

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3984297号

(P3984297)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007. 7. 13)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 51/43 (2006. 01) C O 7 C 51/43
C O 7 C 51/50 (2006. 01) C O 7 C 51/50
C O 7 C 55/14 (2006. 01) C O 7 C 55/14

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-535317	(73) 特許権者	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成10年2月9日(1998. 2. 9)		ドイツ国、D-67056、ルートヴィッヒスハーフェン
(65) 公表番号	特表2001-511791(P2001-511791A)	(74) 代理人	弁理士 江藤 聡明
(43) 公表日	平成13年8月14日(2001. 8. 14)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/000703	(72) 発明者	ラウルス、マティアス
(87) 国際公開番号	W01998/035929		ドイツ国、D-67117、リムブルガーホーフ、フロスバッハシュトラッセ、2
(87) 国際公開日	平成10年8月20日(1998. 8. 20)	(72) 発明者	パウマン、ディーター
審査請求日	平成17年2月8日(2005. 2. 8)		ドイツ国、D-67227、フランケンタール、ブラターネンシュトラッセ、4
(31) 優先権主張番号	19705329.7		
(32) 優先日	平成9年2月12日(1997. 2. 12)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジカルボン酸結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の有機ジカルボン酸を含む溶液からジカルボン酸結晶を製造する方法において、少なくとも2000の分子量を有する少なくとも1種のアニオン性高分子電解質を、結晶化前又は結晶化中に添加することを特徴とする方法。

【請求項 2】

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸又はメサコン酸モノマーから製造される重合体、又は2種以上のこれらのモノマーから製造される共重合体、又は1種以上のこれらのモノマー及びカルボキシル基を持たない少なくとも1種の他のモノマーから製造される共重合体、又は2種以上の上記重合体又は共重合体の混合物を、少なくとも1種のアニオン性高分子電解質として添加する請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

少なくとも1種のアニオン性高分子電解質が、20000～2000000の分子量、好ましくは100000～500000の分子量を有する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

250000の分子量を有するポリアクリル酸を、少なくとも1種のアニオン性高分子電解質として使用する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも1種のアニオン性高分子電解質を、0.05～200ppmの量、好ましくは0.1～150ppmの量で使用する請求項1～4のいずれかに記載の方法。

20

【請求項6】

ジカルボン酸としてアジピン酸を用いる請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ジカルボン酸の結晶、特に易流動性で貯蔵可能なジカルボン酸を製造する方法、及び易流動性で貯蔵可能なジカルボン酸に関する。本発明は、また1種以上の高分子電解質のジカルボン酸結晶の製造への使用に関する。

結晶性ジカルボン酸、及びこれらの中で特にアジピン酸が、化学合成、例えばポリマー、特にポリアミドの製造に広く使用されている。容易な加工処理、操作を保証するため、ジカルボン酸は、通常結晶粉末 (crystala) に変えられる。しかしながら、これらの結晶の平均粒子分布は、例えば操作中の塵埃生成を減少或いは防止するために、余り小さくすべきではない。

10

しかしながら、これらの結晶を多量に長期間貯蔵した場合、これらは一緒にケーキングしてより大きな結晶を形成する性質を示す。このため、より大きな輸送及び貯蔵用コンテナ、例えば大きな袋或いはサイロでは、ケーキ化した結晶を破壊するためにかなりの機械的力を用いて、やっと空にすることができる。このような状況のため、例えばアジピン酸を用いた時、時間と経費の思わぬ出費を招く。

アジピン酸は、純粋な溶液から、大きな接触面積を有する薄いリーフレットの形で結晶化し、従って個々の接触面積の間に生ずる引力の相互作用のため、隣接結晶間の接着性が向上し易い。アジピン酸の結晶は、例えば R.J. Davey et. al., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (23), (1992) 3461-3466 に記載されている。

