

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-88082

(P2008-88082A)

(43) 公開日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07B 41/02 (2006.01)	C07B 41/02 B	4H006
C07C 33/26 (2006.01)	C07C 33/26	4H039
C07C 43/23 (2006.01)	C07C 43/23 D	
C07C 205/19 (2006.01)	C07C 205/19	
C07C 39/14 (2006.01)	C07C 39/14	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-268796 (P2006-268796)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成18年9月29日 (2006.9.29)	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
		(72) 発明者	細野 秀雄 神奈川県大和市下鶴間2786-4 南林間 パークホームズ2番館212
		(72) 発明者	ブッチャマガリ ハリタ 東京都町田市つくし野3-1-3CK-す ずかけ台533号室
		(72) 発明者	戸田 喜丈 埼玉県さいたま市大宮区大成町3-591 -5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジオール又はポリジオールの製法

(57) 【要約】

【課題】高価かつ有害な金属化合物又は金属塩を用いることなく、かつ、従来法のように不活性ガス雰囲気下に制限されずに、カルボニル化合物を原料として、ジオール又はポリジオールを合成する新規な還元的カップリング反応を提供すること。

【解決手段】ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 超、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 未満の電子含む $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2 \text{O}_3$ エレクトライドを還元剤として用い、カルボニル化合物を水、有機溶媒、又は水 有機混合溶媒中において還元的カップリングさせることを特徴とするジオール又はポリジオールの製法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 超、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 未満の電子含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドを還元剤として用い、カルボニル化合物を水、有機溶媒、又は水 有機混合溶媒中において還元的カップリングさせることを特徴とするジオール又はポリジオールの製法。

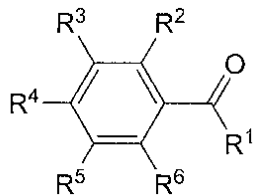
【請求項 2】

カルボニル化合物が、カルボニル基に結合した二つの置換基のうち、少なくとも一つはアリール基であることを特徴とする請求項 1 記載のジオール又はポリジオールの製法。

【請求項 3】

カルボニル化合物が、下記の一般式で示されることを特徴とする請求項 1 記載のジオール又はポリジオールの製法。

【化 1】



(ただし、 R^1 は、水素原子、アルキル基及びアリール基から選ばれる官能基、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ水素原子、クロロ基、プロモ基、ヨード基、アルキル基、アリール基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及びイミノ基から選ばれるアリール基に結合した官能基。また、 R^1 とアリール基は互いに結合して環構造を形成していてもよい。)

【請求項 4】

カルボニル化合物に対する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ / カルボニル化合物) が重量比で 2 ~ 20 倍であることを特徴とする請求項 1 記載のジオール又はポリジオールの製法。

【請求項 5】

還元的カップリングさせる反応雰囲気は空气中であることを特徴とする請求項 1 記載のジオール又はポリジオールの製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドを還元剤として用いたカルボニル化合物の還元的カップリング反応によるジオール又はポリジオールの製法に関する。

【背景技術】

【0002】

カルボニル化合物の還元的カップリング反応によるジオールの合成については、マグネシウムアマルガム、アルミニウムアマルガムや、ヨウ化サマリウム、塩化バナジウムなどの金属化合物又は金属塩が還元剤として機能することが知られている（非特許文献 1）。しかし、該金属化合物又は金属塩は、高価かつ有害であり、さらに、不活性ガス雰囲気下での無水有機溶媒中で反応を行う必要がある。このため、該金属化合物又は金属塩を用いた反応は、簡便かつ環境に優しい還元方法としては極めて不満足なものであった。また、還元剤として金属カルシウムを用い有機溶媒中で反応を行う方法も知られている（特許文献 2）。

【0003】

1970年に H. B. Bartlらは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下、「C12A7」と記す）結晶が 2 分子を含む単位胞にある 66 個の酸素イオンの内 2 個が、結晶中に存在するケージ内空間に「フリー酸素」として包接されているという、特異な結晶構造を

10

20

30

40

50

持つことを示した（非特許文献2）。以降、このフリー酸素イオンが種々の陰イオンで置換できることが明らかにされた。特に、強い還元雰囲気にてC12A7を保持すると、すべてのフリー酸素を電子で置き換えることができる。フリー酸素を電子で置き換えたC12A7:e⁻は、エレクトライドとみなすことができる。

