

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年11月27日 (27.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/143293 A1

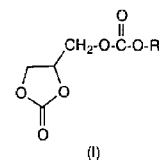
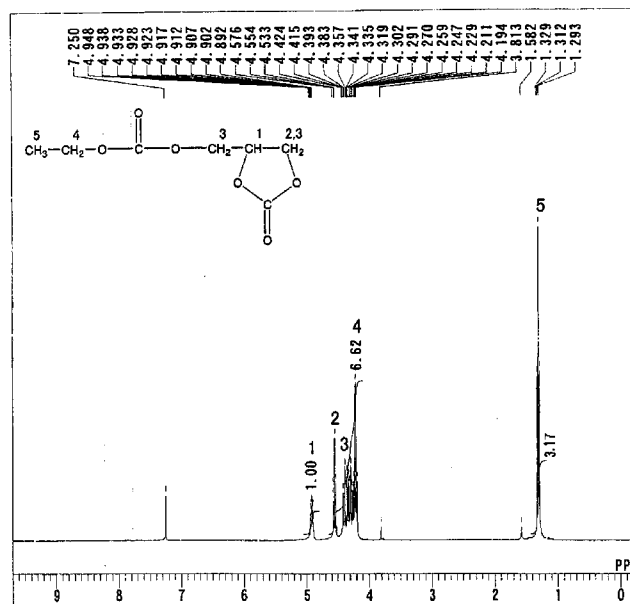
- (51) 国際特許分類:
C07D 317/36 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059368
- (22) 国際出願日: 2008年5月21日 (21.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-133885 2007年5月21日 (21.05.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1丁目 1番 2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 薩摩 道夫 (SAT-SUMA, Michio). 岸井 豊 (KISHII, Yutaka). 植谷 慶裕 (UETANI, Yoshihiro).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7番 13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: NOVEL CARBONATE COMPOUND

(54) 発明の名称: 新規なカーボネート化合物

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a carbonate compound represented by the following general formula (I) (In the formula, R represents an alkyl group having 1-6 carbon atoms or an alkoxyalkyl group having 1-6 carbon atoms.). This carbonate compound is useful, for example, as a nonaqueous solvent which enables to obtain a slightly volatile electrolyte solution for lithium batteries.

(57) 要約: 本発明は、一般式 (I) (式中、Rは炭素原子数 1~6 のアルキル基又は炭素原子数 1~6 のアルコキシアルキル基を示す。) で表わされるカーボネート化合物に関する。本発明のカーボネート化合物によれば、例えば、リチウム電池のための難揮発性の電解質

[続葉有]

WO 2008/143293 A1



SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

新規なカーボネート化合物

技術分野

[0001] 本発明は、新規なカーボネート化合物に関し、詳しくは、例えば、リチウム電池の電解質溶液のための非水溶媒として有用な新規なカーボネート化合物に関する。

背景技術

[0002] 環状カーボネート化合物は、通常、高い比誘電率を有するが、常温で固体であるか、又は高粘性の液状物であり、他方、直鎖カーボネート化合物は、通常、比誘電率は低いものの、常温で低粘性の液状物である。そこで、従来、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状カーボネート化合物とジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等の直鎖カーボネート化合物を混合することによって、比較的高い比誘電率を有すると共に、比較的低い粘性を有する非水溶媒とし、これに種々のリチウム塩を電解質として溶解させて、リチウム電池用の電解質溶液として用いている。しかし、このような非水電解質溶液は、上述したようなカーボネート化合物がいずれも低分子量易揮発性であるので、電池が異常発熱等によって100℃以上の温度に昇温した場合には電池缶が膨張し、場合によっては、電解質溶液が外部に飛散する等の危険性もある(非特許文献1参照)。

[0003] 上述したような問題を解決するために、非水溶媒として高分子物質を用いることも検討されているが、そのような高分子物質を非水溶媒とする電解質溶液を電池に用いた場合、得られる電池の電気特性が十分でないという問題のほか、電池の使用温度が高温領域に限定されるという問題がある。電解質溶液をゲル化剤にてゲル化させたゲル電解質も検討されているが、これも易揮発性の低分子量カーボネート化合物を含むので、上述した問題は依然として解決されていない。

[0004] そこで、固体高分子物質にリチウム塩を溶解させてなる高分子固体電解質もこれまでに種々提案されている(例えば、特許文献1参照)。このような高分子固体電解質は、高分子物質特有の性質である柔軟性と屈曲性に由来して、加工上の自由度にすぐれると共に、電極との密着性にすぐれることから、近年、注目されているが、従来

の電解質溶液に比べて、イオン伝導性が小さいという問題を有している。

非特許文献1: 日本化学会編「季刊化学総説第49号新型電池の材料化学」学会出版センター第108頁(2001年)

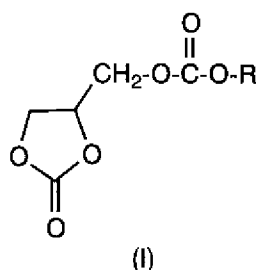
特許文献1: 特開平10-204172号公報

発明の開示

[0005] 本発明は、例えば、リチウム電池のための難揮発性の電解質溶液を与える非水溶媒として有用である新規なカーボネート化合物を提供することを目的とする。

[0006] 本発明によれば、一般式(I)

[0007] [化1]



[0008] (式中、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数1～6のアルコキシアルキル基を示す。)

で表わされるカーボネート化合物が提供される。

[0009] 本発明によるカーボネート化合物は、分子内に環状カーボネート基と直鎖カーボネート基を有し、常温で固体であるか、又は沸点が100℃以上の液体であって、非揮発性乃至難揮発性である。従って、これらのカーボネート化合物は、常温で固体であるときは、従来から知られている直鎖カーボネート化合物及び／又は環状カーボネート化合物に溶解させて溶液とするか、又はリチウム塩を混合することによって常温で液状を呈するときは、そのまま、リチウム塩溶液として、イオン伝導性にすぐれるリチウム電池のための難揮発性の電解質溶液を得ることができる。他方、上記カーボネート化合物が常温で液状であるときは、それ自体を溶媒として、これにリチウム塩を溶解させることによって、イオン伝導性にすぐれるリチウム電池のための難揮発性の電解質溶液を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]一般式(I)において、Rがエチル基であるカーボネート化合物の ^1H -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

