製造方法において、モノマー溶液が40の最低温度を有する方法を教示している。

【0012】

EP-A1470905号は、実施例において、重合反応器の直前でのアクリル酸の連続的な中和を記載している。その中和熱に基づき、温度は95に高まる。

【0013】

アクリル酸の反応性は、その塩の反応性とは非常に大きく異なり、それはまた重合過程がその実施されるpH値に大きく依存するためであることは知られている。小論文"Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz及びA. T. Graham, Wiley-VCH, 1998又はUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版、第35号、第35頁の明快な説明においては、重合速度がpH値の関数としてプロットされている。従って、重合速度は、pH値6~7において最小値を通過する。しかしながら、それは、一般に市販製品で望まれるpH値に相当する。この挙動は、負荷される塩形のモノマーと成長するラジカル鎖との間で静電的な反発反応が起こることによって説明され、前記反応は、十分に解離されていないアクリル酸の場合には存在せず、これは反応経過の遅延をもたらす。

【0014】

また、中和されていないアクリル酸は、予備中和された系と比較して容易に重合されることが知られている。しかしながら、この差は、モノマー濃度が増大すると同時に少なくなり、それは、とりわけ、より高いモノマー濃度がアクリル酸塩の解離を抑えるからである。

【0015】

前記の全ての反応工学的な詳細を顧慮するために、反応の実施に際して、通常は妥協が成される。

【0016】

一般に、アクリル酸の中和度は、連続的な重合へと入る前に既に調整される。その中和は、断続的に行われる。断続的な中和は、アクリル酸及び/又は苛性ソーダ液の配量が温度制御のもと行えるという利点を有する。それにより、バッチ容器中での過熱及び不所望な重合が回避される。中和度は、重合条件と所望の吸収プロフィールに相応して選択され、選択的に後接続された、大抵はポリマーゲルで行われる中和において校正される。

【0017】

前接続された断続的な方法工程としての中和の欠点は、とりわけロジスティック費用である。部分中和されたアクリル酸を貯蔵する貯蔵タンク、槽又は容器の準備と、一式の設備費用とは、プロセスの経済性に悪影響を及ぼす。

【0018】

従って望まれるのは、中和を連続的に実施することである。連続的な中和は、その際、有利には連続的な重合と組み合わせることができ、その際、ロジスティック費用と貯蔵タンクの準備は最小限となる。しかしながら、連続的な中和は、生ずる発熱に基づき問題があると見られている。それというのも、それによって不所望な早期の重合が起こるからで

10

20

30

40

50

ある。連続的な重合の更なる過程は、既に生じたポリマーゲルによって全ての場合に悪影響が及ぼされ、特に液体輸送のためのみに設計される導管中の閉塞によって悪影響が及ぼされる。

【0019】

本発明の課題は、連続的な中和法であって、不所望に高い温度ピークの発生を回避できる方法を提供することであった。

【0020】

前記課題は、少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸を少なくとも部分的に塩基で中和する中和法において、前記中和を、連続的に実施し、そして中和された溶液の温度が70 未満であることを特徴とする方法によって解決された。

10

【0021】

好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸が使用される。アクリル酸が特に好ましい。

【0022】

エチレン性不飽和カルボン酸の温度は、通常は0~40、有利には5~35、特に有利には10~30、殊に有利には15~25であり、その際、融点との十分な差が顧慮されるべきである。アクリル酸を使用する場合に、いかなる場合にも15の温度を下回るべきではない。

【0023】

塩基としては、水性アルカリが好ましい。水性アルカリは、全てのアルカリ反応性の水溶液、すなわち少なくとも8、有利には少なくとも10、特に有利には少なくとも12、殊に有利には少なくとも14のpH値を有する水溶液である。

20

【0024】

水性の中和剤中で使用可能なアルカリ性塩は、有利にはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属炭酸水素塩並びにそれらの混合物である。アルカリ金属塩の代わりに、アンモニウム塩を使用することもできる。アルカリ金属としてのナトリウム及びカリウムが特に好ましいが、殊には、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウム並びにそれらの混合物が好ましい。通常は、水性アルカリ中でのアルカリ含有率は、少なくとも10質量%、有利には少なくとも20質量%、有利には少なくとも30質量%、殊に有利には少なくとも40質量%である。

30

【0025】

水性アルカリの温度は、通常は、0~45、有利には5~40、特に有利には10~35、殊に有利には15~30であり、その際、過飽和と、それによる沈殿は避けるべきである。

【0026】

水性アルカリのアルカリ含有率が少なくとも25質量%であれば、より高い温度が好ましく、通常は、10~60、有利には20~55、特に有利には30~50、殊に有利には40~45が好ましい。

【0027】

エチレン性不飽和カルボン酸と塩基との比率は、通常は、エチレン性不飽和カルボン酸の中和後の中和度が、有利には25~85モル%、有利には27~80モル%、特に有利には27~30モル%、又は40~75モル%であるように選択される。

