

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4744697号  
(P4744697)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C07C 27/00 (2006.01)</b>	C O 7 C 27/00 3 1 0
<b>B01J 27/053 (2006.01)</b>	B O 1 J 27/053 Z
<b>C07C 37/08 (2006.01)</b>	C O 7 C 37/08
<b>C07C 39/04 (2006.01)</b>	C O 7 C 39/04
<b>C07C 45/53 (2006.01)</b>	C O 7 C 45/53

請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-613802 (P2000-613802)	(73) 特許権者	501408352
(86) (22) 出願日	平成12年4月13日 (2000.4.13)		エクソンモービル・オイル・コーポレイ ション
(65) 公表番号	特表2002-543052 (P2002-543052A)		アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド ライブ 5200
(43) 公表日	平成14年12月17日 (2002.12.17)	(74) 代理人	100071010
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/009938		弁理士 山崎 行造
(87) 国際公開番号	W02000/064849	(74) 代理人	100107799
(87) 国際公開日	平成12年11月2日 (2000.11.2)		弁理士 岡田 希子
審査請求日	平成19年4月12日 (2007.4.12)	(74) 代理人	100113402
(31) 優先権主張番号	09/296,852		弁理士 前 直美
(32) 優先日	平成11年4月22日 (1999.4.22)	(74) 代理人	100114742
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 林 秀男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノールの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クメンヒドロペルオキシドからフェノールとアセトンを製造する方法であって、  
(a) 硫酸イオンの供給源で遷移金属酸化物を処理して、硫酸化遷移金属酸化物を形成する工程であって、前記遷移金属酸化物がジルコニウムを含み、前記硫酸イオンの供給源が硫酸アンモニウムであることを特徴とする工程、

(b) 前記硫酸化遷移金属酸化物を、少なくとも400の温度で、1乃至30時間焼成して、ジルコニウムと酸化鉄の組み合わせを含む固体酸触媒を形成する工程、及び

(c) クメンヒドロキシペルオキシドを前記固体酸触媒と接触させる工程、を含む方法。

【請求項 2】

硫酸化遷移金属酸化物を少なくとも500の温度で焼成する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

接触工程を20乃至150の温度、及び大気圧から6894kPaまでの圧力で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

接触工程を40乃至120の温度、及び大気圧から2758kPaまでの圧力で行う、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

発明の背景発明の分野

本発明は、フェノールの製造、さらに特定するとクメンヒドロペルオキシドからフェノールとアセトンを製造する方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

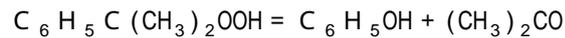
先行技術の記載

フェノールは、広範な工業的用途を有する重要な有機化学物質である。フェノールは、例えば、フェノール樹脂、ビスフェノールA及びカプロラクタムの製造において用いられる。現在、いくつかの方法がフェノールの製造のために用いられているが、全生産能力の最大割合を供給する唯一の方法は、現在、米国全生産量の4分の3を超える生成源であるクメン法である。

10

## 【 0 0 0 3 】

この方法において関与する基本的反応は、クメンヒドロペルオキシドの、フェノール及びアセトンへの開裂である。



## 【 0 0 0 4 】

工業的規模においては、クメンヒドロペルオキシドを通常、約50乃至70 の温度で、稀硫酸(5乃至25%濃度)で処理する。開裂が完了した後に、その反応混合物を分離し、油層を蒸留し、フェノール及びアセトン、クメン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アセトフェノン及びタールとともに得る。クメンは、ヒドロペルオキシドへの転化及びその次の開裂のために再循環され得る。このように製造されたフェノールは、樹脂類における使用に適しているが、医薬品級製品のためには、さらに精製する必要がある。

20

## 【 0 0 0 5 】

先に記載した方法は、フェノール及びアセトンの両方を良好な収量で製造することができるが、生成物分離の必要性、及び均質な方法に固有の精製工程の必要性を減らし、かつ、環境的に危険な液体酸の必要性を回避する方法を見出すことが望ましい。