[図2]一般式(I)において、Rがエチル基であるカーボネート化合物の ^{13}C -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

[図3]一般式(I)において、Rがメチル基であるカーボネート化合物の ^1H -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

[図4]一般式(I)において、Rがメチル基であるカーボネート化合物の ^{13}C -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

[図5]一般式(I)において、Rがブチル基であるカーボネート化合物の ^1H -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

[図6]一般式(I)において、Rがブチル基であるカーボネート化合物の ^{13}C -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

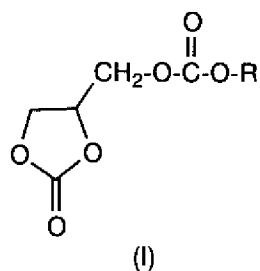
[図7]一般式(I)において、Rが3-メキシブチル基であるカーボネート化合物の ^1H -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

[図8]一般式(I)において、Rが3-メキシブチル基であるカーボネート化合物の ^{13}C -NMR(CDCl_3 溶媒)スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明によるカーボネート化合物は、一般式(I)

[0012] [化2]



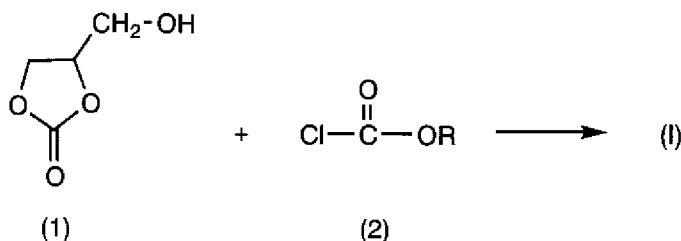
[0013] (式中、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数1～6のアルコキシアルキル基を示す。)

で表わされるものである。

[0014] ここに、上記Rが炭素原子数1～6のアルキル基であるとき、そのようなアルキル基の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基又はヘキシル基を挙げることができる。炭素原子数3以上のアルキル基は直鎖状でも分岐鎖のいずれでもよい。また、上記Rが炭素原子数1～6のアルコキシアルキル基であるとき、そのようなアルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、エトキシブチル基、ブトキシメチル基等のような直鎖状のものや、2-メトキシエチル基、3-メトキシブチル基等のような分岐鎖状のものを挙げることができる。

[0015] このような本発明によるカーボネート化合物は、下記スキームに示すように、好ましくは、有機溶剤中、塩基の存在下に、グリセリンカーボネート(又は4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン) (1)と前記Rをエステル基に有するクロロギ酸エステル(2)を脱塩化水素縮合させることによって得ることができる。

[0016] [化3]



[0017] より詳細には、グリセリンカーボネートとクロロギ酸エステルとを、最初、氷冷下で数時間、例えば、1～5時間攪拌下に反応させた後、常温で6～24時間、攪拌下に反応させて、脱塩化水素縮合させる。反応終了後、得られた反応混合物に水と有機溶媒、例えば、トルエンを加え、反応混合物から有機層を分取し、これを適宜の有機溶媒を展開液として用いてシリカゲルクロマトグラフィーに付して、目的物を含む画分を分別採取する。目的物が常温で液状であるときは、上記画分を濃縮すれば、目的物を得ることができる。目的物が常温で固体であるときは、上記濃縮物を適宜の有機溶媒から再結晶すれば、目的物を得ることができる。

[0018] 上記反応において、クロロギ酸エステルは、グリセリンカーボネート1モル部に対し

て、通常、1.0～1.5モル部、好ましくは、1.01～1.1モル部の範囲で用いられる。上記塩基は、有機塩基が好ましく、例えば、ピリジンやトリエチルアミン等が好ましく用いられる。このような塩基は、グリセリンカーボネート1モル部に対して、通常、1.0～2.0モル部、好ましくは、1.02～1.2モル部の範囲で用いられる。また、上記有機溶剤としては、上記塩基を溶解させ、反応に対して不活性であれば、特に限定されるものではないが、例えば、トルエン等の炭化水素溶媒、酢酸エチル等の低級脂肪酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類等が用いられる。

- [0019] また、別の方法として、グリセリンカーボネートとジアルキルカーボネート類を適宜の有機溶剤中、加熱して、脱アルコールさせることによっても得ることができる。

実施例

- [0020] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

[0021] 実施例1

磁気攪拌子を備えた300mL容量フラスコに乾燥窒素気流下、グリセリンカーボネート19.5g、ピリジン13.0g及びジエチルカーボネート(溶媒)75.0gを仕込み、上記混合物を氷浴にて冷却しつつ、これにクロロギ酸エチル16.3gを30分かけて滴下した。氷冷下に3時間保持した後、室温にて15時間攪拌した。得られた反応混合物に水とトルエンを加え、有機層を分別し、これをヘキサン／酢酸エチル(1:1体積比)混合溶媒を展開液とするシリカゲルクロマトグラフィーに付して、目的物を含む画分を分別採取した。この画分をエバポレータで濃縮して、前記一般式(I)においてRがエチル基である常温で液状のカーボネート化合物を収率は82%で得た。¹H-NMR(CDC₃Cl₃ 溶媒)スペクトルを図1に示し、¹³C-NMR(CDC₃Cl₃ 溶媒)を図2に示す。

[0022] 実施例2

磁気攪拌子を備えた300mL容量フラスコに乾燥窒素気流下、グリセリンカーボネート19.5g、ピリジン13.0g及びジメチルカーボネート(溶媒)75.0gを仕込み、上記混合物を氷浴にて冷却しつつ、これにクロロギ酸メチル14.2gを30分かけて滴下