【0004】

エレクトライド化合物は、J. L. Dyeがはじめて提案した概念であり（非特許文献3）、クラウンエーテルを陽イオンとして、電子を陰イオンとした化合物などではじめて実現した。エレクトライドは、陽イオンとして含まれる電子のホッピングにより電気伝導性を示すことが知られている。その後いくつかの有機エレクトライドが見出されたが、これらの化合物は、いずれも、マイナス100程度以下の低温でのみ安定であり、空気や水と反応する著しく不安定な化合物である。

10

【0005】

本発明者らは、電気伝導性C12A7及び同型化合物とその製造法に関する発明を特許出願した（特許文献2）。また、C12A7単結晶をアルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中で、高温でアニールすること、不活性イオンをイオン打ち込みすること、または、還元雰囲気中で、融液から直接固化することで、10³S/cm未満の電気伝導度を有するC12A7化合物が得られることを見出し、これらに関する発明を特許出願した（特許文献3）。さらに、C12A7単結晶をチタン金属（Ti）蒸気中でアニールし、金属電気伝導性を示すC12A7を得ることに成功し、その製法及び電子放出材料としてのその用途に関する発明を特許出願した（特許文献4）。

20

【0006】

これらの良電気伝導性を示すC12A7化合物は、該化合物中のフリー酸素イオンがほとんど全て電子で置換されたものであり、実質的に[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻)と記述され、無機エレクトライド化合物とみなすことができる（非特許文献4）。

【0007】

C12A7エレクトライドに包接される電子は、陽イオンと緩く結合しているために、電場印加または化学的手段により、外部に取り出すことができる。外部に取り出された電子は、還元反応に用いることができると考えられるが、C12A7エレクトライドに包接される電子を直接、還元反応に応用した例は知られていない。

30

【0008】

【非特許文献1】G. M. Robertson *Comprehensive Organic Synthesis* 3, 563 (1991)

【非特許文献2】H. B. Bartl, T. Scheller and N. Jarhrb *Mineral Monatsh* 1970, 547

【非特許文献3】F. J. Tehan, B. L. Barret, J. L. Dye *J. Am. Chem. Society* 124, 1170 (1974)

【非特許文献4】S. Matsuiishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, *Science* 301 626 - 629 (2003)

40

【特許文献1】特開2002-265391号公報

【特許文献2】WO2005/000741

【特許文献3】特開2004-26608号公報

【特許文献4】特願2005-339538

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、高価かつ有害な金属化合物又は金属塩を用いることなく、かつ、従来法のように不活性ガス雰囲気下に制限されずに、カルボニル化合物を原料として、ジオール又はポリジオールを合成する新規な還元的カップリング反応を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0010】

本発明者は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、電気伝導性を示すC12A7エレクトライドを還元剤として用いると、空気下においても、水、有機溶媒、又は水-有機混合溶媒中でカルボニル化合物の還元的カップリング反応が進行することを見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、(1)ケージ内に、 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 超、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 未満の電子含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドを還元剤として用い、カルボニル化合物を水、有機溶媒、又は水-有機混合溶媒中において還元的カップリングさせることを特徴とするジオール又はポリジオールの製法である。

10

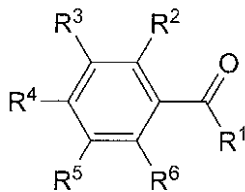
【0012】

また、本発明は、(2)カルボニル化合物が、カルボニル基に結合した二つの置換基のうち、少なくとも一つはアリール基であることを特徴とする上記(1)のジオール又はポリジオールの製法である。

【0013】

また、本発明は、(3)カルボニル化合物が、下記の一般式で示されることを特徴とする上記(1)のジオール又はポリジオールの製法である。

【化1】



20

(ただし、R¹は、水素原子、アルキル基及びアリール基から選ばれる官能基、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ水素原子、クロロ基、プロモ基、ヨード基、アルキル基、アリール基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及びイミノ基から選ばれるアリール基に結合した官能基。また、R¹とアリール基は互いに結合して環構造を形成していてもよい。)

30

【0014】

また、本発明は、(4)カルボニル化合物に対する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ /カルボニル化合物)が重量比で2~20倍であることを特徴とする上記(1)のジオール又はポリジオールの製法である。

【0015】

また、本発明は、還元的カップリングさせる反応雰囲気は空気中であることを特徴とする上記(1)のジオール又はポリジオールの製法である。

【0016】

[$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)エレクトライドの定義]

