

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-513510

(P2010-513510A)

(43) 公表日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.

C07C 51/367 (2006.01)
C07C 65/21 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
C08G 75/32 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07C 51/367
C07C 65/21
C08G 73/06
C08G 75/32
C07B 61/00

テーマコード(参考)

4H006
4H039
4J030
4J043
300

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2009-542889 (P2009-542889)
(86) (22) 出願日 平成19年12月18日 (2007.12.18)
(85) 翻訳文提出日 平成21年7月24日 (2009.7.24)
(86) 國際出願番号 PCT/US2007/025918
(87) 國際公開番号 WO2008/082551
(87) 國際公開日 平成20年7月10日 (2008.7.10)
(31) 優先権主張番号 60/876,571
(32) 優先日 平成18年12月21日 (2006.12.21)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100127926
弁理士 結田 純次
(74) 代理人 100140132
弁理士 竹林 則幸
(74) 代理人 100091731
弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】芳香族酸のエーテルの合成方法

(57) 【要約】

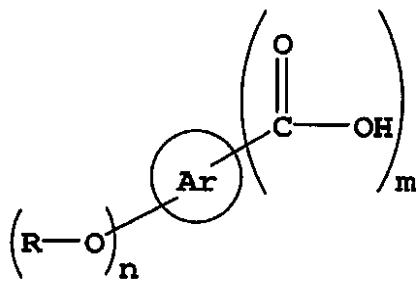
芳香族酸のエーテルは、銅(I)または銅(II)源および銅に配位するシップ塩基配位子を含有する反応混合物でハロゲン化芳香族酸から製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】

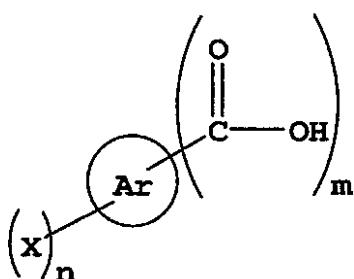


10

(式中、ArはC₆～C₂₀単環または多環式芳香族核であり、Rは一価の有機基であり、nおよびmはそれぞれ独立してゼロではない値であり、そしてn+mは8以下である)の構造によって表される芳香族酸のエーテルの製造方法であって、

(a) 式 II

【化 2】



20

II

(式中、各Xは独立してCl、BrまたはIであり、そしてAr、nおよびmは上述の通りである)

30

の構造によって表されるようなハロゲン化芳香族酸を、

(i) アルコラートRO⁻M⁺(ここで、MはNaまたはKである)を含有する極性プロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒またはアルコール溶媒であって、ここで極性プロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒またはアルコール溶媒がROHであるか、ROHより酸性度の低い溶媒であるかのどちらかである、

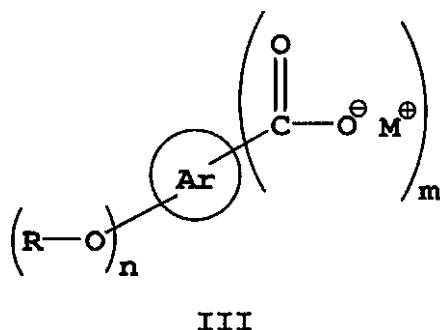
(ii) 銅(I)または銅(II)源、および

(iii) シップ塩基を含む、銅に配位する配位子と接触させて反応混合物を形成する工程と、

(b) 反応混合物を加熱して式 III

40

【化 3】



10

の構造によって表されるような、工程 (a) の生成物の m - 塩基の塩を形成する工程と、(c) 場合により、式 III m - 塩基の塩を、それが形成される反応混合物から分離する工程と、

(d) 式 III m - 塩基の塩を酸と接触させてそれから芳香族酸のエーテルを形成する工程と

を含む方法。

【請求項 2】

ハロゲン化芳香族酸が、2 - ブロモ安息香酸、2 , 5 - ジブロモ安息香酸、2 - ブロモ - 5 - ニトロ安息香酸、2 - ブロモ - 5 - メチル安息香酸、2 - クロロ安息香酸、2 , 5 - ジクロロ安息香酸、2 - クロロ - 3 , 5 - ジニトロ安息香酸、2 - クロロ - 5 - メチル安息香酸、2 - ブロモ - 5 - メトキシ安息香酸、5 - ブロモ - 2 - クロロ安息香酸、2 , 3 - ジクロロ安息香酸、2 - クロロ - 4 - ニトロ安息香酸、2 , 5 - ジクロロテレフタル酸、2 - クロロ - 5 - ニトロ安息香酸、2 , 5 - ジブロモテレフタル酸、および2 , 5 - ジクロロテレフタル酸からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 (a) で、ハロゲン化芳香族酸の 1 当量当たり合計約 $n + m \sim n + m + 1$ 規定当量の $\text{RO}^- \text{M}^+$ を反応混合物に添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

銅源が Cu(I) 塩、 Cu(II) 塩、またはそれらの混合物を含む請求項 1 に記載の方法。

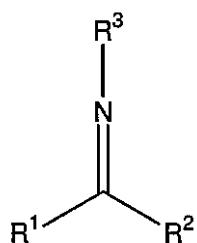
【請求項 5】

銅源が、 CuCl 、 CuBr 、 CuI 、 Cu_2SO_4 、 CuNO_3 、 CuCl_2 、 CuBr_2 、 CuI_2 、 CuSO_4 、 $\text{Cu(NO}_3)_2$ 、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

配位子が式 IV

【化 4】



40

IV

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、置換および非置換 $C_1 \sim C_{16}$ の n - アルキル、イソ - アルキルおよび第三アルキル基；および置換および非置換 $C_6 \sim C_3$

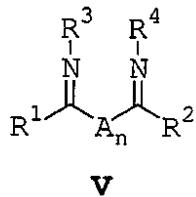
50

₀ のアリールおよびヘテロアリール基から選択される)
の構造によって表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

配位子が式 V

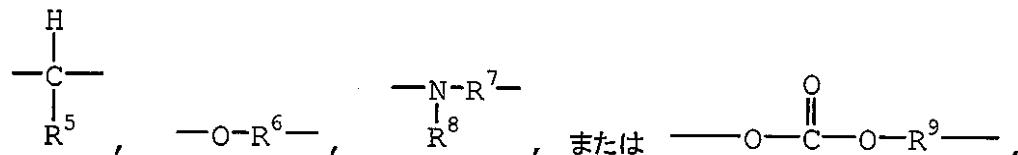
【化 5】



10

(式中、A は、

【化 6】



20

からなる群から選択され、

R¹、R²、R³ および R⁴ はそれぞれ独立して、置換および非置換 C₁ ~ C₁₆ の n - アルキル、イソ - アルキルおよび第三アルキル基；および置換および非置換 C₆ ~ C₃₀ のアリールおよびヘテロアリール基から選択され；