20

純粋なアジピン酸結晶の表面は、本質的に、{001} 方向に配向した結晶面によって測定され、その物理的性質はそこに位置する親水性カルボキシル基に由来することも、上記の文献に説明されている。2個のこのような {001} 面が接触した場合、これらは直ぐに水素結合の形成により相互に弱く結合する。微量の水の存在下では、長期保存でさらに安定した結晶性の橋かけが結晶間で形成されることが起こり得る。このような結晶性の橋かけの形成は、上述の結晶のケーキングの原因である。

アジピン酸結晶の別の不都合は、形成される結晶板が極めて薄いとの事実に起因すると考えられる。薄い結晶板は、製造又は加工の途中で極容易に破壊され、このため通常望まれない微粉の内容物が製造される。一方、これに関連する結晶径の拡大が、流れ挙動の低下に関係すると経験的に考えられ、他方、微粉内容物は、加工中に塵埃を形成し、生成物の損失をもたらす場合があり、その場合、安全な作業を保証するために適宜精巧な作業手順を行う必要がある。

30

ケーキング過程を抑制する多くの物理、化学的方法が先行技術に記載されている。従って、例えば、アジピン酸を生成物サイロで貯蔵した場合、少量の乾燥ガスをサイロ内を連続的に通過させる。このガス流は、常時存在する痕跡量の水分を実質的に除去するので、内部結晶橋かけの形成は本質的に起こらず、従ってケーキングは実質的に防止される。しかしながら、この方法は、搬送容器への適用が困難であり、特に大きな袋には適用できないとの不利がある。

強い内部結晶性結合を抑制する別の方法としては、疎水性材料で結晶を被覆することである。従って、例えば DE-A 1 6 1 8 7 9 6 には、アジピン酸の表面にモノカルボン酸を施すことにより疎水性にし、これにより内部結晶橋かけの生成を防止する幾つかの方法が記載されている。この方法の不都合は、20～100 ppm の脂肪酸をアジピン酸に添加しなければならず、これらは生成物中に残留するので、高純度を要求する用途に不适当である点である。さらに、この方法は、アジピン酸の製造における追加の工程を必要とする。

40

US-A 5 2 9 6 6 3 9 には、結晶化中にアジピン酸を精製する方法であり、ここでは結晶モルホロジーが、結晶化中の不純物の取り込みを減少させるように改良されている。このため、例えばカプロン酸又は選択された界面活性剤 (例、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム又はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) が添加される。この方法の不都合は、代表的には、添加剤を、所望の効果をj得るために、100 ppm

50

を超えて3%までの濃度で添加しなければならない点である。界面活性剤の使用する別の不都合は、仮にシステム内で溶剤（通常水）の内部再循環による液面上昇がある場合、泡が発生し、特定の工業的工程における使用量が通常困難となるか、或いは絶対的に不可能となることさえある点である。

DEOS 2303626は、1種以上の水溶性高分子電解質を過酸塩（peroxy salt）含有溶液に添加してから、結晶化させる過酸塩の結晶化に関するものである。この文献では、ポリアクリレートの添加について述べられているが、分子量の重要性については述べられていない。さらに、この文献からは、結晶の特定の等長（isometry）に基づき、少量の高分子電解質で、十分なサイズ及び低残留湿気含有量に対する安定性、そして優れた易流動性のジカルボン酸結晶を得るために充分であることについては示唆がない。

10

本発明の目的は、上述の従来技術における不利の無いジカルボン酸結晶の製造方法を提供することにある。特に、本発明の目的は、良好な流動挙動を示し、生成物サイロや大きい袋等の搬送容器内のいずれかにおいて長期保存した時でさえその流動性を失うことのないジカルボン酸結晶を、適当な方法により提供することにある。また、製造中に、或いは作業、搬送中に、或いは加工処理前もしくは処理中において、微粉末を形成する傾向が全く無いジカルボン酸結晶を提供することにもある。高い生成物純度を有し、コーティング材料又は結晶化助剤により実質的に汚染されていないジカルボン酸結晶を、適当な方法により提供することにもある。

本発明者等は、これらの目的が、ジカルボン酸を含む溶液に、結晶化助剤として少なくとも2000の分子量を有する少なくとも1種のアニオン性高分子電解質を添加して、結晶化させることにより達成されることを見出した。