した後、氷冷下に3時間保持し、更に、室温にて15時間攪拌した。このようにして得られた反応混合物に水とトルエンを加え、有機層を分別し、これをヘキサン／酢酸エチル(1:1体積比)混合溶媒を展開液とするシリカゲルクロマトグラフィーに付して、目的物を含む画分を分別採取した。この画分をエバポレータで濃縮し、得られた濃縮物をテトラヒドロフランから再結晶して、前記一般式(I)においてRがメチル基である常温で固体のカーボネート化合物を収率75%で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶媒)スペクトルを図3に示し、 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 溶媒)を図4に示す。

[0023] 実施例3

実施例1において、クロロギ酸エチル16.3gに代えて、クロロギ酸ブチル20.5gを用いた以外は、実施例1と同様にして、前記一般式(I)においてRがブチル基である常温で液状のカーボネート化合物を収率85%で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶媒)スペクトルを図5に示し、 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 溶媒)を図6に示す。

[0024] 実施例4

実施例1において、クロロギ酸エチル16.3gに代えて、クロロギ酸3-メトキシブチル25.0gを用いた以外は、実施例1と同様にして、前記一般式(I)においてRが3-メトキシブチルである常温で液状のカーボネート化合物を収率85%で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶媒)スペクトルを図7に示し、 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 溶媒)を図8に示す。

[0025] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2007年5月21日付けで出願された日本特許出願(特願2007-133885)に基づいており、その全体が引用により援用される。

また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

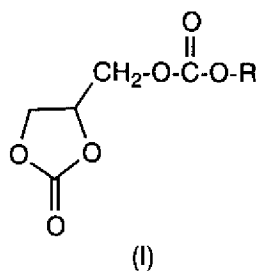
[0026] 本発明のカーボネート化合物は、分子内に環状カーボネート基と直鎖カーボネート基を有し、常温で固体であるか、又は沸点が 100°C 以上の液体であって、非揮発性乃至難揮発性である。従って、これらのカーボネート化合物は、常温で固体であるときは、従来から知られている直鎖カーボネート化合物及び／又は環状カーボネート化合物に溶解させて溶液とするか、又はリチウム塩を混合することによって常温で液

状を呈するときは、そのまま、リチウム塩溶液として、イオン伝導性にすぐれるリチウム電池のための難揮発性の電解質溶液を得ることができる。他方、上記カーボネート化合物が常温で液状であるときは、それ自体を溶媒として、これにリチウム塩を溶解させることによって、イオン伝導性にすぐれるリチウム電池のための難揮発性の電解質溶液を得ることができる。

請求の範囲

[1] 一般式(I)

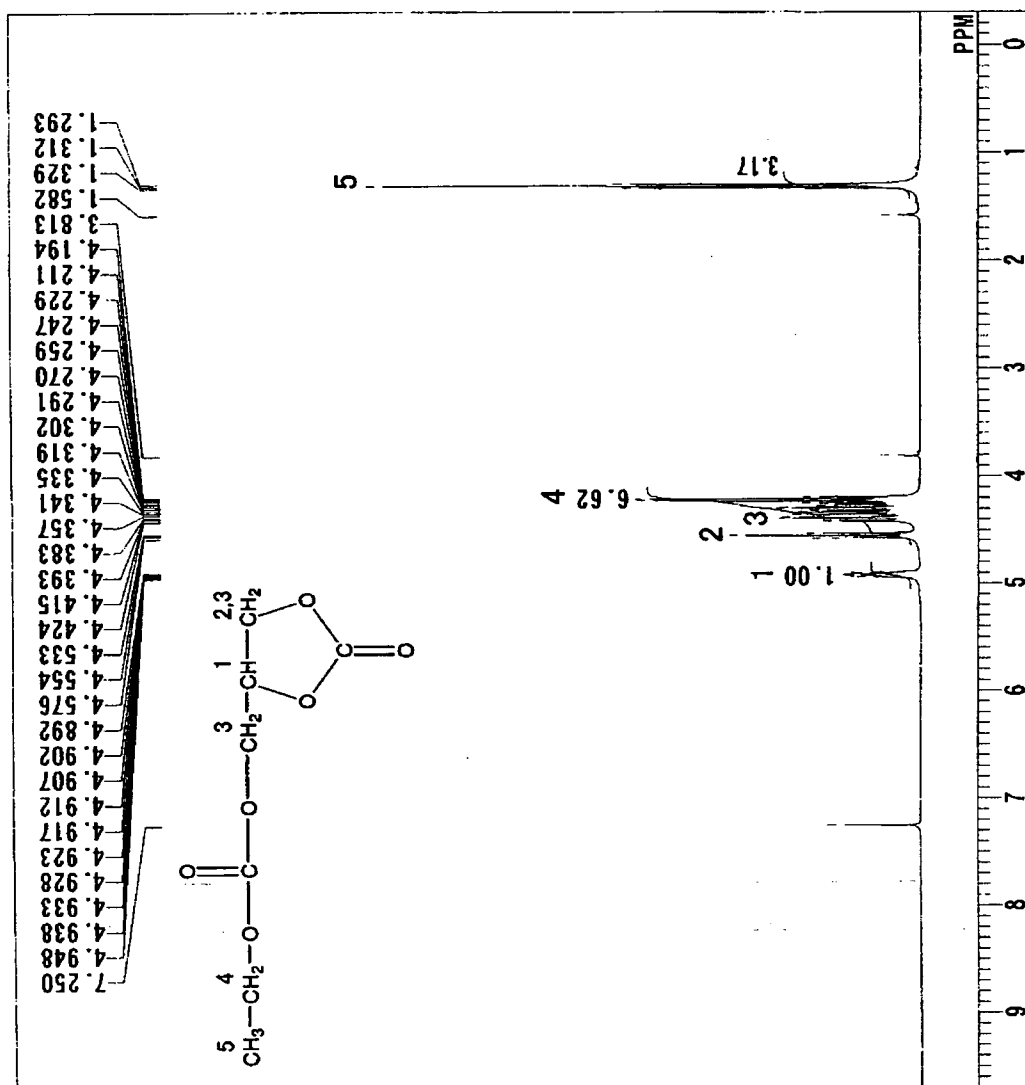
[化1]