R⁵ は、H、置換および非置換 C₁ ~ C₁₆ の n - アルキル、イソ - アルキルおよび第三アルキル基；および置換および非置換 C₆ ~ C₃₀ のアリールおよびヘテロアリール基；およびハロゲンから選択され；

R⁶、R⁷、R⁸ および R⁹ はそれぞれ独立して、H または置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ の n - アルキル、イソ - アルキルもしくは第三アルキル基から選択され、そして n = 0 または 1 である)

の構造によって表される請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

n = 0、または R³ および R⁴ が一緒になって 2 つの窒素原子に結合した C₁H₃ - C - C - C₁H₃ 部分を形成する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

配位子が N₂ 、 N₂ - ジメチル - 2 , 3 - デイミノブタンおよび N₂ - ジ (トリフルオロメチルベンゼン) - 2 , 3 - デイミノエタンから選択される請求項 1 に記載の方法。

。

【請求項 10】

銅源を、反応混合物に添加する前に配位子と化合させる工程をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

銅源が CuBr または CuBr₂ を含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 12】

銅が、ハロゲン化芳香族酸のモルを基準として約 0.1 ~ 約 5 モル % の量で供される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

配位子が、銅の 1 モル当たり約 1 ~ 約 2 モル当量の量で供される請求項 1 に記載の方法。

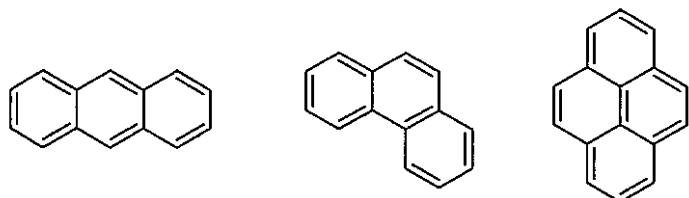
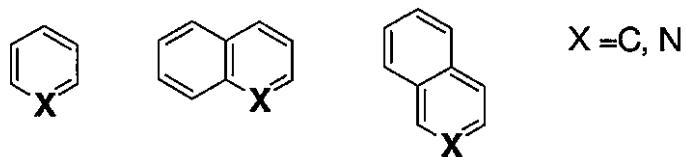
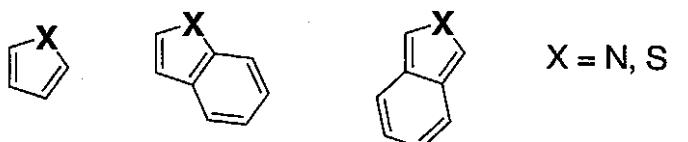
。

【請求項 14】

R が、C₁ ~ C₁₂ アルキル基、アリール基および次式：

50

【化7】



10

20

30

40

の構造によって表される基からなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項15】

RがC₁～C₄アルキル基またはフェニル基を含む請求項14に記載の方法。

【請求項16】

アルコール溶媒がROHを含む請求項1に記載の方法。

【請求項17】

ハロゲン化芳香族ヒドロキシ酸が2,5-ジプロモテレフタル酸または2,5-ジクロロテレフタル酸を含み；Rがメチル、エチル、i-プロピル、i-ブチルまたはフェニルを含み；アルコール溶媒がROHを含むかまたはROHより酸性度が低く；銅源がCuBr、CuBr₂、またはCuBrとCuBr₂との混合物を含み；銅源が、ハロゲン化芳香族酸のモルを基準として約0.1～約5モル%の量で供され；配位子がN,N'-ジメチル-2,3-ジイミドブタンおよびN,N'-ジ(トリフルオロメチルベンゼン)-2,3-ジイミノエタンから選択され；そして配位子が銅の1モル当たり約1～約2モル当量の量で供される請求項1に記載の方法。

【請求項18】

芳香族酸のエーテルを、それから化合物、モノマー、オリゴマーまたはポリマーを製造するための反応にかける工程をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項19】

製造されたポリマーが、ピリドビスイミダゾール、ピリドビスチアゾール、ピリドビスオキサゾール、ベンゾビスイミダゾール、ベンゾビスチアゾール、およびベンゾビスオキサゾール部分からなる群の少なくとも1つのメンバーを含む請求項18に記載の方法。

【請求項20】

製造されたポリマーがピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジアルコキシ-p-フェニレン)ポリマーを含む請求項19に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、あらゆる目的のために本明細書の一部として全体を援用される、2006年12月21日出願の米国仮特許出願第60/876,571号の優先権を主張するものである。

【0002】

50

本発明は、中間体としてのまたはポリマーを製造するためのモノマーとしての使用などの様々な目的のために有益であるヒドロキシ芳香族酸のエーテルの製造に関する。

【背景技術】

【0003】

芳香族酸のエーテルは、医薬品および作物保護に活性な化合物を含む多くの有益な物質の製造における中間体および添加物として有用であり、高性能剛性ロッドポリマー、例えば、電子用途向けの線状剛性オリゴアントラニルアミド [非特許文献 1] およびポリピリドビスイミダゾールなど [例えば、非特許文献 2 を参照されたい] の製造におけるモノマーとしても有用である。

【0004】

2,5-ジアルコキシおよび2,5-ジアレーンオキシテレフタル酸の既存製造方法は、相当する2,5-アルコキシおよび2,5-ジアレーンオキシテレフタル酸エステルを形成するための2,5-ジヒドロキシテレフタル酸の段階的アルキル化、引き続く酸へのエステルの脱アルキル化を含む。n-ヒドロキシ芳香族酸をn-アルキル硫酸と塩基性条件下に接触させることによって、n-ヒドロキシ芳香族酸をn-アルコキシ芳香族酸に変換することができる。かかる変換反応を行う好適な一方法は、特許文献1に記載されている通りである。収率は中程度～低く、生産性は低く、かつ、2段階法が必要である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】オーストリア国特許第265,244号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Wuら、Organic Letters、6(2)(2004)、229-232ページ

【非特許文献2】Beersら、High-Performance Fibres(2000)、93-155ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

それ故、芳香族酸のエーテルが小および大規模運転で、ならびに回分式および連続運転で経済的に、そして高収率および高生産性で製造できる方法の必要性は依然としてある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本明細書に開示される発明は、芳香族酸のエーテルの製造方法、かかるエーテルを変換することができる製品の製造方法。かかる方法の使用、およびかかる方法によって得られる、および得ることができる製品を含む。