20

従って、本発明は、少なくとも1種の有機カルボン酸を含む溶液からジカルボン酸結晶を製造する方法において、少なくとも2000の分子量を有する少なくとも1種のアニオン性高分子電解質を、上記結晶化前又は結晶化中に添加することの特徴とする方法に関するものである。

本明細書の全ての数値データは、明確に断らない限り、各場合に同定された成分の重量に関する。本明細書で簡潔にするために使用される用語「高分子電解質」は、使用される全部の結晶化助剤、即ち単一高分子電解質及び少なくとも2種の高分子電解質の混合物、について言うものである。

この方法により得られるジカルボン酸結晶は、良好な易流動性、ケーキングのない長期保存性、乾燥工程前の低残留湿気、及び従来の結晶に比べて著しく増加した平均結晶サイズによって、特徴付けられる。

30

本発明の別の優位性は、本発明のために定義される高分子量のアニオン性高分子電解質を用いた際、結晶化助剤として低分子量化合物を用いた時とは対照的に、極めて低濃度、例えば完全な結晶化溶液に対して数ppm、においてさえ、従来の方法と比較して増加した平均結晶サイズ及び狭い結晶サイズ分布、及び従って低い微粉末含有量を有する、易流動性及び貯蔵可能な結晶という望ましい効果を達成するために充分である。

従来のモノマー性添加剤とは対照的に、本発明のために意図されたこのような少量の結晶化助剤を添加した場合、結晶中に残留する結晶化助剤の量は、やっと測定可能な量であるに過ぎず、アジピン酸の他の加工性に悪影響を与える汚染は微々たるものである。概して、本発明の方法における結晶中の結晶化剤の含有量は、約20ppm未満であり、好ましくは約10ppm未満、特に好ましくは約5ppmである。

40

さらに、この低濃度であることにより、アジピン酸結晶化と連結した製造工程、及び適宜その後の製造工程における、界面活性剤による泡形成等の妨害を回避することができる。上記結晶化助剤の添加は、50%までの平均結晶サイズの増加をもたらす、目視評価で、より少ない欠陥しか持たない結晶格子をもたらす。これらの効果は、結晶の硬度の増大、及び摩耗性の低減（続く製造工程において微粉末含有量の低下）をもたらす。さらにまた、新鮮な結晶から水分の除去性が改善され、従って乾燥前の結晶の残留水分含有量が低下する（乾燥を容易にする）。

全ての有機ジカルボン酸は、本発明の方法で使用するためのジカルボン酸として好適であ

50

る。これらとして、特に、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸及び他の、飽和もしくは不飽和、分岐もしくは直鎖の高級ジカルボン酸を挙げることができる。ジカルボン酸はまた、ヒドロキシル基等の他の官能基、或いはハロゲン原子等の置換基を有していても良い。

アジピン酸を用いることが、本発明の方法の実施において好適態様に当たる。

ジカルボン酸結晶を製造するための本発明の方法において、少なくとも1種の、少なくとも約2000の分子量を有するアニオン性高分子電解質を、結晶化すべきジカルボン酸を少なくとも含む溶液に添加する。高分子電解質は、約20000～約2000000の分子量を持つことが有利であり、本発明の目的には約100000～500000の分子量が好ましい。本発明の有利な態様において、約200000～約300000の分子量を持つ高分子電解質の使用が好ましい。

10

アニオン性高分子電解質としては、本発明の効果を得るために分子中にアニオン性基を十分な数有する高分子であればどのようなものも好適である。一般に、このようなアニオン性基は、アニオン性高分子電解質のオリゴマー性又はポリマー性の幹の分子末端にあるか及び／又は側基としてあるか、である。

用語「アニオン性」及び「アニオン性基」の意味するものは、本発明の目的のためには、塩基性化合物の添加後にのみアニオン性形態に転化される官能基（通常タンパク質の除去を伴う）、及び既に適当な対イオンとのアニオン形態にある官能基の両方である。