40

【0028】

中和度は、中和後の中和されたエチレン性不飽和カルボン酸と、中和前の使用されるエチレン性不飽和カルボン酸の全量とのモル比である。

【0029】

中和は、連続的に実施される。これは、中和帯域に、エチレン性不飽和カルボン酸及び/又は塩基を供給し、そして中和帯域から、同時に中和された溶液が取り出されることを意味する。連続的な中和法の稼働開始と停止は、そこからもちろん除外される。

【0030】

50

有利には、中和帯域から連続的に取り出される溶液は、少なくとも部分的に連続的に重合へと移送される。

【0031】

重合は、有利には同様に連続的に実施される。

【0032】

中和帯域は、中和が十分に行われる帯域、すなわちエチレン性不飽和の酸と塩基が反応して塩を形成する(中和)帯域である。

【0033】

中和は、中和の転化率が、少なくとも90モル%、有利には少なくとも95モル%、好ましくは少なくとも98モル%、殊に有利には少なくとも99モル%となった時に十分に完了している。前記転化率は、理論的発熱と比較することによって放出された中和熱を介して容易に測定することができる。

10

【0034】

連続的な中和は、中和された溶液の温度が、有利には60未満、好ましくは50未満、特に好ましくは40未満、殊に有利には30未満となるように実施され、その際、前記温度は、中和後の平均温度、すなわち完全な発熱後の平均温度である。

【0035】

もちろん、本発明による中和法は、好適に中和された溶液を70以上の温度で製造することもできる。しかしながら、温度が高まると、溶液の重合傾向も高まる。

【0036】

20

中和と重合との間の間隔は、通常は、少なくとも1m、有利には少なくとも5m、特に有利には少なくとも10m、殊に有利には少なくとも20mであり、通常は、100m以下であり、その際、その間隔は、モノマー溶液がアルカリ配量と重合反応器との間をまっすぐ通過する区間の長さである。

【0037】

更に、中和された溶液を水で希釈することができる。その水での希釈を介して、中和された溶液の固体含有率を調整することができる。固体含有率は、中和されたエチレン性不飽和カルボン酸と、選択的に過剰のエチレン性不飽和カルボン酸もしくは過剰の塩基との質量割合の合計である。中和された溶液の固体含有率は、一般に、10~80質量%、有利には20~70質量%、特に有利には30~60質量%である。

30

【0038】

水の温度は、通常は、0~40、有利には5~35、特に有利には10~30、殊に有利には15~25である。

【0039】

有利には、中和された溶液は冷却され、その際、冷却に使用できる熱交換器には制限が課されない。中和された溶液は、有利には50未満に、好ましくは40未満に、特に有利には30未満に、殊に有利には20未満に冷却される。冷却は、中和のできる限り間近であるべきである。それというのも、高い温度でのこのような高い中和された溶液の滞留時間が回避できるからである。

【0040】

40

有利には、水と塩基を予備混合する。前記の場合において、その際に放出された溶解熱は、中和前に既に、例えば好適な熱交換器によって排出できる。

【0041】

本発明の特に好ましい実施態様において、一部の中和された溶液は中和に返送され、好ましくは冷却される。

【0042】

その返送によって、中和熱と溶解熱はより良好に分配され、かつ混合物中の温度ピーク(ピーク温度)は低く保持することができる。返送される中和された溶液の割合は、それぞれ、中和された溶液に対して、通常は、25~99%、有利には33~98%、特に有利には50~95%、殊に有利には80~90%である。

50

【0043】

エチレン性不飽和カルボン酸と、塩基と、選択的に水を、任意の位置で返送された中和された溶液中に配量することができる。有利には、液体が連続して配量され、特に有利には塩基とエチレン性不飽和カルボン酸とが連続して配量され、殊に有利には水と、塩基と、エチレン性不飽和カルボン酸とが連続して配量される。

【0044】

有利には、出発物質の少なくとも1つは、2もしくはそれ以上の別個の添加位置を介して配量される。

【0045】

例えば、該出発物質は、2、3、4、5もしくは6つの添加位置を介して配量することができ、その際、前記添加位置は、有利には、それらが共通の1つの軸を有し(2つの添加位置の場合)又は1つの対称的な星形を形成し(少なくとも3つの添加位置の場合)、かつそれらの軸もしくは星形が中和された溶液の流動方向に垂直に存在する(多数の添加位置)ように配置されている。

10

【0046】

特に、2、3もしくは4つの多数の添加位置が並んで配置される場合に塩基を添加するのが好ましい。

【0047】

多数の添加位置に分けることは、均一な完全混和とより低い温度ピークをもたらす、これは不所望な重合の危険性を減らす。

20

【0048】

更なる一実施態様においては、水と塩基は、中和へと入るに際し、水が塩基を覆うように配量される。このためには、例えば互いに内外に嵌め合わされた2つの管を使用することができ、その際、塩基は、内管を介して配量され、そして水は、内管と外管との間の環状間隙を介して配量される。