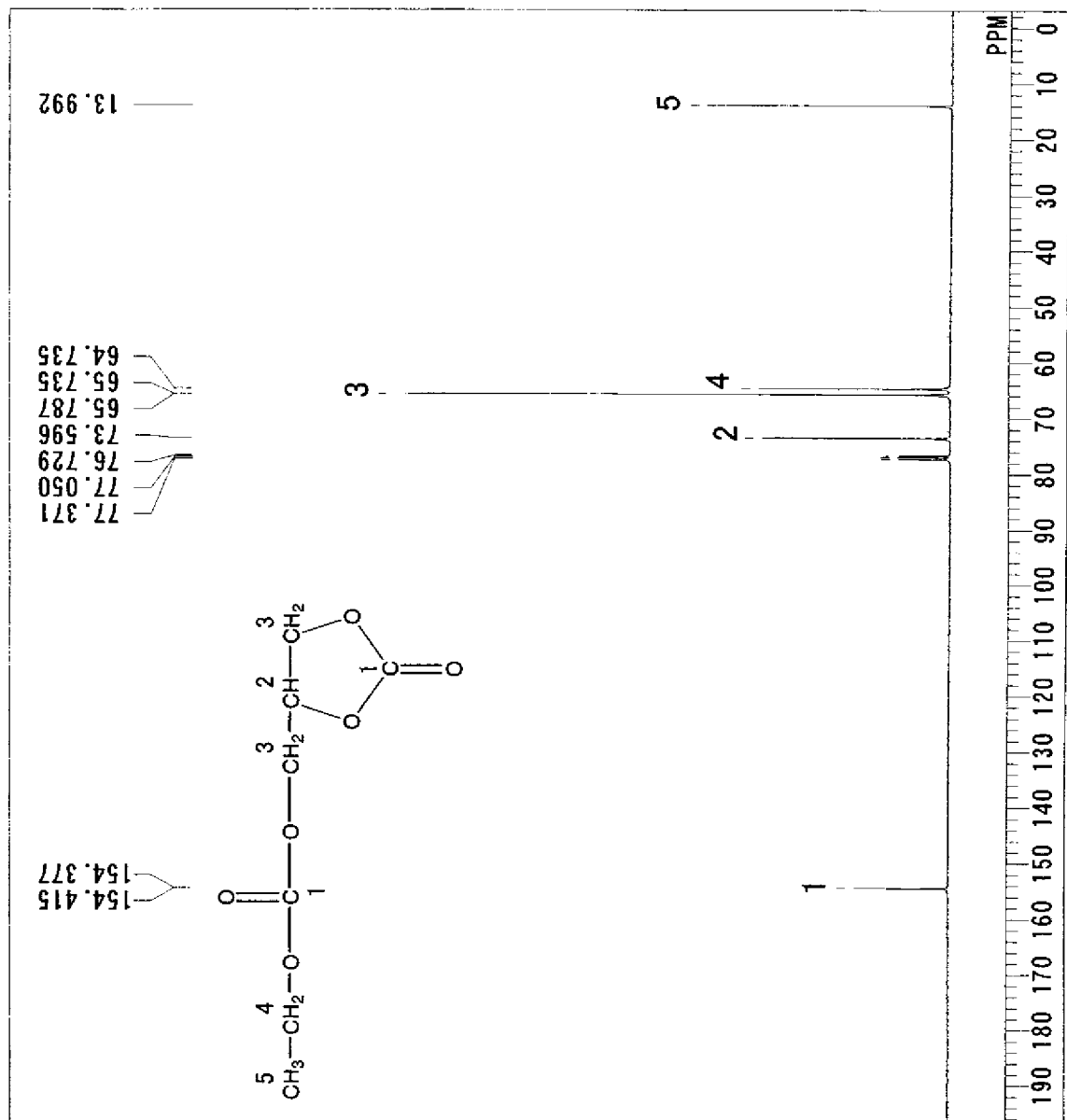
(式中、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数1～6のアルコキシアルキル基を示す。)

で表わされるカーボネート化合物。

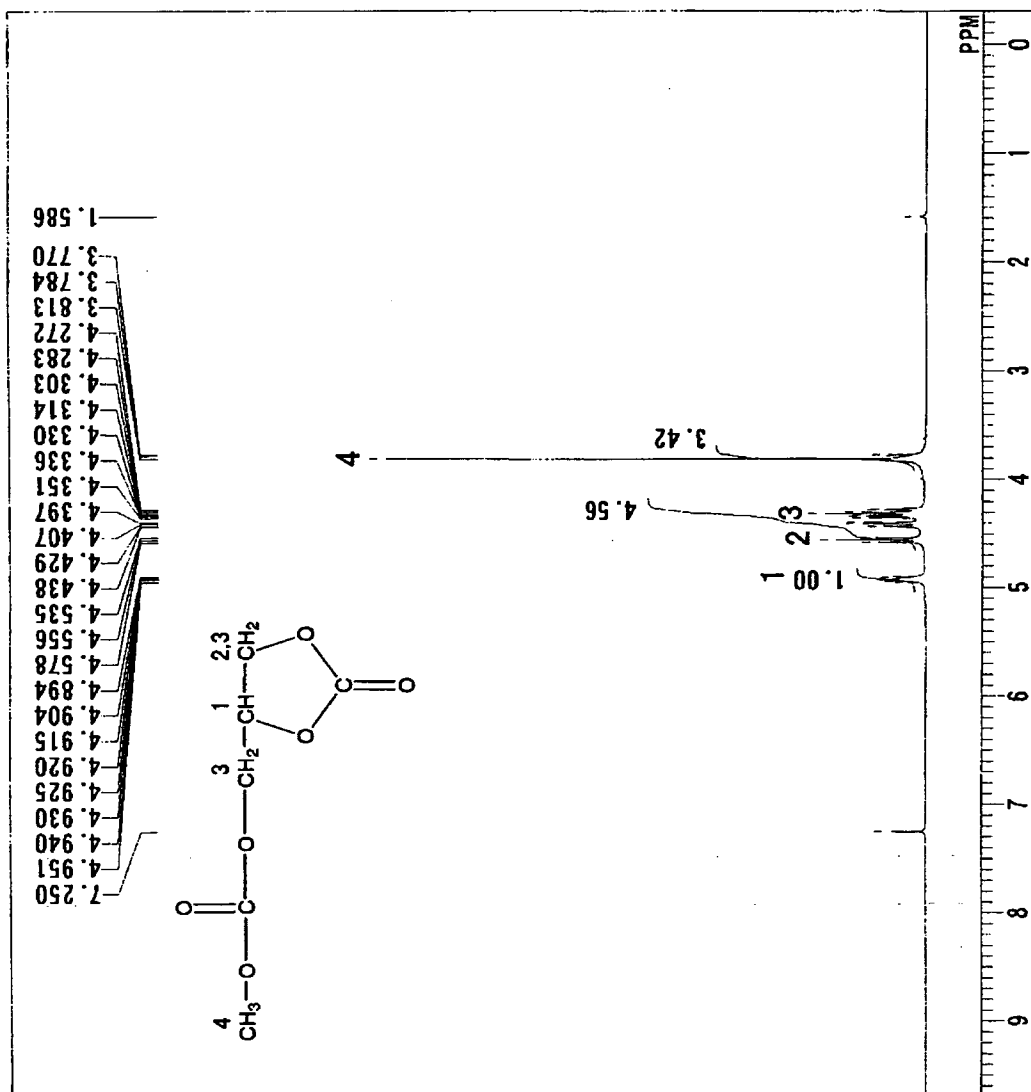
[図 1]