好適な対イオンの例としては、金属カチオンである。特に、アルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム又はカリウムが好ましいカチオンである。同様に、対イオンとして、アミノ化合物を酸でプロトン化することにより得られる第4級アンモニウムイオンも好適である。

20

しかしながら、本発明の目的のために使用されるアニオン性高分子電解質は、アニオン性基が酸性（即ち中和されていない）体のものが好ましい。

本発明の目的のためには、水溶液からの結晶化することが好ましいので、本発明では、水溶液中に、好ましくは水自体に、少なくとも分散可能なアニオン性高分子電解質を用いることが好ましい。しかしながら、アニオン性高分子電解質は、水に溶解することが好ましく、ここで水の溶解度とはアニオン性高分子電解質の分子溶液の形成を意味する。アニオン性高分子電解質の水溶解度は、そのアニオン性基により実質的に決まるので、使用するのが好ましいアニオン性高分子電解質は、水溶解度が得られるのに十分な多くのアニオン性基を有するものである。

30

しかしながら、水溶解度を形成するのに不十分な数のアニオン性基しか持たないアニオン性高分子電解質を使用するのも、考えられる。しかしながら、この種のアニオン性高分子電解質でも、分子中に他の親水基、例えばポリエーテル基を有すると、水溶解度が得られるようになる。

本発明の目的のために、少なくともアニオン性高分子電解質を、結晶化すべき少なくともジカルボン酸を含む溶液に添加する。しかしながら、本発明の目的のために、結晶化助剤として、2種以上の異種のアニオン性高分子電解質を使用することもできる。

この場合、異なる分子量を有するアニオン性高分子電解質の混合物を使用することもできる。

40

一般に、高分子電解質は、結晶化すべき溶液に対して少なくとも0.01ppmの量で添加される。添加量の合理的な上限は、約300ppmである。同様に、本発明の効果を達成するためにより多くの量添加することも可能であるが、それは一般に結晶の改良をもたらさない。

従って、本発明の方法で使用される溶液は、結晶化すべきジカルボン酸以外、少なくとも1種の高分子電解質を、一般に約0.001～約300ppmの量、好ましくは約0.05～約200ppm又は0.1～150ppmの量で含んでいる。高分子電解質は、特に約1～約80ppmの量で使用するのが好ましい。上述の量は、それぞれ結晶化すべき全溶液に対する量である。

本発明の目的のために添加すべきである少量のアニオン性高分子電解質と、結晶化すべき

50

大過剰のジカルボン酸とに関して、中和されたアニオン性基を有する高分子電解質を使用することも可能であり、アニオン性高分子電解質を中和するために使用される痕跡量の塩基で、極めて僅かの汚染物を受け入れることとなる。しかしながら、中和したアニオン性高分子電解質の使用は好ましくない。

アニオン性高分子電解質は、官能基として、例えばカルボキシル基、スルホ基又はホスホ基、或いはこれらの2種以上の混合を有することができる。しかしながら、アニオン性高分子電解質は、カルボキシル又はスルホ基を有することが好ましいが、カルボキシル基が本発明の目的のためには好ましい。

少なくとも1種のアニオン性高分子電解質としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、又はメサコン酸モノマーから製造された重合体、又は2種以上のこれらのモノマーから製造される共重合体、又はこれらのモノマー少なくとも1種とカルボキシル基を持たない他のモノマー少なくとも1種とから製造された共重合体、又は2種以上のこれらの重合体及び共重合体の混合物を挙げることができる。

10

カルボキシル基を持たない適当なモノマーの例としては、酢酸ビニル、アクリルアミド、イソブテン又は重合しやすい他のオレフィンを挙げることができる。高分子電解質は、通常カルボキシル基を持たないモノマーを、約40重量%までの量、好ましくは約30重量%までの量で含む。しかしながら、より少量が有利であろう。例えば約20重量%以下、約15重量%以下、約10重量%以下、さらにわずかに約5重量%以下。

アニオン性高分子電解質も、それ自体ジカルボン酸を溶解させるために使用される溶剤に溶解する場合が、本発明の方法を行うためには有利である。しかしながら、少量の添加のため、その溶解度がジカルボン酸の溶解度に相当したり、超える必要はない。低溶解度のアニオン性高分子電解質の添加も可能である。