C12A7の結晶構造には、2分子から構成される単位胞当たり、12個のケージが存在し、そのうちの2個のケージに酸素イオン(O^{2-})が包接されている。該酸素イオンは、電子で部分的又は完全に置換することができる。完全に置換した場合の電子濃度は、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。本発明において、包接された酸素イオンを、電子で部分的(1×10^{19} 個電子 cm^{-3} 超 2.3×10^{21} 個電子 cm^{-3} 未満)又は完全(2.3×10^{21} 個電子 cm^{-3})に置換した化合物をC12A7エレクトライド(C12A7:e)と定義する。

40

【0017】

C12A7エレクトライドは、化学定量組成のC12A7を、Ca金属蒸気中で、700付近でアニールする、あるいは、Ti金属蒸気中で、1,100付近でアニールすることで、得ることができる。アニール時間により、C12A7中の電子濃度は多くなる

50

。Ti金属蒸気処理の場合は、24時間程度アニールすれば、3mm厚の単結晶C12A7でも、理論的最大電子濃度($2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)を有するC12A7エレクトライドを得ることができる。また、化学定量組成のC12A7融液を還元雰囲気中で固化しても良い。還元雰囲気中の固化で得られたC12A7エレクトライドの濃度は、 10^{21} cm^{-3} 未満である。また、 Ar^+ イオンを高濃度にイオン打ち込みすることによっても作成できる。得られたC12A7エレクトライド中の電子濃度は、2.8 eVにピークを有する光吸収帯の強度から求めることができる。電子濃度が小さいときは、電子スピン共鳴吸収帯の強度からも、電子濃度を求めることができる。

[カルボニル化合物の定義]

【0018】

本発明において、カルボニル化合物とは、カルボニル基に二つの置換基が結合した化合物であり、二つの置換基は、それぞれアルキル基、アリール基及び水素のうちから選ばれた一つであると定義する。ただし、二つの置換基が同時に水素である化合物を含まない。

[ジオールの定義]

【0019】

本発明において、ジオールとは隣接する二つの炭素原子それぞれにヒドロキシ基が結合した化合物と定義する。また、ポリジオールは、該ジオール構造を2以上含む化合物と定義する。

【発明の効果】

【0020】

本発明の方法により、高価かつ有害な金属化合物又は金属塩を用いることなく、かつ、従来法のように不活性ガス雰囲気下に制限されずに、短時間かつ容易な操作でカルボニル化合物を原料として、ジオール又はポリジオールを合成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

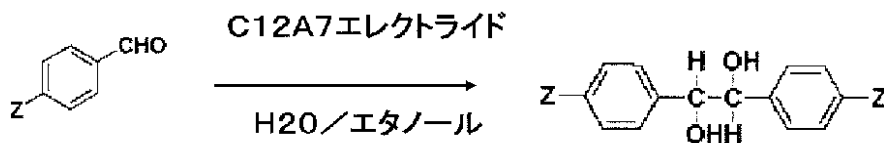
【0021】

以下、本発明のカルボニル化合物の還元方法(以下、「本発明の方法」という)について詳細に説明する。

本発明の方法は、ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 超、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 未満の電子を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドを還元剤として用い、カルボニル化合物を溶媒中において還元的カップリングさせる方法である。例えば、カルボニル化合物としてベンズアルデヒドを用いた場合は、下記の式に示す還元カップリング反応により、1,2-ジフェニル-1,2-エタンジオールを生成することができる。

【0022】

【化2】



【0023】

本発明は、カルボニル化合物に適用可能であるが、前記[式1]で表される有機カルボニル化合物としては、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、1-プロモ-2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、1-ヒドロキシ-2-ナフトアルデヒド、2-メトキシ-1-ナフトアルデヒド、1-メトキシ-2-ナフトアルデヒド、6-メトキシ-2-ナフトアルデヒド、1-ニトロ-2-ナフトアルデヒド、2,3-ジメトキシ-1-ナフトアルデヒド、4-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、2,3-ナフタレンジアルデヒド、などが挙げられる。

【0024】

さらに、[式1]で表されるカルボニル化合物のうち、R1がHである化合物としては、ベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4

10

20

30

40

50

ターシャルブチルベンズアルデヒド、4 - クロロベンズアルデヒド、4 - メトキシベンズアルデヒド、2 - ニトロベンズアルデヒド、3 - ニトロベンズアルデヒド、4 - ヒドロキシベンズアルデヒド、4 - シアノベンズアルデヒド、4 - エトキシカルボニルベンズアルデヒド、2 , 4 - ジメトキシベンズアルデヒド、4 - プロモベンズアルデヒド、4 - オクチロキシベンズアルデヒド、4 - ジメチルアミノベンズアルデヒド、2 - ヒドロキシベンズアルデヒド、などが挙げられる。