## 【 0 0 0 6 】

種々の固体酸触媒によるクメンヒドロペルオキシド(CHP)の不均質な開裂はすでに報告されている。例えば、米国特許第4,490,565号には、クメンヒドロペルオキシドの開裂においてゼオライトベーターの使用が開示されており、米国特許第4,490,566号には、同じ方法における、ZSM-5のような、コンストレインツ・インデックス(Constraint Index) 1-12ゼオライトの使用が開示されている。

30

## 【 0 0 0 7 】

米国特許第4,898,995号には、シリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアのような不活性支持体上の、12-タングストリン酸のようなヘテロポリ酸から本質的に成る不均質触媒によりクメンヒドロペルオキシドを反応させることによるフェノール及びアセトンの共製造方法が開示されている。そのようなヘテロポリ酸触媒は、350 より高い温度において本質的に不安定である。

40

## 【 0 0 0 8 】

クメンヒドロペルオキシド開裂のために現在提示されている固体酸触媒は、硫酸に対する容認できる置換を与えるための活性及び選択性の所望の組み合わせを示していない。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の概要

本発明は、クメンヒドロペルオキシドを、硫酸化遷移金属酸化物を含有する固体酸触媒と接触させる工程を含む、クメンヒドロペルオキシドからフェノール及びアセトンを製造する方法に関する。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の方法は、4-クミルフェノール、酸化メシチル及びジアセトンアルコールのような

50

不純物の低い共生成で、クメンヒドロペルオキシドの、フェノール及びアセトンへのかなりの量の転化を達成できる。

【0011】

好ましくは、遷移金属酸化物には、周期表のIVB族、IVA族、VIIB族及びVIII族から選ばれた少なくとも1つの金属酸化物が含まれる。

【0012】

好ましくは、遷移金属酸化物にはジルコニアが含まれ、より好ましくは鉄の酸化物とともに、又は、鉄の酸化物とマンガンの酸化物とともにジルコニアが含まれる。

【0013】

好ましくは、硫酸化遷移金属酸化物を少なくとも400 の温度で、より好ましくは、少なくとも500 の温度で焼成する。

10

【0014】

好ましくは、前記接触工程を20乃至150 の温度、及び大気圧から6894 k P aまでの圧力で、より好ましくは、40乃至120 の温度、及び大気圧から2758 k P aまでの圧力で行う。

。

【0015】

#### 特定の態様の記載

例えば、M. Hinoらによる、Journal of the American chemical Society、1979年10月10日、6439-41頁における論文により、ジルコニアを硫酸イオンで処理し、その生成物を焼成することにより、ブタン異性化に有用な固体酸触媒が製造され得ることが知られている。本発明により、硫酸化遷移金属酸化物、例えばジルコニアのような特にIVB族金属酸化物、を含有する固体酸触媒がクメンヒドロペルオキシドの開裂に活性であり、かつ選択的な触媒であることが見出された。

20

【0016】

本発明の触媒において用いられる遷移金属酸化物は、好ましくは、少なくとも1つの、チタニア又はジルコニアのような、IVB族(IUPACにより推奨される1-18族分類系における4族)金属の酸化物、酸化錫のようなIVA族(IUPACにより推奨される1-18族分類系における4族)金属の酸化物、酸化マンガンのようなVIIB族(IUPACにより推奨される1-18族分類系における7族)金属の酸化物及び/又は酸化鉄のような、VIII族(IUPACにより推奨される1-18族分類系における8族)金属の酸化物を含有する。最も好ましくは、遷移金属酸化物はジルコニアを含む。本発明の触媒は、1つより多い遷移金属酸化物を含み、好ましくは、酸化ジルコニウム及び酸化鉄の組み合わせ、又は酸化鉄、酸化マンガン及び酸化ジルコニウムの組み合わせを含む。混合された遷移金属酸化物は、含浸、共含浸、共沈、物理的混合等のような本技術分野で公知の技術により製造され得る。