20

本発明の好適態様において、分子量が約250000のポリアクリル酸がアニオン性高分子電解質として使用される。

ジカルボン酸は、本発明の方法で、溶剤又は溶剤混合物から結晶化される。本発明の目的のために、溶剤混合物は、特に断らない限り、「溶剤」とも呼ぶ。

結晶化するべきジカルボン酸及び結晶化助剤が適当な溶解度を有する全ての溶剤が、本発明の方法には概ね好適である。ジカルボン酸は高温で極めて良く溶解するが、温度低下時にその溶解度が減少、好ましくは大いに減少する溶剤を選択することが通常有利である。この目的のために、有機溶剤、水、或いは水と1種以上の有機溶剤との混合物を用いることができる。しかしながら、水性溶剤を使用する場合は、概して、溶剤混合物中での数個の溶剤層の形成を避けるべきである。

30

従って、水と有機溶剤の混合物、又は水と数種の有機溶剤の混合物との混合物を、本発明に従い使用する場合、有機溶剤又は数種の有機溶剤の混合物は少なくとも水に対する限界溶解度を持つべきであり、層分離の発生がない量で水に添加すべきである。好適な水親和性有機溶剤の例としては、アセトン又はメチルエチルケトン等のケトン、或いはメタノール又はエタノール等のアルコールを挙げることができる。

しかしながら、本発明の目的のためには、溶剤として水を使用することが好ましい。

結晶化は、ジカルボン酸の過飽和溶液が存在すると、通常起こる。結晶化を開始させるための種々の可能性が存在する。1つの可能性は、溶剤の量を減らすことにより、例えば大気圧下又は減圧下に溶剤を連続的に蒸発させることにより溶液の過飽和を作り出すことである。

40

別の可能性は、高温でジカルボン酸を溶剤に溶解させ、溶剤をより低温に冷却することにより過飽和を作り出し、最終的に結晶化させることである。

同時に両方の方法を適用することも、同様に可能である。これは、溶液をジカルボン酸が溶解した温度未満に冷却し、その際その温度がなお、減圧又は非減圧にて、溶剤が蒸発するのに充分である場合を意味する。

結晶化は、異なる温度での溶剤に対する溶解度の相違により、又は蒸発のための溶剤量の減少により起こるので、概して、結晶化はいかなる温度でも起こることが可能であるけれども、実用上の理由のため、約0℃～約100℃の温度を選択することが有利である。

50

本発明の方法が、上述の有機ジカルボン酸の溶剤溶液、好ましくは水溶液のいかなる溶液を用いても行うことができる。これらの溶液は、通常高温でジカルボン酸を溶剤に溶解させることにより調製される。この場合加えられるジカルボン酸の量は、通常、飽和溶液を形成するのに必要な量である。しかしながら、所望により、この飽和限界未満の溶液を使用することも可能である。

例えば、アジピン酸をジカルボン酸として使用した場合、約30～60%濃度アジピン酸水溶液（約70～95℃）から開始する結晶化を行うことが好ましい。

結晶化は、減圧又は非減圧下に、溶液を冷却するか或いは溶剤を蒸発させることにより、あるいはこの2法の併用により開始される。結晶化前、又は結晶化中に、少なくとも2000の分子量を有する高分子電解質を添加することが可能である。高分子電解質の添加は、結晶化前に行うことが好ましい。

10

結晶化は、溶剤を蒸発し、溶剤を冷却し、又は2法の併用により、通常懸濁液が約30～40重量%の固形分を含むようになるまで、連続法又はバッチ法で開始、実施することができる。こうして得られた結晶は、遠心機又は他の分離機、例えば吸引フィルタで除去することができ、適当な方法で乾燥される。これらは更なる処理無しで、冒頭で述べた優位性を有する。

本発明の方法は、この目的に使用される全ての装置で実施することができる。さらに、本発明は、少なくとも1種の有機カルボン酸及び少なくとも2000の分子量を有する少なくとも1種の高分子電解質を含む溶液を結晶化処理することにより製造することができるジカルボン酸結晶に関するものである。