【0049】

有利には、中和は、付加的な容器を緩衝容器として含む。

【0050】

本発明による中和の例を、図1に示す。その際、符号は、以下の意味を有する：

$Z_1 \sim Z_3$ は、出発物質1～3の供給路を示す。

30

【0051】

Aは、導出路を示す。

【0052】

Bは、容器を示す。

【0053】

Pは、ポンプを示す。

【0054】

Rは、環状導管を示す。

【0055】

Wは、熱交換器を示す。

40

【0056】

ポンプPによって、中和された溶液は、部分的に環状導管Rを介して返送される。中和された溶液の残部は、導出路Aを介して更なる使用に供給される。容器Bは、緩衝器として用いられる。供給路 Z_1 を介して、有利には50質量%の苛性ソーダ塩基が、供給路 Z_2 を介して、有利にはアクリル酸が配量され、そして供給路 Z_3 を介して、有利には水が配量される。

【0057】

出発物質を、返送される中和された溶液中にできる限り激しく混加するために、混加位置での流動は、できる限り乱流であることが望ましい。混加位置は、それぞれの出発物質が返送される中和された溶液に遭遇する箇所である。

50

【 0 0 5 8 】

本発明の好ましい一実施態様においては、少なくとも1つの出発物質は、1つのベンチュリ管中に配量され、好ましくは全ての出発物質は、1つのベンチュリ管中に配量され、特に好ましくは全ての出発物質は、1つの共通のベンチュリ管中に配量される。ベンチュリ管は、制限された長さの狭窄管であり、その部分で圧力損失は十分に可逆的に運動エネルギーに変換される。このために、断面積 F_1 は、区間 L_1 で断面積 F_2 に狭まり、断面積 F_2 は、区間 L_2 で一定に保持され、引き続き断面積 F_2 は、区間 L_3 で再び断面積 F_1 に拡大する。その際に、断面積 F_1 は、断面積 F_2 よりも大きく、長さ L_3 は、長さ L_1 よりも長い。

【 0 0 5 9 】

10

中和のための出発物質の配量は、有利には、断面積 F_2 を有する区間 L_2 の範囲で行われる。

【 0 0 6 0 】

最適なベンチュリ管の設計は、当業者に自体公知である。有利には、ベンチュリ管は、区間 L_2 の範囲の圧力が、周囲圧より低い（吸引輸送）及び/又は区間 L_2 の範囲の流動が乱流であるように設計され、その際、レイノルズ数は、少なくとも1000、有利には少なくとも2000、特に有利には少なくとも3000、殊に有利には少なくとも4000、通常は10000未満であることが望ましい。

【 0 0 6 1 】

本発明による連続的な中和法は、重合に感受性のエチレン性不飽和酸を優しく中和することを可能にする。不所望な重合を引き起こしうる局所的な過熱は、確実に回避できる。

20

【 0 0 6 2 】

本発明による連続的な中和法は、また断続的な重合法のためにも適している。例えば、図1による容器Bは、断続的な重合用の貯蔵容器として使用することができる。連続的な中和法は、慣用の断続的な中和に対して、明らかに改善された熱放散を可能にする。

【 0 0 6 3 】

本発明の更なる対象は、吸水性ポリマーの製造方法において、本発明による中和法により製造された中和された溶液をモノマー溶液として使用する方法である。

【 0 0 6 4 】

有利には、本発明による連続的な中和法は、連続的な重合法と組み合わせられ、その際、有利には、全ての方法工程、例えば中和、重合、乾燥、粉碎、篩別、後架橋、篩別は、連続的に実施される。

30

【 0 0 6 5 】

吸水性ポリマーは、例えば以下の

- a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸と、
 - b) 少なくとも1種の架橋剤と、
 - c) 選択的に、モノマー a) と共重合可能な1種以上のエチレン性及び/又はアリル性不飽和のモノマーと、
 - d) 選択的に、モノマー a) と、b) と、場合により c) とが少なくとも部分的にグラフトしうる1種以上の水溶性ポリマーと
- を含有するモノマー混合物の重合によって得られる。

40

【 0 0 6 6 】

好適なエチレン性不飽和カルボン酸 a) は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸である。特に好ましいモノマーは、アクリル酸及びメタクリル酸である。殊に、アクリル酸が好ましい。

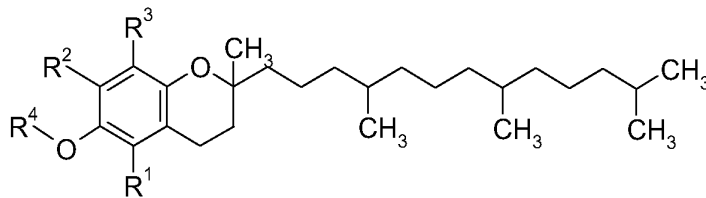
【 0 0 6 7 】

モノマー a) 、特にアクリル酸は、有利には0.025質量%までのヒドロキノン半エーテルを含む。好ましいヒドロキノン半エーテルは、ヒドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)及び/又はトコフェロールである。