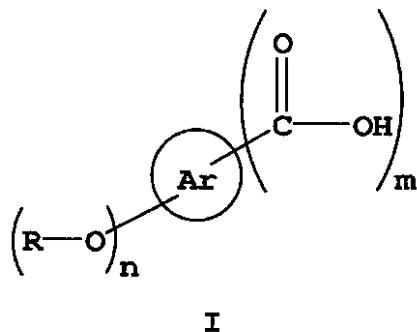
【0009】

本明細書の方法の一実施形態は、

式 I

40

【化1】

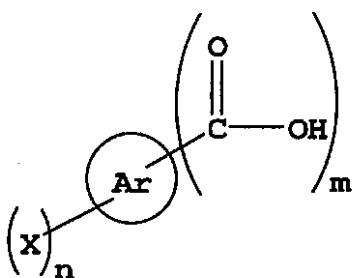


10

(式中、ArはC₆～C₂₀単環または多環式芳香族核であり、Rは一価の有機基であり、nおよびmはそれぞれ独立して非ゼロの値であり、そしてn+mは8以下である)の構造によって表される芳香族酸のエーテルの製造方法であって、

(a) 式II

【化2】



20

II

(式中、各Xは独立してCl、BrまたはIであり、そしてAr、nおよびmは上述の通りである)

の構造によって表されるようなハロゲン化芳香族酸を、

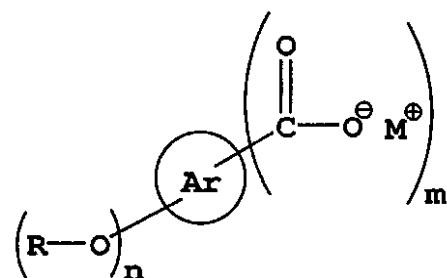
(i) ROHであるか、ROHより酸性度の低い溶媒であるかのどちらかである、アルコラートRO⁻M⁺(ここで、MはNaまたはKである)を含有する極性プロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒またはアルコール溶媒、

(ii) 銅(I)または銅(II)源、および

(iii) シップ塩基を含む、銅に配位する配位子と接触させて反応混合物を形成する工程と、

(b) 前記反応混合物を加熱して式III

【化3】



40

III

の構造によって表されるような、工程(a)の生成物のm-塩基性塩を形成する工程と、

(c) 場合により、式III-m-塩基性塩を、それが形成される反応混合物から分離する工程と、

50

(d) 式 I I I m - 塩基性塩を酸と接触させてそれから芳香族酸のエーテルを形成する工程と
を含む方法を提供する。

【0010】

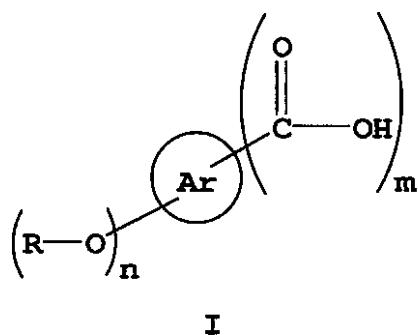
本発明の別の実施形態は、式 I の構造によって一般に表される芳香族酸のエーテルを製造し、次にそのように製造されたエーテルを、それから化合物、モノマー、オリゴマーまたはポリマーを製造するための反応（多段階反応を含む）にかけることによる化合物、モノマー、オリゴマーまたはポリマーの製造方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、式 I

【化4】



I

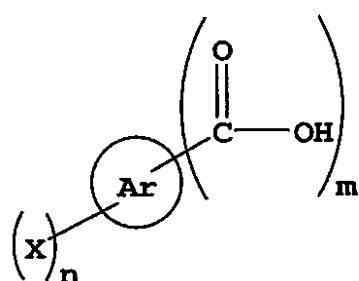
（式中、ArはC₆～C₂₀単環または多環式芳香族核であり、Rは一価の有機基であり、nおよびmはそれぞれ独立して非ゼロの値であり、そしてn+mは8以下である）
の構造によって表される芳香族酸のエーテルの、改善された収率および生産性を有する製造方法を提供する。

【0012】

本明細書の方法の一実施形態は、

(a) 式 I I

【化5】



II

（式中、各Xは独立してCl、BrまたはIであり、そしてAr、nおよびmは上述の通りである）

の構造によって表されるようなハロゲン化芳香族酸を、

(i) ROHであるか、ROHより酸性度の低い溶媒であるかのどちらかである、アルコラートRO⁻M⁺（ここで、MはNaまたはKである）を含有する極性プロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒またはアルコール溶媒、

(ii) 銅(I)または銅(II)源、および

(iii) シップ塩基を含む、銅に配位する配位子
と接触させて反応混合物を形成する工程と、

(b) 前記反応混合物を加熱して式 I I I

10

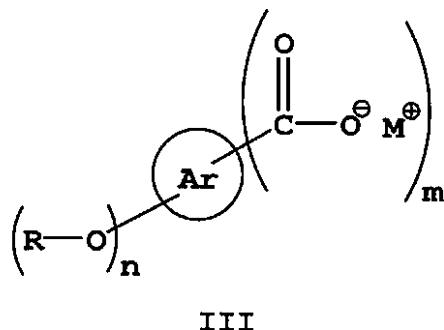
20

30

40

50

【化6】



10

の構造によって表されるような、工程(a)の生成物のm-塩基性塩を形成する工程と、(c)場合により、式III-m-塩基性塩を、それが形成される反応混合物から分離する工程と、

(d)式III-m-塩基性塩を酸と接触させてそれから芳香族酸のエーテルを形成する工程とによって進行する。

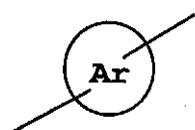
【0013】

式I、IIおよびIIIにおいて、ArはC₆～C₂₀単環または多環式芳香族核であり；nおよびmはそれぞれ独立して非ゼロの値であり、そしてn+mは8以下であり；Rは一価の有機基であり；式IIにおいて、各Xは独立してCl、BrまたはIである。

20

【0014】

【化7】



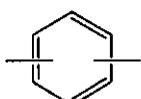
によって表される基は、芳香環上の、または構造が多環式であるときは数芳香環上の異なる炭素原子からのn+m個の水素の除去によって形成されるn+m値のC₆～C₂₀単環または多環式芳香族核である。基「Ar」は置換または非置換であってもよく；非置換であるとき、それは炭素および水素のみを含有する。