20

本発明のジカルボン酸は、通常少なくとも99.5重量%の有機ジカルボン酸を含んでいる。特に、純粋なジカルボン酸が必要な場合、有機ジカルボン酸含有量はそれに対応してさらに高くすることができる。従って、本発明のジカルボン酸結晶は、少なくとも99.5重量%以上、99.9重量%以上、99.95重量%以上或いは99.99重量%以上でさえ（乾燥物に対する）含むものとすることができる。

有機ジカルボン酸及びアニオン性高分子電解質の他に、本発明のジカルボン酸結晶は、他の物質、一般に不純物を少量含んでも良い。この場合、ジカルボン酸の含有量及びアニオン性高分子電解質の含有量、並びにその他の存在する構成成分の合計が、100%の結晶に相当する。

本発明の結晶は、ジカルボン酸としてアジピン酸を含むことが好ましい。この場合に存在しても良い他の構成成分としては、例えばシクロヘキサノン／シクロヘキサノール混合物を酸化することによりアジピン酸を製造する際に生成する通常の不純物、例えばマレイン酸、グルタル酸、コハク酸、カプロン酸、硝酸及び溶剤残渣（例、水）を挙げることができる。

30

上記他の構成成分又は不純物は、結晶中に、通常約1000ppmの量、好ましくは200ppm未満、特に好ましくは約10ppm未満（特定の構成成分及び特定の不純物に対する）の量で存在する。

本発明は、同様にジカルボン酸結晶を製造するために、少なくとも2000の分子量を有する少なくとも1種のアニオン性高分子電解質の使用に関する。

下記の実施例により、本発明の方法を詳細に記述する。

40

<実施例>

[実施例1]

80℃のアジピン酸35重量%水溶液を、連続作動する1Lの実験用結晶化装置に導入し、15ppm（完全な溶液に対して）の分子量250000のポリアクリル酸を加えた。圧力を200ミリバールに減圧した後、固体の生成を、水を蒸発させ、60℃に冷却することにより開始させた。固定された状態が確立されるまで、溶液を連続的に8時間結晶化させ、その際同じ組成の新しいもの供給し、定期的に同量の懸濁液を取り出した。実験の最後に、結晶化装置に存在する懸濁液を、スクリーンボール遠心機で3分間に600gにて遠心することにより除去した。3.2%の残留水分含有量及び571μmの平均結晶サイズを有する約200gの結晶を得た。水ポンプの減圧下に、60℃、1時間の乾燥後、

50

微結晶を密閉容器に貯蔵した。4週間後、等軸晶粒子からなる結晶を得、易流動性であった。

実施例で得られる結晶は、より大きな平均粒径を有するが明確により圧縮されていることにより、公知のアジピン酸とは異なっており、従って、これらは従来の方法により得られる、匹敵する平均粒径を有する結晶より、小さな表面積を有し、外側表面として本質的に疎水表面を有する。

[比較例]

結晶化助剤を使用せずに同じ実験を実施し、平均粒径がわずか $432\text{ }\mu\text{m}$ で、初期残留水分含有量が4.7%の薄板の形状の結晶を得た。密閉容器でわずか24時間の貯蔵後に、緩やかなケーキングが生じ、数週間後に堅いケーキングを形成した。

フロントページの続き

(72)発明者 ヴィストゥバ, ヘルマン

ドイツ国、D-68259、マンハイム、ムダウア、リング、227

(72)発明者 オットー, ベルンハルト

ドイツ国、D-67117、リムブルガーホーフ、アルベルト・シュヴァイツァー・シュトラッセ、1

審査官 小林 均

(56)参考文献 特開昭48-83096 (JP, A)

特表2000-508336 (JP, A)

特表平11-511756 (JP, A)

R.J.DAVEY et al., Journal of The Chemical Society Faraday Transactions, 1992年, vol. 1.88, no.23, p.3461-3466

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/43

C07C 51/50

C07C 55/02 - 55/21