30

【0017】

遷移金属酸化物は、硫酸、又はより好ましくは硫酸アンモニウムのような硫酸イオンの供給源で処理されることにより硫酸化される。又、遷移金属酸化物を、硫化水素、二酸化硫黄又はメルカプタンのような、焼成において硫酸イオンを生成することができる化合物で処理することも可能である。

【0018】

本発明の方法において用いられる触媒は、好ましくは、触媒の、0.5乃至20重量%、より好ましくは5乃至15重量%の硫酸イオンを含有する。

40

【0019】

硫酸イオンの供給源での処理の後に、遷移金属酸化物触媒を、少なくとも400 の温度で、より好ましくは少なくとも500 の温度で、典型的には500乃至800 の温度で、2乃至30時間の間焼成する。

【0020】

本発明の開裂反応は、クメンヒドロペルオキシドを、20乃至150 の温度、好ましくは40乃至120 の温度、及び大気圧から6894 k P aまでの圧力、好ましくは大気圧から2758 k P aまでの圧力において液相中で、先に記載した固体酸触媒と接触させることにより達成

50

される。クメンヒドロペルオキシドの接触を達成するために、先に記載した固体酸触媒は、固定床又は流動床中に含有され、接触操作は、連続式又は回分式で行われ得る。その接触が連続的に行われる場合、クメンヒドロペルオキシドに基づくLHSVは、0.1乃至100時間<sup>-1</sup>、好ましくは1乃至50時間<sup>-1</sup>の範囲内である。接触が回分式で行われる場合、滞留時間は、1乃至360分、好ましくは1乃至180分の範囲内である。クメンヒドロペルオキシドは好ましくは、ベンゼン、トルエン、アセトンのような、そして最も好ましくはアセトンのような、開裂反応に不活性である有機溶媒中に溶解させる。反応熱(およそ60kcal / モル)を散逸させることを助けるように溶媒の使用は好ましい。

【0021】

本発明を、下記の実施例で、より特定して記載する。

【0022】

#### 実施例1

3.3gの硫酸アンモニウムを50gの脱イオン化したH<sub>2</sub>Oに添加することによって、1規定の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の溶液を製造した。42gの前記溶液を、新しく製造した水酸化ジルコニウム58gにゆっくりと添加し、85℃において一晩乾燥させた。

この触媒の一部を気流中で525℃に3時間焼成させた。

【0023】

#### 実施例2

凝縮器、攪拌機及び滴下漏斗を取り付け、温度制御のために水浴中に設置した250ml容の丸底フラスコに、アセトン100.0gと実施例1の触媒1.00gとの混合物を装入した。その混合物を加熱し、攪拌しながら還流(57℃)し、50.0gの「80%」クメンヒドロペルオキシド(CHP)溶液(80.8%のCHP、7.7%のクメン、6.9%の2-フェニル-2-プロパノール、2.1%のアセトフェノンと分析された)をおよそ2g / 分の速度で滴下して添加した。CHP溶液の添加の後に、反応体溶液の小試料(約0.2ml)を規則的な間隔で取り出し、ろ過し、GCにより分析した。

【0024】

表1は、CHPの添加が完了した1.0時間後及び3.0時間後における反応体溶液の組成(質量%)を示す。

【表1】

表 1

	供給量	1.0時間	3.0時間
アセトン	66.67	68.06	68.87
酸化メシチル	0.0	0.00	0.00
クメン	2.56	2.56	2.57
フェノール	0.09	2.00	3.80
α-メチルスチレン	0.07	0.15	0.19
アセトフェノン	0.70	0.90	1.19
2-フェニル-2-プロパノール	2.36	2.30	2.29
クメンヒドロペルオキシド	26.93	23.59	20.54
CHP転化		12.4%	23.8%