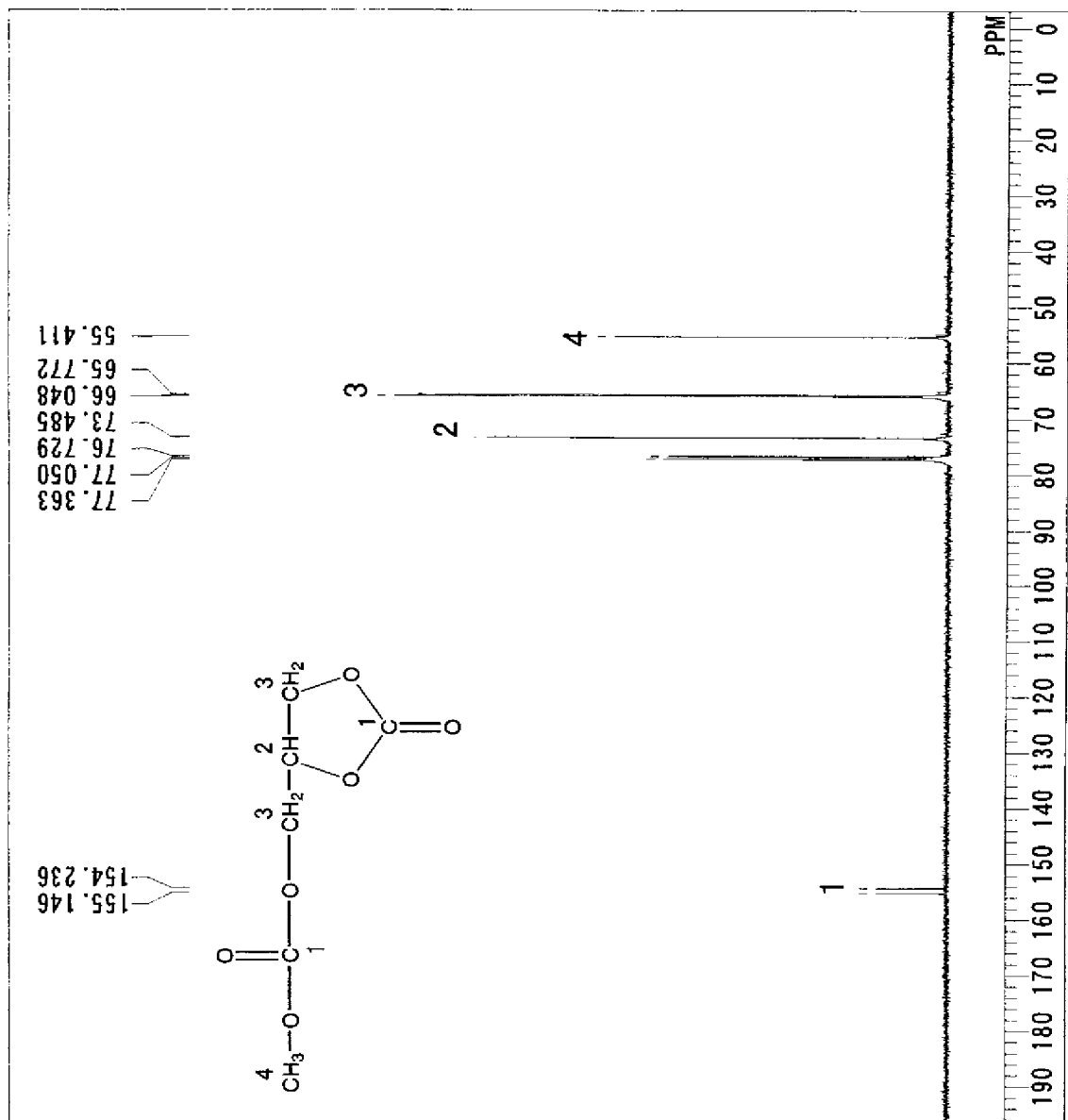
[図2]