30

【0015】

好適なAr基の一例は、下に示されるようなフェニレンであり、ここではn=m=1である。

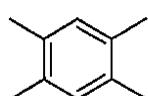
【化8】



好みしいAr基は、下に示され、ここではn=m=2である。

40

【化9】

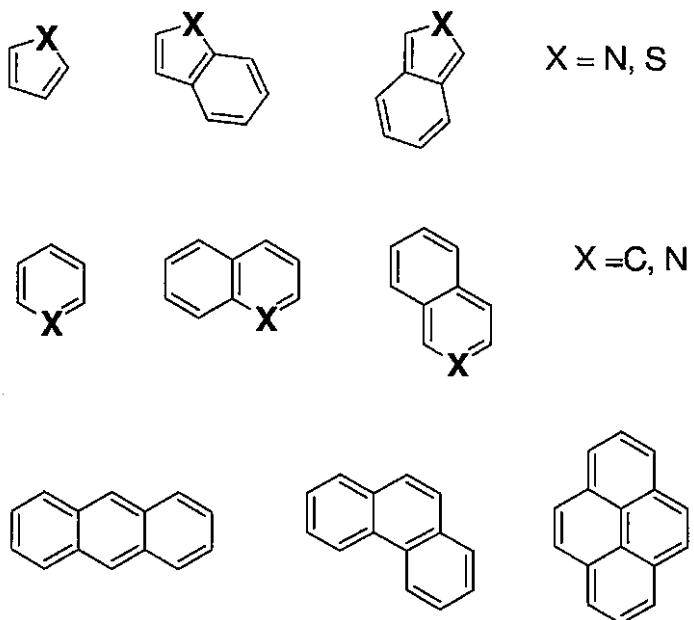


【0016】

一価の基Rは一価の有機基である。好みしくは、RはC₁～C₁₂アルキル基またはアリール基である。より好みしくは、RはC₁～C₄アルキル基またはフェニルである。特に好適なR基の例には、限定なしにメチル、エチル、i-プロピル、i-ブチル、およびフェニルが挙げられる。Rの幾つかの他の非限定的な例は下に示される：

50

【化10】



10

20

30

【0017】

「m-塩基性塩」は、この用語が本明細書で用いるところでは、置換可能な水素原子を有するm個の酸基を各分子中に含有する酸から形成される塩である。

【0018】

本発明の方法で出発原料として使用されるべき、様々なハロゲン化芳香族酸は、商業的に入手可能である。例えば、2-プロモ安息香酸は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin) から入手可能である。しかしながら、それは、Sassonら、Journal of Organic Chemistry 51(15)(1986)、2880-2883ページに記載されているようにプロモメチルベンゼンの酸化によって合成することができる。使用することができる他のハロゲン化芳香族酸には、限定なしに2,5-ジプロモ安息香酸、2-プロモ-5-ニトロ安息香酸、2-プロモ-5-メチル安息香酸、2-クロロ安息香酸、2,5-ジクロロ安息香酸、2-クロロ-3,5-ジニトロ安息香酸、2-クロロ-5-メチル安息香酸、2-プロモ-5-メトキシ安息香酸、5-プロモ-2-クロロ安息香酸、2,3-ジクロロ安息香酸、2-クロロ-4-ニトロ安息香酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2-クロロ-5-ニトロ安息香酸、2,5-ジプロモテレフタル酸、および2,5-ジクロロテレフタル酸が含まれ、それらの全てが商業的に入手可能である。好ましくは、ハロゲン化芳香族酸は、2,5-ジプロモテレフタル酸または2,5-ジクロロテレフタル酸である。

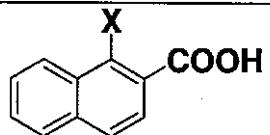
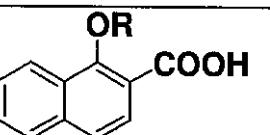
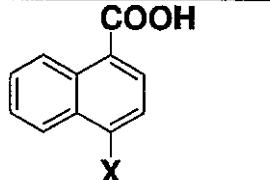
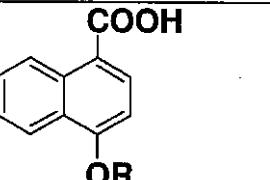
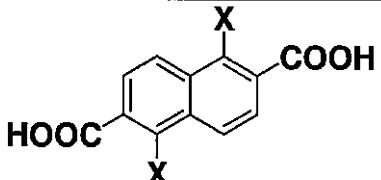
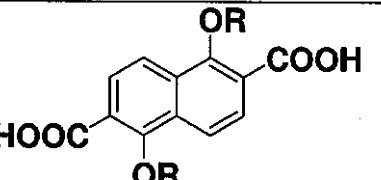
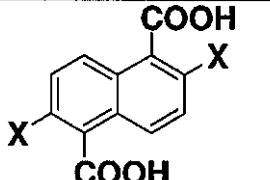
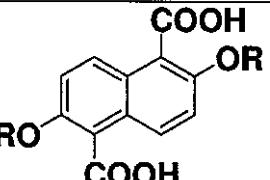
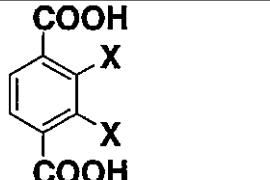
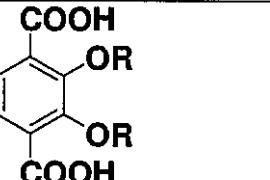
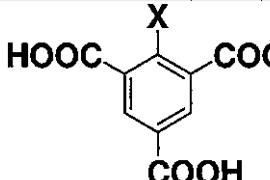
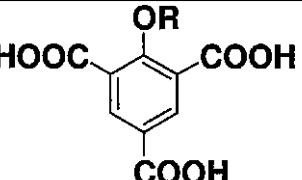
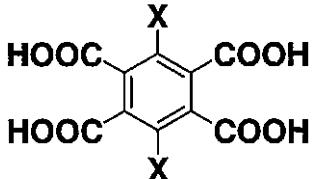
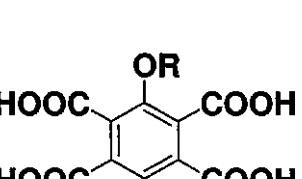
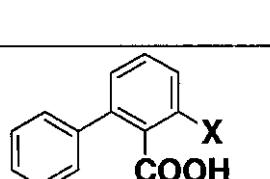
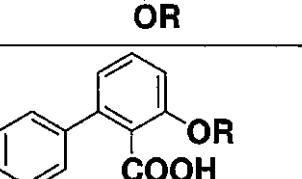
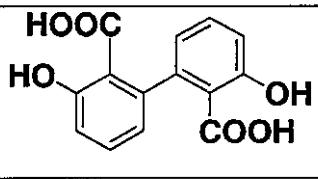
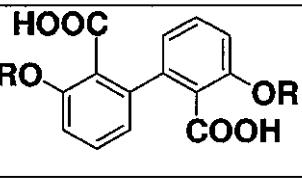
【0019】

本発明の方法での出発原料として有用な他のハロゲン化芳香族酸には、下の表の左列に示されるものが含まれ、表中、X = Cl、BrまたはIであり、そして表中、本発明の方法によってそれらから製造される芳香族酸の相当するエーテルは右列に示される。

【0020】

40

【表1】

$(COOH)_m-Ar-(X)_n$ I	$(COOH)_m-Ar-(OR)_n$ II
	
	
	
	
	
	
	
	
	

工程(a)で、ハロゲン化芳香族酸は、アルコラート $\text{RO}^- \text{M}^+$ (ここで、Rは上に定義された通りであり、MはNaまたはKである);銅(I)または銅(II)源、および銅に配位するジアミン配位子を含有する極性プロトン性もしくは極性非プロトン性溶媒またはアルコール溶媒と接触させられる。