【 0 0 6 8 】

50

トコフェロールとは、以下の式
【化1】



【式中、 R^1 は、水素もしくはメチルを意味し、 R^2 は、水素もしくはメチルを意味し、 R^3 は、水素もしくはメチルを意味し、かつ R^4 は、水素もしくは1～20個の炭素原子を有する酸基を意味する】で示される化合物を表す。

10

【0069】

R^4 についての好ましい基は、アセチル、アスコルビル、スクシニル、ニコチニル及び他の生理学的に認容性のカルボン酸である。カルボン酸は、モノカルボン酸、ジカルボン酸もしくはトリカルボン酸であってよい。

【0070】

有利には、 $R^1 = R^2 = R^3 =$ メチルである。トコフェロール、特にラセミ体のトコフェロールである。 R^1 は、特に有利には水素又はアセチルである。特に有利には、 $R^1 = R^2 = R^3 =$ メチルである。

【0071】

モノマー溶液は、それぞれアクリル酸に対して、有利には高くても130質量ppm、特に有利には高くても70質量ppm、好ましくは少なくとも10質量ppm、特に好ましくは少なくとも30質量ppm、特に約50質量ppmのヒドロキノン半エーテルを含有し、その際、アクリル酸塩は、アクリル酸としてともに考慮される。例えば、モノマー溶液の製造のために、ヒドロキノン半エーテルの相応の含有率を有するアクリル酸を使用することができる。

20

【0072】

架橋剤b)は、少なくとも2つの重合可能な基を有し、それらがラジカル的に重合してポリマー網目構造を形成しうる化合物である。好適な架橋剤b)は、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルオキシエタン(例えばEP-A0530438号に記載される)、ジアクリレート及びトリアクリレート(例えばEP-A0547847号、EP-A0559476号、EP-A0632068号、WO93/21237号、WO03/104299号、WO03/104300号、WO03/104301号及びDE-A10331450号に記載される)、アクリレート基の他に更なるエチレン性不飽和基を有する混合型アクリレート(例えばDE-A10331456号及びWO04/013064号に記載される)又は架橋剤混合物(例えばDE-A19543368号、DE-A19646484号、WO90/15830号及びWO02/32962号に記載される)である。

30

【0073】

適切な架橋剤b)は、特にN,N'-メチレンビスアクリルアミド及びN,N'-メチレンビスメタクリルアミド、不飽和モノカルボン酸又はポリカルボン酸とポリオールとのエステル、例えばジアクリレート又はトリアクリレート、例えばブタンジオールジアクリレート又はエチレングリコールジアクリレート、又はブタンジオールジメタクリレート又はエチレングリコールジメタクリレート並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びアリル化合物、例えばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、リン酸のアリルエステル並びに例えば、EP-A-0343427中に記載されているようなビニルホスホン酸誘導体である。更に適した架橋剤b)は、ペンタエリトリールジ-、ペンタエリトリールトリ-及びペンタエ

40

50

リトリールテトラアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、グリセリンジ - 及びグリセリントリアリルエーテル、ソルビトールを基礎とするポリアリルエーテル、並びにそれらのエトキシ化された別形である。本発明による方法においては、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートを使用可能であり、その際、使用されるポリエチレングリコールは、300 ~ 1000の分子量を有する。

【0074】

しかしながら、特に好ましい架橋剤 b) は、3箇所ないし15箇所でエトキシ化されたグリセリンの、3箇所ないし15箇所でエトキシ化されたトリメチロールプロパンの、3箇所ないし15箇所でエトキシ化されたトリメチロールエタンのジ - 及びトリアクリレート、特に2箇所ないし6箇所でエトキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレート、3箇所でプロポキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレートであり、並びに3箇所での混合エトキシ化された又はプロポキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレート、15箇所でエトキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレート、並びに40箇所でエトキシ化されたグリセリンの、トリメチロールエタンのもしくはトリメチロールプロパンのジ - 及びトリアクリレートである。

10

【0075】

殊に好ましい架橋剤 b) は、例えばWO03/104301号に記載される、アクリル酸もしくはメタクリル酸とエステル化してジ - 又はトリアクリレートとなった複数箇所でエトキシ化された及び/又はプロポキシ化されたグリセリンである。特に有利には、3箇所ないし10箇所でエトキシ化されたグリセリンのジアクリレート及び/又はトリアクリレートである。殊に、1箇所ないし5箇所でエトキシ化された及び/又はプロポキシ化されたグリセリンのジアクリレート又はトリアクリレートが好ましい。最も好ましくは、3箇所ないし5箇所でエトキシ化された及び/又はプロポキシ化されたグリセリンのトリアクリレートである。これらは、吸水性ポリマー中での特に低い残留含有率(一般に、10質量ppm未満)の点で優れており、かつそれをを用いて製造された吸水性ポリマーの水抽出物は、同じ温度の水と比較して、ほぼ不変の表面張力(一般に、少なくとも0.068N/m)を有する。