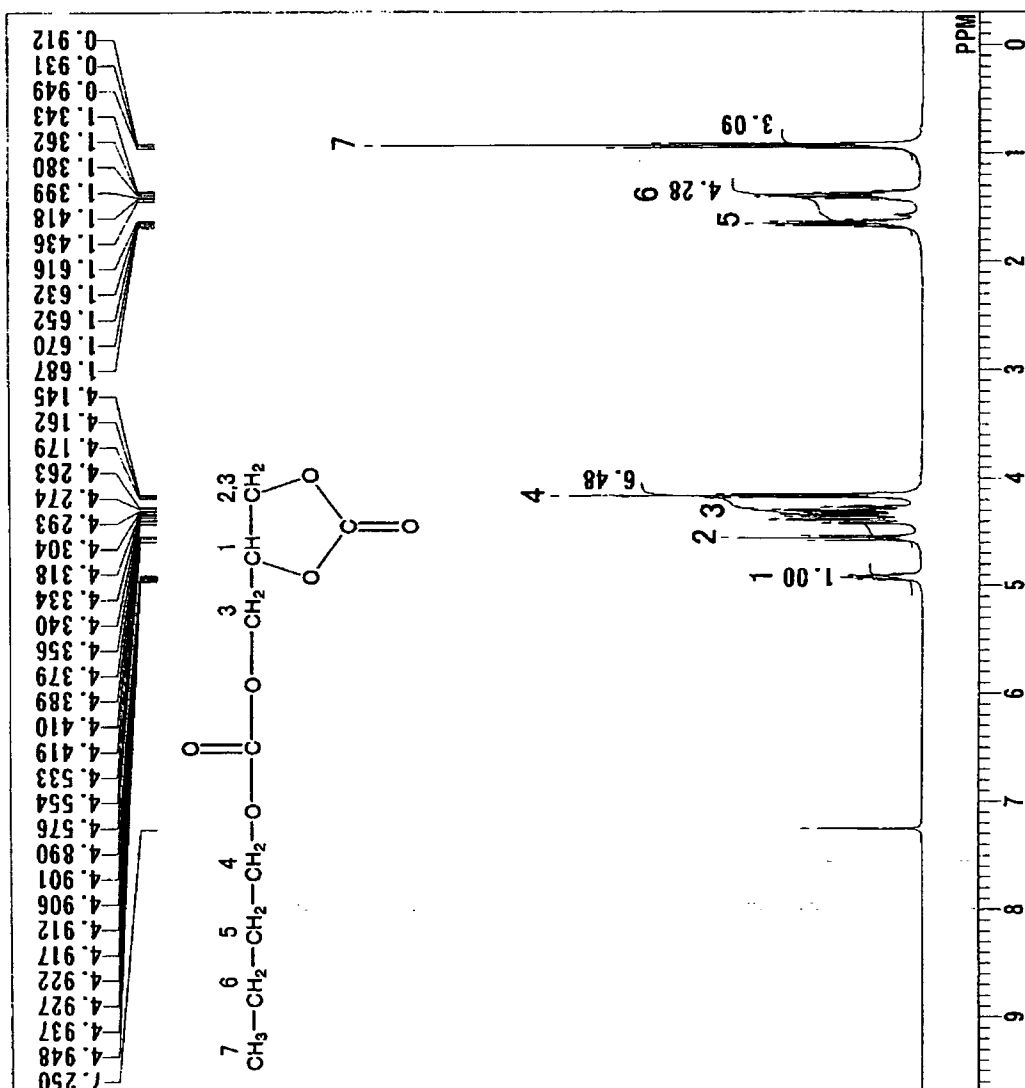
[図 3]