【0022】

アルコールは、好みの ROH であってもよいし、またはそれは ROH 以下の酸性度であるアルコールであってもよい。例えば、 ROH がフェノールであるように、Rがフェニルである場合、工程(a)に使用することができる酸性度の低いアルコールの1つの非限定的な例はイソプロパノールである。好適なアルコールの例には、限定なしにメタノール、エタノール、i-プロパノール、i-ブタノール、およびフェノールが挙げられ、ただし、アルコールは ROH か、 ROH 以下の酸性度であるアルコールである。

10

【0023】

溶媒はまた、極性プロトン性もしくは極性非プロトン性溶媒またはプロトン性もしくは極性非プロトン性溶媒の混合物であってもよい。極性溶媒は、本明細書で用いるところでは、その構成分子が非ゼロの双極子モーメントを示す溶媒である。極性プロトン性溶媒は、本明細書で用いるところでは、その構成分子がO-HまたはN-H結合を含有する極性溶媒である。極性非プロトン性溶媒は、本明細書で用いるところでは、その構成分子がO-HまたはN-H結合を含有しない極性溶媒である。本明細書での使用に好適なアルコール以外の極性溶媒の例には、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミドが挙げられる。

20

【0024】

工程(a)で、ハロゲン化芳香族酸は好みのハロゲン化芳香族酸の1当量当たり合計約n+mからn+m+1当量のアルコラート $\text{RO}^- \text{M}^+$ と接触させられる。m~m+1当量は、m-塩基性塩を形成するために必要であり、n~n+1当量は、置換反応のために必要である。アルコラートの総量はm+n+1を超えないことが好み。還元反応を回避するためにアルコラートの総量はm+n未満ではないこともまた好み。1「当量」は、本文脈で用いられるところでは、水素イオンの1モルと反応するであろうアルコラート $\text{RO}^- \text{M}^+$ のモル数であり、酸については、1当量は、水素イオンの1モルを供給するであろう酸のモル数である。

30

【0025】

上述のように、工程(a)で、ハロゲン化芳香族酸はまた、銅に配位するシップ塩基配位子の存在下に銅(I)または(II)源と接触させられる。銅源および配位子は、反応混合物に順次添加されてもよいし、または別途組み合わせられ(例えば、水またはアセトニトリル中の溶液で)、一緒に添加されてもよい。

【0026】

銅源は、Cu(I)塩、Cu(II)塩、またはそれらの混合物である。例には、限定なしにCuCl、CuBr、CuI、Cu₂SO₄、CuNO₃、CuCl₂、CuBr₂、CuI₂、CuSO₄、およびCu(NO₃)₂が挙げられる。銅源の選択は、使用されるハロゲン化芳香族酸が何であるかに関連して行われてもよい。例えば、出発ハロゲン化芳香族酸がプロモ安息香酸である場合、CuCl、CuBr、CuI、Cu₂SO₄、CuNO₃、CuCl₂、CuBr₂、CuI₂、CuSO₄、およびCu(NO₃)₂が有用な選択の中に含まれるであろう。出発ハロゲン化芳香族酸がクロロ安息香酸である場合、CuBr、CuI、CuBr₂およびCuI₂が有用な選択の中に含まれるであろう。CuBrおよびCuBr₂は、ほとんどのシステムにとって一般に好みの選択にある。使用される銅の量は典型的には、ハロゲン化芳香族酸のモルを基準として約0.1~約5モル%である。

40

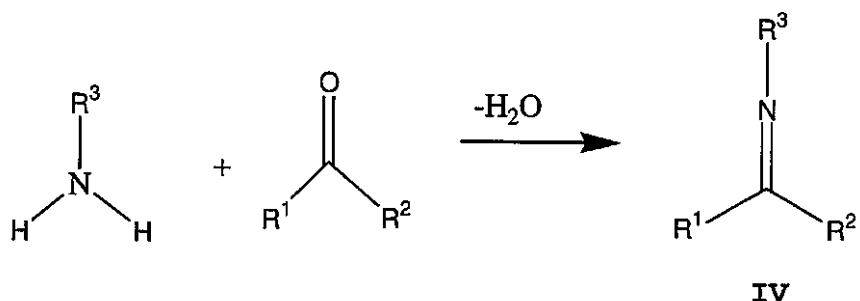
【0027】

配位子はシップ(Schiff)塩基であってもよい。用語「シップ塩基」は、本明細書で用いるところでは、式IVの構造によって表されるものなどの、窒素原子がアリール基またはアルキル基に結合しているが水素に結合していない状態で、炭素-窒素二重結合

50

を含有する官能基または化合物のタイプを意味する。それは典型的には、下記などの反応スキーム：

【化11】



10

シップ塩基

(式中、R¹、R²およびR³はそれぞれ独立して、置換および非置換C₁～C₁₆のn-アルキル、イソ-アルキルおよび第三アルキル基、ならびに置換および非置換C₆～C₃₀アリールおよびヘテロアリール基から選択される)

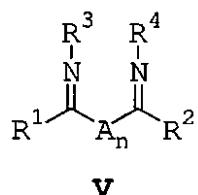
によって製造される、第一級アミンとケトンまたはアルデヒドとの縮合生成物である。

【0028】

—実施態様では、配位子として本明細書での使用に好適なシップ塩基には、式V

【化12】

20

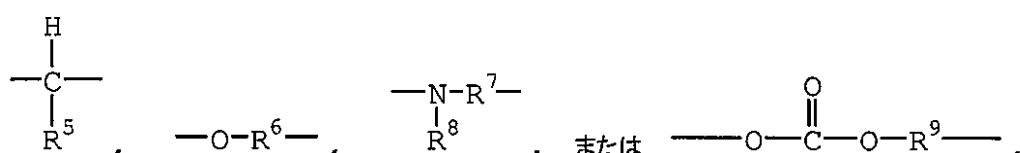


V

(式中、Aは、

【化13】

30



からなる群から選択され、

R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立して、置換および非置換C₁～C₁₆のn-アルキル、イソ-アルキルおよび第三アルキル基；ならびに置換および非置換C₆～C₃₀アリールおよびヘテロアリール基から選択され；

R⁵は、H、置換および非置換C₁～C₁₆のn-アルキル、イソ-アルキルおよび第三アルキル基；ならびに置換および非置換C₆～C₃₀アリールおよびヘテロアリール基；ならびにハロゲンから選択され；

R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹はそれぞれ独立して、Hまたは置換もしくは非置換C₁～C₁₆のn-アルキル、イソ-アルキルもしくは第三アルキル基から選択され、そしてn=0または1である)