20

【0076】

架橋剤 b) の量は、それぞれモノマー a) に対して、有利には0.01 ~ 1質量%、特に有利には0.05 ~ 0.5質量%、殊に有利には0.1 ~ 0.3質量%である。

30

【0077】

モノマー a) と共重合可能なエチレン性不飽和モノマー c) は、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、クロトン酸アミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノネオペンチルアクリレート及びジメチルアミノネオペンチルメタクリレートである。

【0078】

水溶性ポリマー d) としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンブロン、デンブロン誘導体、ポリグリコール又はポリアクリル酸、有利にはポリビニルアルコール及びデンブロンを使用することができる。

40

【0079】

好ましい重合抑制剤は、最適な作用のために溶解された酸素を必要とする。通常は、モノマー溶液を、重合前に、例えば不活性ガス、有利には窒素での流通によって、十分に酸素不含(不活性化)にする。それによって、重合抑制剤は、その作用において明らかに弱まる。有利には、モノマー溶液の重合前の酸素含有率は、1質量ppm未満に、特に有利には0.5質量ppm未満に低下される。

【0080】

50

好適な基礎ポリマーの製造並びに更なる好適な親水性のエチレン性不飽和モノマー d) は、DE-A 1 9 9 4 1 4 2 3号、EP-A 0 6 8 6 6 5 0号、WO 0 1 / 4 5 7 5 8号及びWO 0 3 / 1 0 4 3 0 0号に記載されている。

【0081】

吸水性ポリマーは、通常は、水性モノマー溶液の重合と、選択的に引き続いてのヒドロゲルの粉碎によって得られる。好適な製造方法は、文献に記載されている。吸水性ポリマーは、例えば以下の方法によって得られる：

- バッチ法もしくは管形反応器中でのゲル重合と、引き続いての肉挽き機、押出機もしくは混練機中での粉碎 (EP-A 0 4 4 5 6 1 9号、DE-A 1 9 8 4 6 4 1 3号)
- 混練機中での重合、その際、例えば二重反転攪拌軸によって連続的に粉碎される (WO 0 1 / 3 8 4 0 2号)
- ベルト上での重合と、引き続いての肉挽き機、押出機もしくは混練機中での粉碎 (DE-A 3 8 2 5 3 6 6号、US 6, 2 4 1, 9 2 8号)
- 乳化重合、その際、既に比較的狭いゲルサイズ分布のパール重合体が生ずる (EP-A 0 4 5 7 6 6 0号)
- 大部分は連続的な作業において事前に水性モノマー溶液が噴霧され、引き続き光重合に供された織物層の現場重合 (WO 0 2 / 9 4 3 2 8号、WO 0 2 / 9 4 3 2 9号)。

【0082】

反応は、有利には、例えばWO 0 1 / 3 8 4 0 2号に記載されるように、混練機中で、又は例えばEP-A 0 9 5 5 0 8 6号に記載されるようにベルト型反応器上で実施される。

【0083】

中和は、部分的に重合後に、ヒドロゲルの段階で実施することもできる。従って、40モル%までの、有利には10~30モル%の、特に有利には15~25モル%の酸基を重合前に中和することが可能であり、その際、一部の中和剤が既にモノマー溶液に添加され、そして所望の最終中和度が、重合後にはじめてヒドロゲルの段階で調整される。モノマー溶液は、中和剤の混加によって中和することができる。ヒドロゲルは、例えば肉挽き機を用いて機械的に微粉碎でき、その際、中和剤は、噴霧されるか、散布されるか、又は注入され、次に注意深く混合してよい。そのために、得られたゲル材料は、なお数回均質化のために粉碎することができる。モノマー溶液を最終中和度にまで中和することが好ましい。

【0084】

中和されたヒドロゲルは、次いで、ベルト型乾燥機又はローラ型乾燥機を用いて、残留湿分含量が、好ましくは15質量%未満、特に10質量%未満になるまで乾燥され、その際、含水率は、EDANA (欧州不織布工業会)によって推奨される試験法第430.2-02"湿分含量 (Moisture content)"に従って測定される。しかしながら、選択的に、乾燥のために、流動床乾燥機もしくは加熱された鋤刃混合機を使用することもできる。特に白色な生成物を得るためには、有利には、このゲルの乾燥に際して、気化水の迅速な排出を保證することが好ましい。このために、乾燥温度は最適化されるべきであり、空気の供給と排出は、制御されて行われねばならず、かつその都度において十分な通風を顧慮すべきである。ゲルの固体含量が高くなればなるほど、乾燥は、当然のように容易になり、生成物はより白色となる。有利には、ゲルの乾燥前の固体含量は、従って30~80質量%である。特に、乾燥機を、窒素もしくは他の非酸化性の不活性ガスで通風することが好ましい。しかしながら選択的には、乾燥の間に、酸化的な黄変過程を避けるために、酸素分圧のみを軽く下げることができる。しかしながら一般的な場合には、十分な通風と水蒸気の排出も、更に許容可能な生成物をもたらす。色と生成物品質に関して好ましいのは、一般に、できる限り短い乾燥時間である。