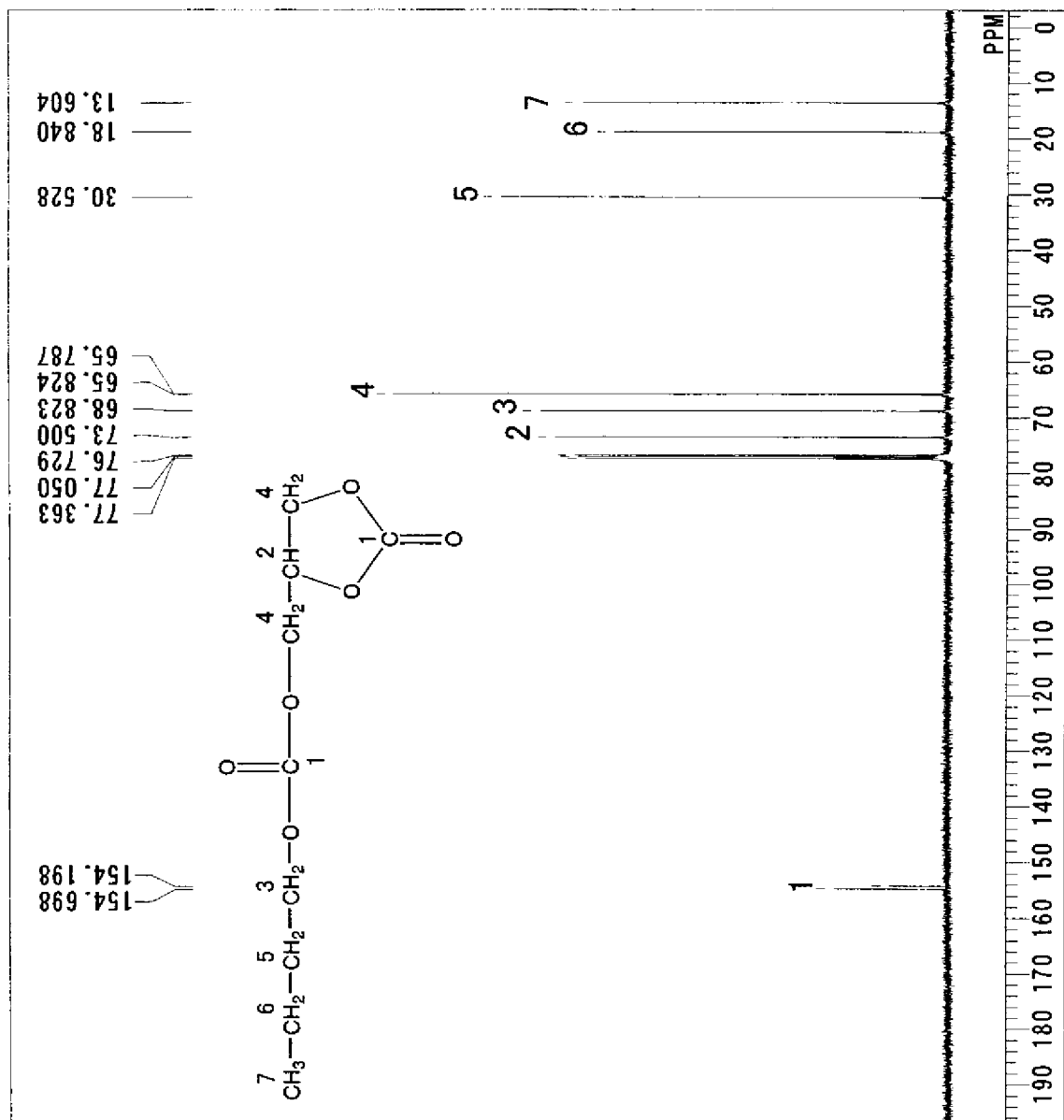


[図4]

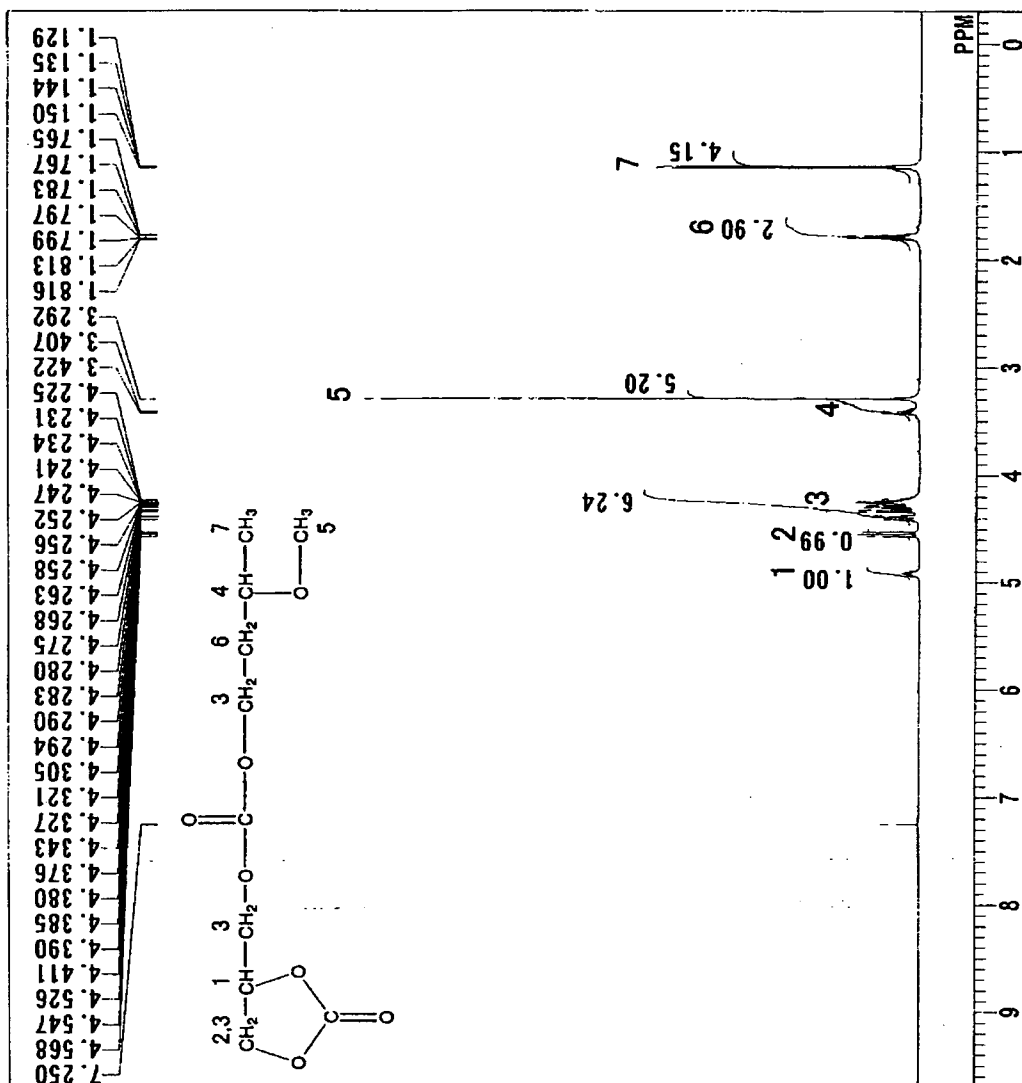


[図 5]