【0025】

#### 実施例3

50gのZrOCl<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O及び0.8gのFeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>Oを攪拌しながら300gの蒸留水中に溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、その溶液のpHをおよそ9に調整した。次にこのスラリーをポリプロピレン壺に入れ、蒸気室(100℃)に72時間置いた。生成した生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85℃において一晩乾燥させた。10gの脱

10

20

30

40

50

イオン水中、0.7 g の  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の溶液を調製した。この溶液 8 g を 12 g の、新しく製造した先に製造した鉄ノジルコニアに滴下して添加した。この物質を 85 °C で一晩乾燥させた。この触媒の一部を気流中、525 °C に 1 時間焼成した。

【 0 0 2 6 】

#### 実施例 4

凝縮器、攪拌機及び滴下漏斗を取り付け、温度制御のために水浴中に設置した 250 ml 容の丸底フラスコに、アセトン 100.0 g と実施例 3 の触媒 1.00 g との混合物を装入した。その混合物を加熱し、攪拌しながら還流 (57 °C) し、50.0 g の「80%」クメンヒドロペルオキシド (CHP) 溶液 (80.8% の CHP、7.7% のクメン、6.9% の 2-フェニル-2-プロパノール、2.1% のアセトフェノンと分析された) をおよそ 2 g / 分の速度で滴下して添加した。CHP 溶液の添加の後に、反応体溶液の小試料 (約 0.2 ml) を規則的な間隔で取り出し、ろ過し、GC により分析した。

【 0 0 2 7 】

表 2 は、CHP の添加が完了した 1.0 時間後及び 3.0 時間後における反応体溶液の組成 (質量%) を示す。

【表 2】

表 2

	供給量	1.0 時間	3.0 時間
アセトン	66.67	74.75	77.08
酸化メシチル	0.0	0.00	0.00
クメン	2.56	2.65	2.64
フェノール	0.09	12.41	15.72
$\alpha$ -メチルスチレン	0.07	0.22	0.27
アセトフェノン	0.70	1.76	1.19
2-フェニル-2-プロパノール	2.36	2.01	1.71
クメンヒドロペルオキシド	26.93	5.12	0.65
CHP 転化		81.0%	97.6%

【 0 0 2 8 】

#### 実施例 5

38 g の  $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を 300 g の蒸留水中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、その溶液の pH をおよそ 9 に調整した。次にこのスラリーをポリプロピレン壺に入れ、蒸気室 (100 °C) に 72 時間置いた。生成した生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 °C において一晩乾燥させた。10 g の脱イオン水中、0.7 g の  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の溶液を調製した。この溶液 1.3 g を 2 g の、新しく製造した先に製造したチタニアに滴下して添加した。この物質を 85 °C で一晩乾燥させた。この触媒の一部を気流中、525 °C に 1 時間焼成した。

【 0 0 2 9 】

#### 実施例 6

凝縮器、攪拌機及び滴下漏斗を取り付け、温度制御のために水浴中に設置した 250 ml 容の丸底フラスコに、アセトン 100.0 g と実施例 5 の触媒 1.00 g との混合物を装入した。その混合物を加熱し、攪拌しながら還流 (57 °C) し、50.0 g の「80%」クメンヒドロペルオキシド (CHP) 溶液 (80.8% の CHP、7.7% のクメン、6.9% の 2-フェニル-2-プロパノール、2.1% のアセトフェノンと分析された) をおよそ 2 g / 分の速度で滴下して添加した。CHP 溶液の添加の後に、反応体溶液の小試料 (約 0.2 ml) を規則的な間隔で取り出し、ろ過し、GC により分析した。