によって一般に表されるものなどのジイミンが含まれる。

【0029】

用語「非置換」は、上記のようなシップ塩基中のアルキルまたはアリール基に関して用いるところでは、アルキルまたはアリール基が炭素および水素以外の原子を全く含有しな

40

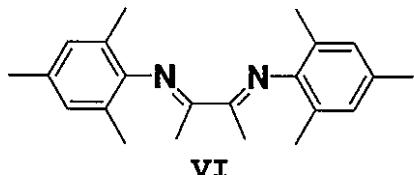
50

いことを意味する。しかしながら、置換アルキルまたはアリール基では、生じる構造が - O - O - または - S - S - 部分を全く含有しないという条件で、かつ、どの炭素原子も 2 個以上のヘテロ原子に結合していないという条件で、1 つ以上の O または S 原子が場合により鎖中のまたは環中の炭素原子の任意の 1 つ以上と置換されてもよい。

【0030】

別の実施態様では、配位子として本明細書での使用に好適なジイミンには、N, N' - デメチル - 2, 3 - デイミノブタン（式 VI によって一般に表されるような）

【化14】



10

が含まれる。

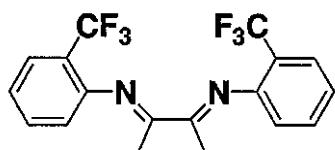
この場合、n = 0、R¹ = R² = メシチルであり、R³ および R⁴ は一緒になって 2 つの窒素原子に結合した C H₃ - C - C - C H₃ 部分を形成している。

【0031】

さらなる実施態様では、配位子として本明細書での使用に好適なジイミンには、N, N' - ディ (トリフルオロメチルベンゼン) - 2, 3 - デイミノエタン（式 VII によって一般に表されるような）

20

【化15】

**VII**

20

が含まれる。

この場合、n = 0、R¹ = R² = (トリフルオロメチル)ベンジルであり、R³ および R⁴ は一緒になって 2 つの窒素原子に結合した C H₃ - C - C - C H₃ 部分を形成している。

【0032】

本明細書での使用に好適な配位子は、上記の名前または構造によって表される配位子の全集団のメンバーの任意の 1 つ以上または全てとして選択されてもよい。

【0033】

本明細書での使用に好適な様々な銅源および配位子は、当該技術分野で公知の方法によって製造されてもよいし、または Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts)、City Chemical (West Haven, Connecticut)、Fisher Scientific (Fairlawn, New Jersey)、Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri) または Stanford Materials (Aliso Viejo, California) などの供給業者から商業的に入手可能である。

40

【0034】

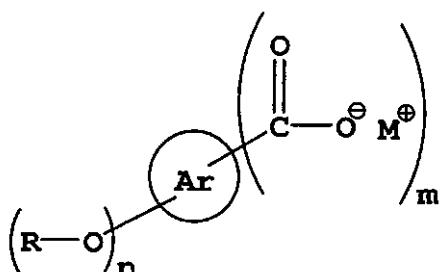
様々な実施形態では、配位子は、銅の 1 モル当たり約 1 ~ 約 8、好ましくは約 1 ~ 約 2 モル当量の量で提供されてもよい。それらのおよび他の実施形態では、配位子のモル当量対ハロゲン化芳香族酸のモル当量の比は、約 0.1 以下であってもよい。本明細書で用いるところでは、用語「モル当量」は、銅の 1 モルと相互作用するであろう配位子のモル数を示す。

50

【0035】

工程 (b) で、反応混合物は加熱されて式 III :

【化16】



III

10

の構造によって表されるような、工程 (a) の生成物の m - 塩基性塩を形成する。

【0036】

工程 (a) および (b) についての反応温度は好ましくは、約 40 ~ 約 120 、より好ましくは約 75 ~ 約 95 である。典型的には、工程 (a) に要する時間は約 0 . 1 ~ 約 1 時間である。工程 (b) に要する時間は典型的には約 0 . 1 ~ 約 1 時間である。酸素は、反応の間望ましくは排除されてもよい。溶液は典型的には、任意の工程 (c) の前におよび工程 (d) での酸性化が実施される前に放冷される。

20

【0037】

芳香族酸のエーテルの m - 塩基性塩は次に工程 (d) で、それをヒドロキシ芳香族酸生成物に変換するために酸と接触させられる。m - 塩基性塩をプロトン化するのに十分な強度の任意の酸が好適である。例には、限定なしに塩酸、硫酸およびリン酸が挙げられる。

30

【0038】

一実施形態では、銅 (I) または銅 (II) 源は、CuBr、CuBr₂ およびそれらの混合物からなる群から選択され；配位子は、N, N' - ジメチル - 2, 3 - ジイミノブタンおよびN, N' - ジ (トリフルオロメチルベンゼン) - 2, 3 - ジイミノエタンからなる群から選択され；銅 (I) または銅 (II) 源は、2 モル当量の配位子と組み合わせられる。

30

【0039】

上記の本方法はまた、化合物、モノマー、またはそのオリゴマーもしくはポリマーなどの、生じた芳香族酸のエーテルから製造される製品の効果的なおよび効率的な合成を可能にする。これらの製造された物質は、エステル官能基、エーテル官能基、アミド官能基、イミド官能基、イミダゾール官能基、チアゾール官能基、オキサゾール官能基、カーボネート官能基、アクリレート官能基、エポキシド官能基、ウレタン官能基、アセタール官能基、および酸無水物官能基の 1 つ以上を有するかもしれない。

40

【0040】

本発明の方法によって製造された物質、またはかかる物質の誘導体を含む代表的な反応には、例えば、米国特許第 3,047,536 号明細書（あらゆる目的のために本明細書の一部として全体を援用される）に教示されている方法に従って、窒素下に 1 - メチルナフタレン中 0 . 1 % の Zn₃(BO₃)₂ の存在下に芳香族酸のエーテルとジエチレングリコールかトリエチレングリコールかのどちらかからのポリエステルの製造が含まれる。同様に、芳香族酸のエーテルは、米国特許第 3,227,680 号明細書（あらゆる目的のために本明細書の一部として全体を援用される）に教示されている方法であって、代表的な条件が 200 ~ 250 でブタノール中チタンテトライソプロポキシドの存在下でのプレポリマーの形成、引き続く 0 . 08 mmHg の圧力で 280 での固相重合を含む方法に従って熱安定化ポリエステルを製造するための二塩基酸およびグリコールとの共重合に好適である。