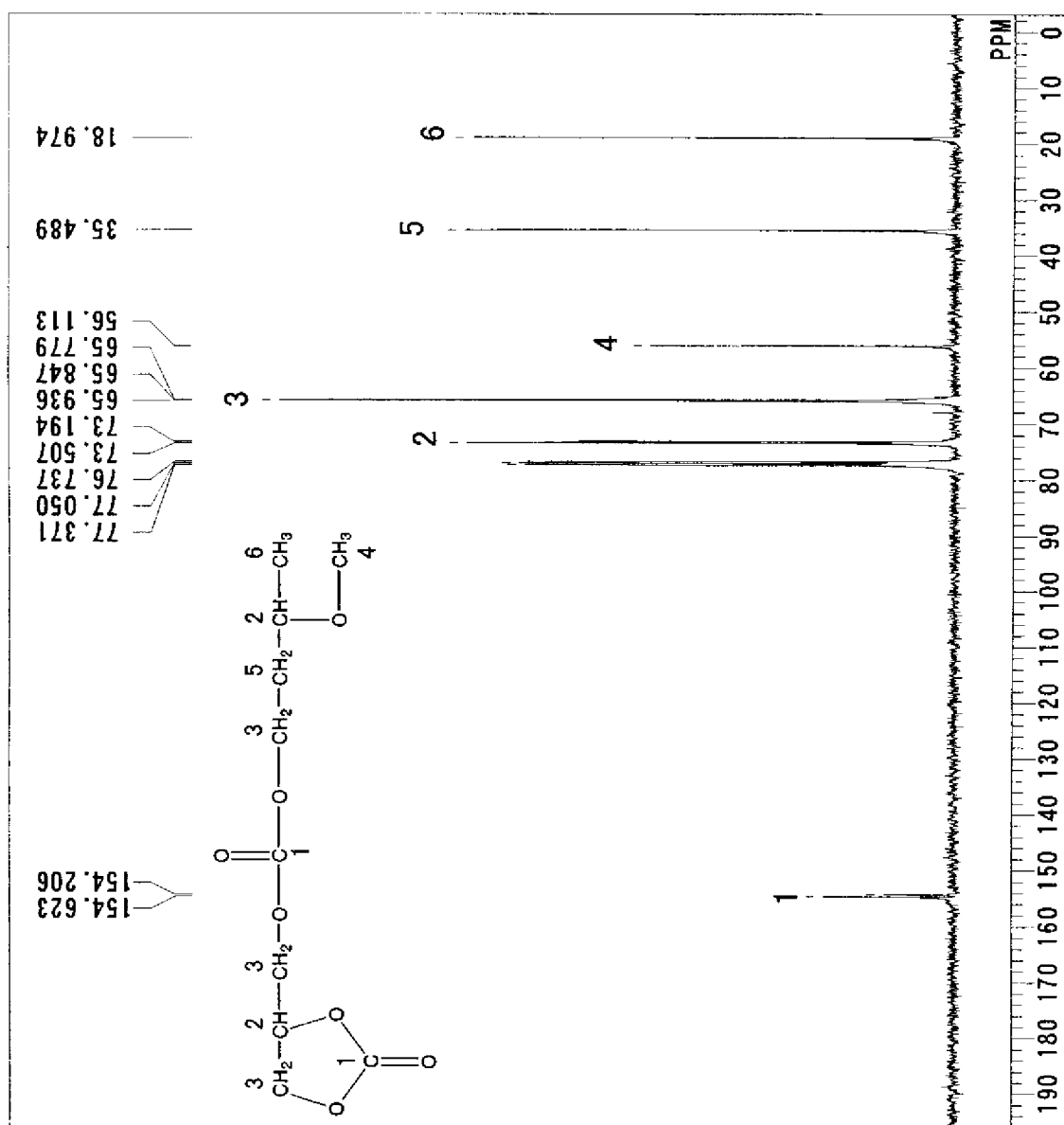




[図 7]



[8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D317/36 (2006.01) i, H01M10/36 (2006.01) n

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)

C07D317/36, H01M10/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAlpha (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-040885 A (Toyota Motor Corp.),	1
Y	13 February, 2003 (13.02.03), Full text (Family: none)	1
X	JP 2003-520211 A (LG Chemical Co., Ltd.),	1
Y	02 July, 2003 (02.07.03), Full text & WO 2001/052340 A1 & EP 1173899 A1 & US 2003/0087162 A1	1
X	JP 11-354385 A (Mitsui Chemicals, Inc.),	1
Y	24 December, 1999 (24.12.99), Claims; example 4 & EP 0908905 A2 & US 6315918 B1	1



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
09 June, 2008 (09.06.08)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2008 (17.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 55-141482 A (Societe Nationale des Poudres et Explosifs), 05 November, 1980 (05.11.80), Claims; example 39 & EP 0018259 A1 & US 4423235 A1	1
X	JP 10-512390 A (SRI International), 24 November, 1998 (24.11.98), Claims; page 30, table I (No.P9); example 3 & WO 1996/021639 A1 & US 5731104 A	1
X	US 4584408 A (THE DOW CHEMICAL CO.), 22 April, 1986 (22.04.86), Page 4, table I (Carbonate Reactant); Claim 1 (Family: none)	1
X	US 5091543 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.), 25 February, 1992 (25.02.92), Page 6, table 3 (EX. 24) (Family: none)	1
X	US 4658041 A (THE DOW CHEMICAL CO.), 14 April, 1987 (14.04.87), Example 31 (Family: none)	1
Y	JP 07-165751 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 27 June, 1995 (27.06.95), Full text (Family: none)	1
Y	JP 10-251400 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Full text (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07D317/36(2006.01)i, H01M10/36(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07D317/36, H01M10/36			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 8 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2003-040885 A（トヨタ自動車株式会社） 2003.02.13, 全文 （ファミリーなし）	1 1	
X Y	JP 2003-520211 A（エルジー・ケミカル・カンパニー・リミテッド） 2003.07.02, 全文 & WO 2001/052340 A1 & EP 1173899 A1 & US 2003/0087162 A1	1 1	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 0 9 . 0 6 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 1 7 . 0 6 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 松浦 安紀子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 2	4 C 4 0 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-354385 A (三井化学株式会社)	1
Y	1999. 12. 24, 特許請求の範囲、実施例 4 & EP 0908905 A2 & US 6315918 B1	1
X	JP 55-141482 A (ソシエテ・ナショナル・デ・プードル・エ・エク スプロジフ) 1980. 11. 05, 特許請求の範囲、実施例 3 9 & EP 0018259 A1 & US 4423235 A1	1
X	JP 10-512390 A (エス・アール・アイ・インターナショナル) 1998. 11. 24, 特許請求の範囲、第 30 頁表 I (番号 P 9)、実施例 3 & WO 1996/021639 A1 & US 5731104 A	1
X	US 4584408 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1986. 04. 22, 第 4 頁 TABLE I (Carbonate Reactant)、Claim 1 (ファミリーなし)	1
X	US 5091543 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 1992. 02. 25, 第 6 頁 TABLE 3 (EX. 24) (ファミリーなし)	1
X	US 4658041 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1987. 04. 14, EXAMPLE 31 (ファミリーなし)	1
Y	JP 07-165751 A (日本石油株式会社) 1995. 06. 27, 全文 (ファミリーなし)	1
Y	JP 10-251400 A (住友化学工業株式会社) 1998. 09. 22, 全文 (ファミリーなし)	1