【 0 0 3 0 】

表3は、C H Pの添加が完了した1.0時間後及び3.0時間後における反応体溶液の組成(質量%)を示す。

【表3】

表 3

	供給量	1.0時間	3.0時間
アセトン	66.67	70.00	74.02
酸化メシチル	0.0	0.00	0.00
クメン	2.56	2.68	2.66
フェノール	0.09	4.25	10.02
$\alpha$ -メチルスチレン	0.07	0.40	0.28
アセトフェノン	0.70	3.64	2.71
2-フェニル-2-プロパノール	2.36	2.33	1.93
クメンヒドロペルオキシド	26.93	14.63	6.82
C H P転化		45.7%	74.7%

10

## 【0031】

20

## 実施例7

25 gの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を300 gの蒸留水中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、その溶液のpHをおよそ9に調整した。次にこのスラリーをポリプロピレン壺に入れ、蒸気室(100 )に72時間置いた。生成した生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 において一晩乾燥させた。10 gの脱イオン水中、0.7 gの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の溶液を調製した。この溶液1.3 gを2 gの、新しく製造した先に製造した酸化鉄に滴下して添加した。この物質を85 で一晩乾燥させた。この触媒の一部を気流中、525 に1時間焼成した。

## 【0032】

## 実施例8

30

凝縮器、攪拌機及び滴下漏斗を取り付け、温度制御のために水浴中に設置した250ml容の丸底フラスコに、アセトン90.0 gと実施例7の触媒1.00 gとの混合物を装入した。その混合物を加熱し、攪拌しながら還流(57 )し、50.0 gの「80%」クメンヒドロペルオキシド(C H P)溶液(80.8%のC H P、7.7%のクメン、6.9%の2-フェニル-2-プロパノール、2.1%のアセトフェノンと分析された)をおよそ2 g / 分の速度で滴下して添加した。C H P溶液の添加の後に、反応体溶液の小試料(約0.2ml)を規則的な間隔で取り出し、ろ過し、GCにより分析した。

## 【0033】

表4は、C H Pの添加が完了した1.16時間後及び2.67時間後における反応体溶液の組成(質量%)を示す。

40

【表4】

表 4

	供給量	1.16 時間	2.67 時間
アセトン	64.29	64.57	66.33
酸化メシチル	0.0	0.00	0.00
クメン	2.75	2.81	2.88
フェノール	0.10	1.36	3.40
$\alpha$ -メチルスチレン	0.08	0.29	0.44
アセトフェノン	0.74	2.24	4.01
2-フェニル-2-プロパノール	2.46	2.64	2.70
クメンヒドロペルオキシド	28.89	24.78	18.01
CHP転化		14.1%	37.6%

10

## 【 0 0 3 4 】

## 実施例9

500 g の  $ZrO(Cl)_2 \cdot xH_2O$  を 3.0 l (リットル) の蒸留水中に攪拌しながら溶解させた。260 g の濃縮した  $NH_4OH$  及び 3.0 l の蒸留水を含む他の溶液を調製した。両溶液を 60 に加熱した。これらの2つの加熱した溶液をノズルミックスを用いて 50 ml / 分の速度で合わせた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、最終複合物の pH をおよそ 9 に調整した。次にこのスラリーをポリプロピレン壺に入れ、蒸気室 (100 ) に 72 時間置いた。生成した生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 において一晩乾燥させた。

20

## 【 0 0 3 5 】

## 実施例10

10 g の脱イオン水中の 0.7 g の  $(NH_4)_2SO_4$  の溶液を調製した。8 g のこの溶液を最初に 0.5 g の  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  及び 0.3 g の  $Mn SO_4 \cdot H_2O$  と合わせた。この溶液を、12 g の、新しく製造した実施例9で製造したジルコニアに滴下して添加した。この物質を 85 で一晩乾燥させた。この触媒の一部を気流中、525 に 1 時間焼成した。