【0085】

乾燥されたヒドロゲルは、有利には、微粉碎され、篩別され、この場合には、微粉碎のために通常、シリンダーミル、ピンドディスクミル (Stiftmuelen) 又はボ

10

20

30

40

50

ールミルが使用されてよい。篩別され乾燥されたヒドロゲルの粒度は、有利には1000 μm未満、特に有利には900 μm未満、殊に有利には800 μm未満であり、好ましくは100 μmより大きく、特に好ましくは150 μmより大きく、殊に有利には200 μmより大きい。

【0086】

殊に有利には、粒度(篩別分)は、106~850 μmである。粒度は、EDANA(欧州不織布工業会)によって推奨された試験方法第420.2-02"粒度分布(Particle size distribution)"によって測定される。

【0087】

基礎ポリマーは、有利には引き続き表面後架橋される。このために適切な後架橋剤は、ヒドロゲルのカルボキシル基と共有結合を形成しうる少なくとも2つの基を有する化合物である。好適な化合物は、例えばアルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミン、ポリアミドアミン、ジ-もしくはポリグリシジル化合物(例えばEP-A0083022号、EP-A0543303号及びEP-A0937736号に記載される)、二官能性もしくは多官能性のアルコール(例えばDE-C3314019号、DE-C3523617号及びEP-A0450922号に記載される)又は-ヒドロキシアシルアミド(例えばDE-A10204938号及びUS6,239,230号に記載される)である。

【0088】

更に、DE-A4020780号において、環状カーボネートが、DE-A19807502号において、2-オキサゾリドン及びそれらの誘導体、例えば2-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリドンが、DE-A19807992号において、ビス-及びポリ-2-オキサゾリジノンが、DE-A19854573号において、2-オキソテトラヒドロ-1,3-オキサジン及びそれらの誘導体が、DE-A19854574号においては、N-アシル-2-オキサゾリドンが、DE-A10204937号においては、環状尿素が、DE-A10334584号においては、二環状アミドアセタールが、EP-A1199327号においては、オキセタン及び環状尿素が、そしてWO03/031482号においては、モルホリン-2,3-ジオン及びそれらの誘導体が、好適な表面後架橋剤として記載されている。

【0089】

後架橋は、通常は、表面後架橋剤の溶液を、ヒドロゲル上にもしくは乾燥された基礎ポリマー粉末上に噴霧して実施される。噴霧に引続き、ポリマー粉末は、熱的に乾燥され、この場合架橋反応は、乾燥前並びに乾燥中に起こりうる。

【0090】

架橋剤の溶液の噴霧は、有利には、可動式の混合装置を有する混合機、例えばスクリュ-混合機、パドル混合機、ディスク混合機、鋤刃混合機及びブレード混合機中で行われる。特に有利には、垂直混合機、殊に有利には、鋤刃混合機及びパドル混合機である。好適な混合機は、例えばLoedige(登録商標)混合機、Bepex(登録商標)混合機、Nauta(登録商標)混合機、Processall(登録商標)混合機及びSchugi(登録商標)混合機である。

【0091】

熱的乾燥は、有利には、接触乾燥機中で、特に有利にはパドル乾燥機、殊に有利にはディスク乾燥機中で実施される。好適な乾燥機は、例えばBepex(登録商標)乾燥機及びNara(登録商標)乾燥機である。更に、流動床乾燥機も使用することができる。

【0092】

乾燥は、混合機それ自体中で、ジャケットの加熱又は熱風の吹き込みによって行なうことができる。後接続された乾燥機、例えば箱形乾燥機、回転管炉又は加熱可能なスクリュ-は、同様に適当である。しかし、例えば共沸蒸留を乾燥方法として利用することもできる。

【0093】

10

20

30

40

50

好ましい乾燥温度は、50～250 の範囲内、有利に50～200、特に有利に50～150である。反応型混合機又は乾燥機中での前記温度での好ましい滞留時間は、30分間未満、特に有利には10分未満である。

【0094】

本発明の更なる対象は、本発明による連続的な中和法を実施するための装置であって、
 i) 環状導管Rと、
 ii) 環状導管R中への少なくとも1つの第一の供給路 Z_1 と、
 iii) 環状導管R中への少なくとも1つの第二の供給路 Z_2 と、
 iv) 環状導管R中の少なくとも1つの熱交換器W（該熱交換器Wは、流動方向において前記供給路 Z_1 及び Z_2 の後方に存在する）と、
 v) 環状導管Rからの少なくとも1つの導出路A（該導出路Aは、流動方向において熱交換器Wの後方に存在する）と、
 vi) ポンプPと、
 vii) 選択的に、熱交換器Wと導出路Aとの間の容器Bと
 を有し、その際、少なくとも1つの第一の供給路 Z_1 は、出発物質1、例えば苛性ソーダ液が、1つ以上の供給路 Z_1 を介して供給されることを意味し、かつ少なくとも1つの第二の供給路 Z_2 は、出発物質2、例えばアクリル酸が、1つ以上の供給路 Z_2 を介して供給されることを意味する、連続的な中和法を実施するための装置である。