40

【0041】

50

芳香族酸のエーテルはまた、米国特許第5,674,969号明細書（あらゆる目的のために本明細書の一部として全体を援用される）に開示されているように、減圧下に100より上で約180以下へのゆっくりした加熱下の強ポリリン酸中の重縮合、引き続く水中での沈澱で；または国際公開第2006/104974号パンフレットとして公開された、2005年3月28日出願の米国仮特許出願第60/665,737号明細書（あらゆる目的のために本明細書の一部として全体を援用される）に開示されているように、モノマーを約50～約110、次に145の温度で混合してオリゴマーを形成し、次にオリゴマーを約160～約250の温度で反応させることによってテトラアミノピリジンの三塩酸塩一水和物と重合させることができる。そのように製造されてもよいポリマーは、ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジアルコキシ-p-フェニレン)ポリマーまたはポリ(1,4-(2,5-ジアレーンオキシ)フェニレン-2,6-ピリド[2,3-d:5,6-d']ビスイミダゾール)ポリマーなどのピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジアレーンオキシ-p-フェニレン)ポリマーであってもよい。しかしながら、そのピリドビスイミダゾール部分は、ベンゾビスイミダゾール、ベンゾビスチアゾール、ベンゾビスオキサゾール、ピリドビスチアゾールおよびピリドビスオキサゾールの任意の1つ以上で置換されてもよいし；それの2,5-ジアルコキシ-p-フェニレン部分は、イソフタル酸、テレフタル酸、2,5-ピリジンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-キノリンジカルボン酸、および2,6-ビス(4-カルボキシフェニル)ピリドビスイミダゾールの1つ以上のアルキルまたはアリールエーテルであって、本明細書に開示される方法に従って製造される、かかるエーテルで置換されてもよい。
10
20
20

【0042】

かかる方法で製造されるポリマーは、例えば、次の単位の1つ以上を含有してもよい：ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジアルコキシ-p-フェニレン)および/またはピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジフェノキシ-p-フェニレン)単位；

ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジメトキシ-p-フェニレン)、ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジエトキシ-p-フェニレン)、ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジプロポキシ-p-フェニレン)、ピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジブロキシ-p-フェニレン)およびピリドビスイミダゾール-2,6-ジイル(2,5-ジフェノキシ-p-フェニレン)からなる群から選択された単位；
30

ピリドビスチアゾール-2,6-ジイル(2,5-ジアルコキシ-p-フェニレン)および/またはピリドビスチアゾール-2,6-ジイル(2,5-ジフェノキシ-p-フェニレン)単位；

ピリドビスチアゾール-2,6-ジイル(2,5-ジメトキシ-p-フェニレン)、ピリドビスチアゾール-2,6-ジイル(2,5-ジエトキシ-p-フェニレン)、ピリドビスチアゾール-2,6-ジイル(2,5-ジプロポキシ-p-フェニレン)、ピリドビスチアゾール-2,6-ジイル(2,5-ジブロキシ-p-フェニレン)およびピリドビスチアゾール-2,6-ジイル(2,5-ジフェノキシ-p-フェニレン)からなる群から選択された単位；
40

ピリドビスオキサゾール-2,6-ジイル(2,5-ジアルコキシ-p-フェニレン)および/またはピリドビスオキサゾール-2,6-ジイル(2,5-ジフェノキシ-p-フェニレン)単位；

ピリドビスオキサゾール-2,6-ジイル(2,5-ジメトキシ-p-フェニレン)、ピリドビスオキサゾール-2,6-ジイル(2,5-ジエトキシ-p-フェニレン)、ピリドビスオキサゾール-2,6-ジイル(2,5-ジプロポキシ-p-フェニレン)、ピリドビスオキサゾール-2,6-ジイル(2,5-ジブロキシ-p-フェニレン)およびピリドビスオキサゾール-2,6-ジイル(2,5-ジフェノキシ-p-フェニレン)からなる群から選択された単位；
50

ベンゾピスイミダゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) および / またはベンゾピスイミダゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位 ;

ベンゾピスイミダゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジメトキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスイミダゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジエトキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスイミダゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスイミダゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびベンゾピスイミダゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) からなる群から選択された単位 ;

ベンゾピスチアゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) および / またはベンゾピスチアゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位 ;

ベンゾピスチアゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジメトキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスチアゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジエトキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスチアゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスチアゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびベンゾピスチアゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) からなる群から選択された単位 ;

ベンゾピスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) および / またはベンゾピスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位 ; および / または

ベンゾピスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジメトキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジエトキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン) 、ベンゾピスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびベンゾピスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル (2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) からなる群から選択された単位。

【実施例】

【0043】

本明細書の方法の有利な特質および効果は、下に記載されるような、実験室実施例に見られるかもしれない。実施例がベースとするこれらの方法の実施形態は、代表例であるにすぎず、本発明を例示するためのそれらの実施形態の選択は、実施例に記載されない条件、構成、アプローチ、工程、技法、立体配置または反応体がこれらの方法を実施するのに好適ではないこと、または実施例に記載されない主題が添付の特許請求の範囲およびその等価物の範囲から除外されることを示すものではない。

【0044】

本明細書で用いるところでは、用語「転化率」は、反応体のどれほど多くが理論量の分率または百分率として使い果たされたかを意味する。生成物 P についての用語「選択率」は、最終生成物混合物中の P のモル分率またはモル百分率を意味する。選択率を乗じた転化率は従って、P の最大「収率」に等しく、実際のまたは「正味の」収率は通常、単離、取扱い、乾燥などのような作業の過程で被るサンプル損失のためにこれより幾分低くなるであろう。用語「純度」は、掌中の単離サンプルの何 % が実際に指定物質であるかを示す。

【0045】

省略形の意味は次の通りである：「 h 」は時間を意味し、「 m L 」はミリリットルを意味し、「 g 」はグラムを意味し、「 M e O H 」はメタノールを意味し、「 m g 」はミリグラムを意味し、「 m m o l 」はミリモルを意味し、「 m o l e q u i v 」はモル当量を意味する。

【0046】

実施例 1

10

20

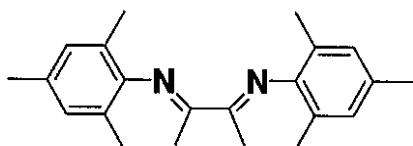
30

40

50

空気および水分を含まない環境中で、4.2 g (77ミリモル) のナトリウムメトキシドを125 g の無水メタノールと組み合わせ、これに5 g (15ミリモル) の2,5-ジプロモテレフタル酸の添加が続く。別に、103 mg (0.03モル当量) のCuBr₂および0.06モル当量のN,N'-ジメチル-2,3-ジイミノブタン

【化17】



10

を窒素下に組み合わせ、これに溶解させるための無水メタノールの添加が続く。この溶液を次に添加して反応混合物を形成する。反応混合物を、窒素雰囲気下に保ちながら加熱して、8時間攪拌しながら還流させる。冷却後に、生成物を濾過し、熱MeOHで洗浄し、乾燥させてビス-ナトリウム塩として白色固体をもたらす。単離した塩を次に塩酸で酸性化する。純度は95%を超え、正味の単離収率は90%を超える。