30

## 【 0 0 3 6 】

## 実施例11

凝縮器、攪拌機及び滴下漏斗を取り付け、温度制御のために水浴中に設置した 250 ml 容の丸底フラスコに、アセトン 100.0 g と実施例10の触媒 1.00 g との混合物を装入した。その混合物を加熱し、攪拌しながら還流 (57 ) し、50.0 g の「80%」クメンヒドロペルオキシド (CHP) 溶液 (80.8% の CHP、7.7% のクメン、6.9% の 2-フェニル-2-プロパノール、2.1% のアセトフェノンと分析された) をおよそ 2 g / 分の速度で滴下して添加した。CHP 溶液の添加の後に、反応体溶液の小試料 (約 0.2 ml) を規則的な間隔で取り出し、ろ過し、GC により分析した。

## 【 0 0 3 7 】

表5は、CHPの添加が完了した1.0時間後及び3.0時間後における反応体溶液の組成(質量%)を示す。

40

## 【表5】

表 5

	供給量	1.0 時間	3.0 時間
アセトン	66.67	72.16	75.02
酸化メシチル	0.0	0.00	0.00
クメン	2.56	2.61	2.63
フェノール	0.09	8.02	12.52
$\alpha$ -メチルスチレン	0.07	0.21	0.22
アセトフェノン	0.70	1.86	1.83
2-フェニル-2-プロパノール	2.36	2.20	2.00
クメンヒドロペルオキシド	26.93	11.86	4.64
CHP転化		56.0%	74.6%

10

## 【 0 0 3 8 】

## 実施例12

10 g の脱イオン水中の0.7 g の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の溶液を調製した。8 g のこの溶液を最初に0.5 g の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と合わせ、次にこの溶液を、12 g の、新しく製造した実施例9で製造したジルコニアに滴下して添加した。この物質を85 で一晚乾燥させた。この触媒の一部を気流中、525 に1時間焼成した。

20

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例13

凝縮器、攪拌機及び滴下漏斗を取り付け、温度制御のために水浴中に設置した250ml容の丸底フラスコに、アセトン100.0 g と実施例12の触媒1.00 g との混合物を装入した。その混合物を加熱し、攪拌しながら還流(57 )し、50.0 g の「80%」クメンヒドロペルオキシド(CHP)溶液(80.8%のCHP、7.7%のクメン、6.9%の2-フェニル-2-プロパノール、2.1%のアセトフェノンと分析された)をおよそ2 g / 分の速度で滴下して添加した。CHP溶液の添加の後に、反応体溶液の小試料(約0.2ml)を規則的な間隔で取り出し、ろ過し、GCにより分析した。

30

## 【 0 0 4 0 】

表6は、CHPの添加が完了した1.0時間後及び3.0時間後における反応体溶液の組成(質量%)を示す。

## 【表 6】

表 6

	供給量	1.0 時間	3.0 時間
アセトン	66.67	71.69	73.78
酸化メシチル	0.0	0.00	0.00
クメン	2.56	2.59	2.61
フェノール	0.09	7.61	11.00
$\alpha$ -メチルスチレン	0.07	0.19	0.21
アセトフェノン	0.70	1.41	1.63
2-フェニル-2-プロパノール	2.36	2.17	2.08
クメンヒドロペルオキシド	26.93	13.49	7.67
CHP転化		56.0%	71.5%

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<b>C 0 7 C 49/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C 49/08		A
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0	

(74)代理人 100119253

弁理士 金山 賢教

(72)発明者 レビン、ドロン

アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 19004、バラ・シンウィド、モントゴメリー・アベニュー 125、アパートメント・ディー2

(72)発明者 サンティースレバン、ジョージ・ジー

アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 19382、ウエスト・チェスター、アップルゲート・ドライブ 191

(72)発明者 パートウーリ、ジェームス・シー

アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 19380、ウエスト・チェスター、モーステン・ロード 1346

審査官 上村 直子

(56)参考文献 特開平02-169529(JP,A)

特開昭59-210036(JP,A)

特開昭57-110336(JP,A)

特開昭51-034120(JP,A)

特開平08-119892(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 27/00

C07C 37/08

C07C 39/04

C07C 45/53

C07C 49/08

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)