10

【0095】

環状導管の断面積Qは、有利には20～2000 cm^2 、特に有利には80～700 cm^2 、殊に有利には200～500 cm^2 である。環状導管Rは、有利には円形の断面を有する。

20

【0096】

供給路 Z_1 の全体は、有利には、1.5～100 cm^2 の、特に有利には6～35 cm^2 の、殊に有利には1.5～2.5 cm^2 の断面積を有する。供給路 Z_1 は、有利には円形の断面を有する。

【0097】

供給路 Z_2 の全体は、有利には、1.5～100 cm^2 の、特に有利には6～35 cm^2 の、殊に有利には1.5～2.5 cm^2 の断面積を有する。供給路 Z_2 は、有利には円形の断面を有する。

30

【0098】

ポンプPは、有利には1～1000 t/h の、特に有利には10～700 t/h の、殊に有利には100～500 t/h の輸送出力を有する。

【0099】

容器Bは、有利には1～100 m^3 の、特に有利には10～100 m^3 の、殊に有利には20～50 m^3 の容量を有する。

【0100】

供給路 Z_1 及び Z_2 は、有利には並んで配置されており、その際、供給路 Z_1 は、流動方向において供給路 Z_2 の前方にある。

【0101】

供給路 Z_1 と Z_2 の間隔は、環状導管の断面積Qの平方根の有利には10～500%、特に有利には50～300%、殊に有利には80～200%である。

40

【0102】

有利には、少なくとも2つの供給路 Z_1 及び/又は Z_2 が存在し、特に有利には2、3、4、5もしくは6つの供給路 Z_1 もしくは Z_2 が存在し、その際、供給路 Z_1 もしくは Z_2 は、有利には、それらが共通の1つの軸を有し（2つの供給路 Z_1 もしくは Z_2 の場合）又は1つの対称的な星形を形成し（少なくとも3つの供給路 Z_1 もしくは Z_2 の場合）、かつそれらの軸もしくは星形が中和された溶液の流動方向に垂直に存在する（多数の添加位置）ように配置されている。

【0103】

50

特に有利には、2、3もしくは4つの多数の添加位置が並んで配置されている。

【0104】

例えば、少なくとも8つの供給路 Z_1 が存在してよく、その際、それぞれ4つの供給路 Z_1 は、交差形で環状導管Rへと合流し、その4つ組の供給路 Z_1 の少なくとも2つは、並んでかつ互いにずれて配置されている。

【0105】

更に、少なくとも1つの第三の供給路 Z_3 は、環状導管Rへと合流してよく、その際、少なくとも1つの第三の供給路 Z_3 は、出発物質3、例えば水が、1つ以上の供給路 Z_3 を介して供給され、かつ該供給路 Z_3 は、流動方向において、供給路 Z_1 の前方にあり、かつ/又は供給路 Z_1 を取り囲んでいることを意味する。

10

【0106】

供給路 Z_3 及び Z_1 の間隔は、環状導管の断面積 Q の平方根の有利には10～500%、特に有利には50～300%、殊に有利には80～200%である。

【0107】

有利には、環状導管Rは、少なくとも1つの供給路 Z_1 ないし Z_3 でベンチュリ管として形成されている。

【0108】

それらの供給路は、特に有利には、全てが共通の1つのベンチュリ管へと合流している。

【0109】

該装置は、有利には、デッドスペースがなく、好ましい材質は、特殊鋼、例えばDIN 17007による材質番号1.4541及び番号1.4571である。

20

【0110】

それらの表面は、できる限り低い粗度を有することが望ましい。

【0111】

デッドスペースは、所定の運転に際して平均滞留時間が高められている装置区間である。

【0112】

実施例

以下の実施例のピーク温度は、Fluent 6.0で計算した。ピーク温度は、系中で生ずる最高温度である。該プログラムは、例えばFluent Deutschland GmbH (Birkenweg 14a, D-64295 Darmstadt)を通じて購入できる。他の購入先は、www.fluent.comで見つけられる。

30

【0113】

実施例1～6

実施例1～6については、図1に記載される装置を採用した。計算のために、環状導管Rの直径は、20cmに、供給路 Z_1 ないし Z_3 の直径は、それぞれ5cmに、環状導管R中の供給路 Z_3 前の質量流量は、349t/hに、環状導管R中の供給路 Z_3 前の質量流の温度は、26℃に、供給路 Z_3 と供給路 Z_1 との間隔は、20cmに、供給路 Z_1 と供給路 Z_2 との間隔は、20cmに、アクリル酸の質量流量は、11.5t/hに、50質量%の苛性ソーダ液の質量流量は、8.4t/hに、水の質量流量は、15t/hに定めた。