【0025】

還元剤として用いるC12A7エレクトライドは、粉末、固体焼結体、固体結晶など、その形状はいずれでもよい。粉末は、化学当量組成のC12A7粉末をCa又はTi金属蒸気中でアニールすればよい。また、固体焼結体は、化学当量組成のC12A7融液を還元雰囲気中で固化すればよい。また、固体単結晶は、C12A7単結晶をCa又はTi金属蒸気中でアニールすればよい。反応速度を大きくするために、固体試料は粉末に加工することが最適である。粉末加工は、乳鉢中での粉砕、ジェットミルによる粉砕などを用いることができる。

10

【0026】

溶媒には水、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、クロロホルムや塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒や、これらの混合有機溶媒又は水 - 有機混合溶媒が用いられるが、環境面からは、水のみ、又は水を含む有機混合溶媒が最も好ましい。有機溶媒の容量割合（有機溶媒 / 水 + 有機溶媒）が増加すると反応速度が小さくなり、該割合は、0以上80未満が望ましい。

20

【0027】

カルボニル化合物に対するC12A7エレクトライドの使用量（C12A7 / カルボニル化合物）は、重量比で2 ~ 20倍であることが好ましい。2倍未満では、反応速度が小さくなり、また、20倍以上では、溶液の粘度が増加して、スムーズな攪拌がしにくくなる。

【0028】

反応の雰囲気は、1気圧の空気雰囲気下がよいが、不活性雰囲気でもよい。反応温度の上昇と共に反応速度は速くなる。実用上は、室温が最も望ましいが、好ましくは0 から100の温度の範囲である。0以下では、水が凍ってしまうし、100では、気化してしまい、反応が進まない。反応時間は、カルボニル化合物の種類及び反応温度に依存するが、15時間から96時間で反応は完結する。

30

【0029】

上記のような条件で、カルボニル化合物とC12A7を溶媒中で攪拌混合する。次いで、後処理として反応溶液から生成物を抽出する。抽出方法は、反応溶液からの抽出方法として採用される公知の方法でよい。すなわち、例えば、反応溶液に塩酸を加えた後、例えば、酢酸エチルを加えて、生成物を抽出する。該抽出プロセスを3回程度繰り返した後、重曹水及び食塩水で生成物を洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、乾燥させ、その後、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル）で精製する。最終生成化合物は、化学的前処理とカラムクロマトグラフィーにより分離できる。該化合物の同定及び原料からの変換率は、 H^1 の核磁気共鳴スペクトルから求めることができる。

40

【0030】

以下に、実施例により、本発明をより詳細に説明する。

[実施例1 ~ 14]

電子濃度が約 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のC12A7エレクトライドを準備した。このC12A7エレクトライドは以下の方法で製造した。チョコラルスキー法で作成したC12A7単結晶インゴットから、10mm x 10mm x 3mmの板を切り出し、Ti金属と共に、石英管中に真空封入した。該石英管を、電気炉に入れ、1,100に24時間保持し

50

た後空冷した。得られたC12A7エレクトライドの電子濃度は、該エレクトライドの光反射スペクトルを光吸収スペクトルに変換し、2.8 eVの吸収バンドの強度から求めた。この単結晶C12A7エレクトライドを乳鉢で粉碎し、平均粒径約10 μmの粉末を得た。

【0031】

【表1】

実施例 番号	カルボニル化合物 *①	C12A7 エレクトライド mg(電濃: cm ⁻³)	溶媒 (量: ml)	反応時間 (h)	反応温度 (°C)	転換率 (%)
1	ベンズアルデヒド	100(2×10 ²¹)	水(2)	15	25	95超
2	〃	50(2×10 ²¹)	水(1)	15	25	95超
3	〃	200(2×10 ²¹)	*②(4)	24	90	95超
4	4-メチルベンズアルデヒド	131(2×10 ²¹)	水(4)	19	25	95超
5	4-エチルベンズアルデヒド	121(2×10 ²¹)	水(4)	19	25	95超
6	〃	30(2×10 ²¹)	水(1)	30	25	95超
7	4-ターシャリブチルベンズアルデヒド	98(2×10 ²¹)	水(4)	16	100	95超
8	4-クロロベンズアルデヒド	117(2×10 ²¹)	水(4)	22	100	95超
9	4-メトキシベンズアルデヒド	120(2×10 ²¹)	水(2)	72	100	95超
10	〃	120(2×10 ²¹)	水(4)	20	100	50
11	2-ニトロベンズアルデヒド	55(2×10 ²¹)	水(2)	21	80	73
12	3-ニトロベンズアルデヒド	55(2×10 ²¹)	水(2)	22	80	93
13	4-ヒドロキシベンズアルデヒド	66(2×10 ²¹)	水(2)	27	25	16
14	4-シアノベンズアルデヒド	62(2×10 ²¹)	水(2)	22	25	60
15	ベンズアルデヒド	55(2×10 ¹⁹)	水(40)	96	25	95超