【0047】

本明細書に示される式のそれぞれは、(1)他の可変の基、置換基または数係数全てが一定に保持されながら、可変の基、置換基または数係数の1つについて規定範囲内からの選択、および(2)他のものが一定に保持されている状態で他の可変の基、置換基または数係数のそれぞれについて規定範囲内から同じ選択を順次行うことによって当該式で形成することができる別個の、個々の化合物のそれぞれおよび全てを表す。この範囲によって表される群のメンバーのたった1つの可変の基、置換基または数係数のいずれかについて規定範囲内で行われる選択に加えて、複数の化合物が、基、置換基または数係数の全群のメンバーの2つ以上だが全て未満を選択することによって表されてもよい。可変の基、置換基または数係数のいずれかについて規定範囲内で行われる選択が(i)この範囲によって表される全群のメンバーのたった1つ、または(ii)全群のメンバーの2つ以上だが全て未満を含有する部分群であるとき、選択されるメンバーは、部分群を形成するために選択されない全群のそれらのメンバーを除外することによって選択される。1つまたは複数の化合物は、かかる場合には、当該変数についての規定範囲の全群を指すが、部分群を形成するために除外されたメンバーが全群に存在しない可変の基、置換基または数係数の1つ以上の定義によって特徴づけられることがある。

20

【0048】

ある範囲の数値が本明細書に列挙される場合、その範囲は、その終点とその範囲内の個々の整数および分数とを全て含み、かつまた、あたかもそれらのより狭い範囲のそれぞれが明確に記載されるかのように同じ程度に記述範囲内の値のより大きい群の部分群を形成するためにそれらの終点と内部整数および分数との様々な可能な組み合わせ全てによって形成されるそれらの中のより狭い範囲のそれぞれを含む。ある範囲の数値が記述値より大きく本明細書に記述される場合、その範囲は、それにもかかわらず有限であり、本明細書に記載されるような本発明の文脈内で操作可能である値によってその上限を制限される。ある範囲の数値が記述値未満であると本明細書に記述される場合、その範囲は、それにもかかわらず非ゼロの値によってその下限を制限される。

30

【0049】

本明細書では、特に明示されないかまたは用法の文脈によって矛盾する記載がない限り、本明細書に記載される量、サイズ、範囲および他の量ならびに特性は、特に用語「約」によって修飾されるときに、正確であってもよいが正確である必要はなく、また、近似値であっても、および/または、本発明の文脈内で、記述値と機能的なおよび/または操作可能な等価性を有する記述値から外れた値の記述値内への包含だけでなく、許容範囲、換算係数、端数計算、測定誤差などを反映して、記述されるより(必要に応じて)大きくてもしくは小さくてもよい。

40

50

【 0 0 5 0 】

本発明の実施形態が、ある種の特徴を含む、包含する、含有する、有する、それらからなるまたはそれらによって構成されるとして記述されるかまたは記載される場合、その記述または記載がそれとは明らかに矛盾しない限り、明確に記述されるかまたは記載されるものに加えて1つ以上の特徴がその実施形態に存在してもよいことは理解されるべきである。しかしながら、本発明の代わりの実施形態は、ある種の特徴から本質的になるとして記述されてもまたは記載されてもよく、その実施形態において実施形態の操作の原理または特徴的な特性を実質的に変えるであろう特徴はそれには存在しない。本発明のさらなる代わりの実施形態は、ある種の特徴からなると記述されてもまたは記載されてもよく、その実施形態には、またはそれのごくわずかな変形例には、具体的に記述されるかまたは記載される特徴が存在するにすぎない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2007/025918									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C51/347											
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) C07C											
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 practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">JOHN R. GOODELL ET AL: "Synthesis and evaluation of acridine- and acridone-based anti-herpes agents with topoisomerase activity" BIORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 14, 19 May 2006 (2006-05-19), pages 5467-5480, XP002478556 Lines 2-7 of the final paragraph in the left-hand column on p.5469; paragraph [5.8.6]</td> <td style="padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 4 086 350 A (ZIRKLE CHARLES LEON) 25 April 1978 (1978-04-25) example 22</td> <td style="padding: 2px;">1-20 -/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JOHN R. GOODELL ET AL: "Synthesis and evaluation of acridine- and acridone-based anti-herpes agents with topoisomerase activity" BIORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 14, 19 May 2006 (2006-05-19), pages 5467-5480, XP002478556 Lines 2-7 of the final paragraph in the left-hand column on p.5469; paragraph [5.8.6]	1-20	X	US 4 086 350 A (ZIRKLE CHARLES LEON) 25 April 1978 (1978-04-25) example 22	1-20 -/-
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	JOHN R. GOODELL ET AL: "Synthesis and evaluation of acridine- and acridone-based anti-herpes agents with topoisomerase activity" BIORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 14, 19 May 2006 (2006-05-19), pages 5467-5480, XP002478556 Lines 2-7 of the final paragraph in the left-hand column on p.5469; paragraph [5.8.6]	1-20									
X	US 4 086 350 A (ZIRKLE CHARLES LEON) 25 April 1978 (1978-04-25) example 22	1-20 -/-									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubt 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											
Date of the actual completion of the International search 29 April 2008		Date of mailing of the International search report 16/05/2008									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cooper, Simon									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2007/025918

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/90062 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; FABIAN KAI [DE]; ENKE STEFFEN [DE]; TILLY HERB) 29 November 2001 (2001-11-29) examples 1,2	1-20
X	DATABASE BEILSTEIN BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002478557 retrieved from XFIRE Database accession no. 852042 abstract & CHEM. PHARM. BULL., vol. 28, no. 9, 1980, pages 2831-2835,	1-20
A	JP 07 330689 A (TOKUYAMA CORP) 19 December 1995 (1995-12-19) abstract	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/US2007/025918

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4086350	A 25-04-1978	NONE		
WO 0190062	A 29-11-2001	AT 315549 T AU 8178501 A BR 0110488 A CA 2409853 A1 CZ 20023648 A3 DE 10025700 A1 EP 1309538 A2 JP 2003534319 T MX PA02011612 A NO 20025652 A PL 358691 A1 SK 15832002 A3 US 2003176721 A1 ZA 200210300 A		15-02-2006 03-12-2001 01-04-2003 22-11-2002 12-02-2003 29-11-2001 14-05-2003 18-11-2003 27-03-2003 25-11-2002 09-08-2004 04-03-2003 18-09-2003 06-09-2004
JP 7330689	A 19-12-1995	JP 3432281 B2		04-08-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,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,JP,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,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヨーアヒム・ツェー・リッター

アメリカ合衆国デラウェア州19810. ウィルミントン. ブロードベントロード121

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC43 BA05 BA46 BP30 BS30

4H039 CA61 CD10 CD20

4J030 BA34 BC02

4J043 PA02 QC30 RA42 RA52 SA31 SB01 TA11 TA12 TB01 UA041

UA042 UA122