40

【0114】

実施例1～3は、配量順序の影響を裏付けている。

【0115】

実施例4～6においては、苛性ソーダ液と水とを予備混合している。実施例5と6においては、計算を、付加的に、環状導管Rに入る前に苛性ソーダ液/水-混合物を示される温度に冷却することについて補った。

【0116】

それらの実施例は、配量順序によってピーク温度がどのように影響されうるかを実証し

50

ている。

【 0 1 1 7 】

【 表 1 】

実施例	供給路			温度			ピーク温度
	Z ₃	Z ₁	Z ₂	NaOH	H ₂ O	AS	
1	H ₂ O	AS	NaOH	23°C	23°C	23°C	64°C
2	NaOH	H ₂ O	AS	23°C	23°C	23°C	47°C
3	AS	H ₂ O	NaOH	23°C	23°C	23°C	64°C
4	-	NaOH/H ₂ O	AS	23°C	23°C	23°C	43°C
5	-	NaOH/H ₂ O	AS	23°C*)	23°C*)	15°C	38°C
6	-	NaOH/H ₂ O	AS	15°C*)	15°C*)	15°C	35°C

NaOH: 50質量%の苛性ソーダ液

H₂O: 水

AS: アクリル酸

*) NaOH/H₂O-混合物の温度

【 0 1 1 8 】

実施例 7 ~ 9

実施例 7 ~ 9 は、実施例 1 ~ 6 と同様に計算した。

【 0 1 1 9 】

実施例 7 ~ 9 の計算のために、NaOH / H₂O - 混合物とアクリル酸を共通の1つのベンチュリ管中に配量することを採用した。ベンチュリ管の長さを、93.2 cmに定めた。その際、ベンチュリ管は、8.4 cmの区間にわたり直径10 cmに狭まり、27.6 cmの区間にわたって直径10 cmを保持し、そして57 cmの区間にわたって再び直径20 cmに拡大している。供給路Z₁と、ベンチュリ管が10 cmに狭まっている位置との間隔は、5 cmに、供給路Z₂と、供給路Z₁との間隔は、8 cmに、そしてそれぞれ2つの供給路Z₁とZ₂の直径は、3.5 cmに採用した。それぞれの両方の供給路Z₁もしくはZ₂は、向かい合って配置されており、その際、両方の供給路Z₁の接続軸は、両方の供給路Z₂の接続軸に対して90°だけ回転している。

【 0 1 2 0 】

実施例 7 ~ 9 においては、付加的に環状導管 R における質量流量の影響を調査した。実施例 8 及び 9 においては、従って、環状導管 R 中の質量流量は、計算上、50%もしくは90%だけ低減した。

【 0 1 2 1 】

【 表 2 】

実施例	混合比	供給路		温度		ピーク温度
		Z ₁	Z ₂	NaOH/H ₂ O	AS	
7	1 : 10	NaOH/H ₂ O	AS	15°C	15°C	27°C
8	1 : 5	NaOH/H ₂ O	AS	15°C	15°C	46°C
9	1 : 1	NaOH/H ₂ O	AS	15°C	15°C	69°C

【 0 1 2 2 】

それらの計算は、簡単な配量（実施例 6 及び 7 の比較）に対するベンチュリ管の利点をも裏付けている。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 3 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明による中和の例を示している。

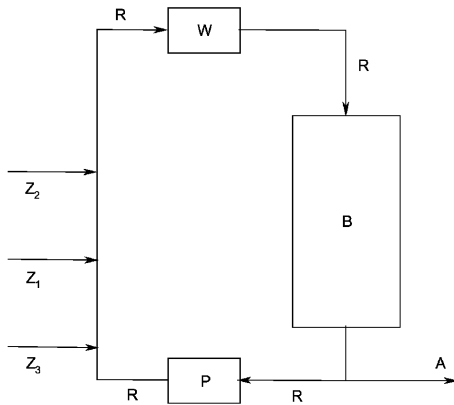
【 符号の説明 】

【 0 1 2 4 】

$Z_1 \sim Z_3$ 出発物質 1 ~ 3 の供給路、 A 導出路、 B 容器、 P ポンプ、 R 環状導管、 W 熱交換器

【 図 1 】

Figur 1



フロントページの続き

- (72)発明者 マティアス ヴァイスマンテル
ドイツ連邦共和国 ヨスグルント ドイテルバッハー シュトラーセ 2
- (72)発明者 ミヒャエル デ マルコ
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム アン デア シュタインビュクセ 61
- (72)発明者 ドミニクス ファン エスブルーク
オランダ国 ヴァウゼ プランタージェ フレートヴェーク 12
- (72)発明者 カール イェー ポッセミーアス
ベルギー国 スホーテン ハーゲンレイ 50
- (72)発明者 ロニー ド ケイ
ベルギー国 フレムデ アザレアラーン 35

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 国際公開第2003/095410(WO, A1)
特開平02-209906(JP, A)
特開昭50-142511(JP, A)
国際公開第2005/073260(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 51/41
C07C 57/04