*①実施例1~14は10 mg, 実施例15は26 mg *②水:エタノール=1:4

【0032】

表1に記載したカルボニル化合物10 mgと、C12A7エレクトライド、溶媒を表1に示すそれぞれの量を容量10ミリリットラ(mL)のナスフラスコに入れ、大気中解放状態で、表1に記載した反応時間、反応温度で攪拌しながら反応させて反応溶液を形成した。

【0033】

次に、反応溶液を容量50ミリリットラ(mL)のナスフラスコに移し、塩酸(1N、7 mL)を加えた後、酢酸エチル(20 mL)を加えて、生成物を抽出した。該抽出プロセスを3回繰り返した後、重曹水及び食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、乾燥させた。硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル)で精製し、純度98%超のジオール化合物を得た。化合物の同定は、H¹の核磁気共鳴スペクトルで行った。各実施例の生成物を表2に示す。転換率(出発原料のカルボニル化合物の減少率)は表1に示すとおりであった。

【0034】

10

20

30

40

【表 2】

実施例番号	生成化合物
1	1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオール
2	1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオール
3	1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオール
4	1, 2-ビス(4-メチルフェニル)-1, 2-エタンジオール
5	1, 2-ビス(4-エチルフェニル)-1, 2-エタンジオール
6	1, 2-ビス(4-エチルフェニル)-1, 2-エタンジオール
7	1, 2-ビス(4-ターシャールブチルフェニル)-1, 2-エタンジオール
8	1, 2-ビス(4-クロロフェニル)-1, 2-エタンジオール
9	1, 2-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 2-エタンジオール
10	1, 2-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 2-エタンジオール
11	1, 2-ビス(2-ニトロフェニル)-1, 2-エタンジオール
12	1, 2-ビス(2-ニトロフェニル)-1, 2-エタンジオール
13	1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 2-エタンジオール
14	1, 2-ビス(4-シアノフェニル)-1, 2-エタンジオール
15	1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオール

10

【実施例 15】

【0035】

電子濃度 1×10^{19} の C12A7 エレクトライドを以下の方法で作成した。すなわち、C12A7 粉末を蓋つきのカーボンルツボに入れ、大気中で 1600 に加熱して、融解し、約 400 / 時間の降下速度で冷却して、多結晶の C12A7 を得た。電子濃度は、電子スピン共鳴スペクトルから求めた。該多結晶 C12A7 エレクトライドを乳鉢で粉碎し、平均粒径約 10 μ m の粉末を得た。

20

【0036】

このエレクトライドを用いた以外は実施例 1 と同様な方法で表 1 に示す条件で反応させた。ただし、ベンズアルデヒドの量は 25 mg とした。生成物は、1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオールであり、転換率は、95% 超であった。この結果から、電子濃度の少ない C12A7 エレクトライドを用いても、カルボニル化合物の還元的カップリング反応が生じることが示された。

30

【0037】

【比較例】

C12A7 エレクトライドの代わりに、電子を含まない化学当量組成の C12A7 粉末を用いた以外は、表 1 に示す実施例 1 と同様の条件で反応させた。反応後もベンズアルデヒドのみが検出され、還元的カップリング反応は生じなかった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 C 255/53 (2006.01) C 0 7 C 255/53
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 平野 正浩

東京都世田谷区松原 5 - 5 - 6

(72)発明者 小坂田 耕太郎

神奈川県横浜市神奈川区三ツ沢下町 2 0 - 2 3 - 8 0 8

(72)発明者 竹内 大介

神奈川県横浜市緑区長津田町 3 0 1 4 和幸ハイツ 1 0 5

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC25 AC41 BA06 BA08 BA30 BB14 BB31 FC50 FE11
FG29 GP03
4H039 CA19 CF30