

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C317/14		7419-4H		
315/02		7731-4H		
323/52		7419-4H		
// A01N 41/10	B	8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数11 (全8頁)

(21)出願番号	特願平4 - 79158	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(22)出願日	平成 4 年(1992) 2 月28日	(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
		(72)発明者	吉川 正人 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
		(72)発明者	飯田 幸生 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な含硫黄化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】本発明は、新規な含硫黄化合物である4 - (フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホン、該化合物を合成するのに有用な中間体である[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸またはその塩、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のエステル、並びにこれらの中間体を用いた4 - (フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの製造方法に関する。

【効果】本発明の4 - (フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンは、紫外部極大吸収を249nmに有するため、紫外線の有効波長254nmを増感剤を用いなくても光ラジカル開始剤として直接利用できる可能性がある。

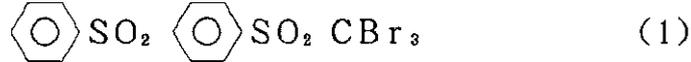
1

2

【特許請求の範囲】

ホニル) フェニル(トリプロモメチル) スルホン。

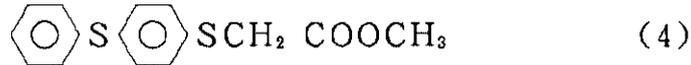
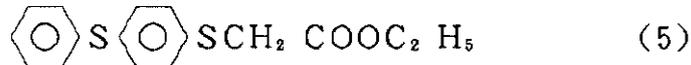
【請求項 1】 式(1) で表される 4 - (フェニルスル 【化 1】

【請求項 2】 式(2) で表される [4 - (フェニルチ 【化 2】
オ) フェニルチオ] 酢酸またはその塩。

(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子を表す。)

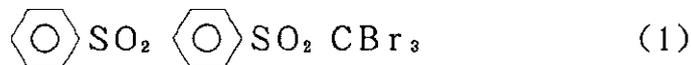
【請求項 3】 式(3) で表される [4 - (フェニルチ 【化 3】
オ) フェニルチオ] 酢酸のエステル。

(式中、Rは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

【請求項 4】 式(4) で表される [4 - (フェニルチ 【化 4】
オ) フェニルチオ] 酢酸メチル。 20【請求項 5】 式(5) で表される [4 - (フェニルチ 【化 5】
オ) フェニルチオ] 酢酸エチル。【請求項 6】 式(2) で表される [4 - (フェニルチ ニルスルホニル) フェニル(トリプロモメチル) スルホ
オ) フェニルチオ] 酢酸またはその塩を酸化および臭素 ンの製造方法。
化することを特徴とする式(1) で表される 4 - (フェ 【化 6】

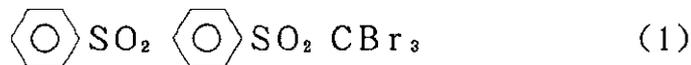
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子を表す。)

【化 7】

【請求項 7】 式(3) で表される [4 - (フェニルチ される 4 - (フェニルスルホニル) フェニル(トリプロ
オ) フェニルチオ] 酢酸のエステルを加水分解し、次い モメチル) スルホンの製造方法。
で酸化および臭素化することを特徴とする式(1) で表 40 【化 8】

(式中、Rは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

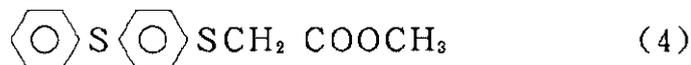
【化 9】

【請求項 8】 酸化剤が過酸化水素である請求項 6 また
は 7 記載の製造方法。【請求項 9】 臭素化剤が次亜臭素酸塩である請求項 6
50 または 7 記載の製造方法。



(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を表す。)

【0008】(4)式(4)で表される[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸メチル、【化15】

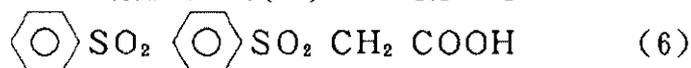


【0009】(5)式(5)で表される[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸エチル、【化16】



【0010】(6)式(2)で表される[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸またはその塩を酸化および臭素化することを特徴とする式(1)で表される4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの製造方法、

【0011】(7)式(3)で表される[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のエステルを加水分解し、次いで酸化および臭素化することを特徴とする式(1)



【0013】本発明の新規な含硫黄化合物は、光重合開始剤として有用な式(1)で表される4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホン、および該目的化合物を合成するための種々の新規な中間体に関するものである。これらの中間体としては、[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸またはその塩、そのエステル、あるいは[4-(フェニルスルホニル)フェニルチオ]酢酸が使用される。

【0014】ここで塩としては、アルカリ金属塩が挙げられ、例えばナトリウム塩やカリウム塩が用いられる。またエステル種としては特に限定されないが、炭素数1～6の脂肪族基が好ましく用いられる。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、種々のペンチル基、種々のヘキシル基及びシクロヘキシル基等であり、例えば[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のメチルエステル、エチルエステル等が好適な例として挙げられる。

【0015】本発明の目的化合物である4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホン(式(1)で表される化合物)の製造方法には種々の方法が考えられるが、その一つとして本発明者らは前記のような新規な中間体である[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸、その塩またはそのエステルを原料とする方法について検討を加えた。これらの原料は4-フェニルチオベンゼンチオールとクロロ酢酸、プロモ酢酸あるいはそれらのエステルとの反応により容易に合成する

で表される4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの製造方法、並びに

【0012】(8)式(2)で表される[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸またはその塩を過酸化水素で酸化することを特徴とする式(6)で表される[4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸の製造方法に関する。

【化17】

ことができる。4-フェニルチオベンゼンチオールは特願平3-876164で示したごとく、ジフェニルスルフィドと一塩化硫黄を反応後還元処理すると容易に得られる。

【0016】4-フェニルチオベンゼンチオールとクロロ酢酸、プロモ酢酸あるいはそれらのエステルを反応させて、本発明の中間体である[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸あるいはそれらのエステルを得る反応は、水あるいは水-有機溶媒系中で4-フェニルチオベンゼンチオールをアルカリ塩となし、そこにクロロ酢酸、プロモ酢酸あるいはそれらのエステルを加えて反応を行うことにより得ることができる。

【0017】その際に用いる有機溶媒としては、4-フェニルチオベンゼンチオールの溶解能を有する化合物が好ましく、その一例としてアルコール類、エーテル類等を挙げることができる。前記クロロ酢酸またはプロモ酢酸のエステルにおけるエステル種は、特に限定されないが、炭素数1～6の脂肪族基が好ましく用いられる。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、種々のペンチル基、種々のヘキシル基及びシクロヘキシル基等である。また加えるアルカリ種については4-フェニルチオベンゼンチオールのチオール基をアニオンとなし、求核性を強めさえすれば如何なるアルカリ種でも用いることができるが、一般に水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好適に用いられる。反応温度は特に制限はないが、クロロ酢酸あるいはその

エステルでは一般的に 5 0 ~ 還流温度、プロモ酢酸あるいはそのエステルでは 3 0 ~ 還流温度が推奨される。

【 0 0 1 8 】この反応は容易に進む反応であり、副反応を伴わないので高収率で生成物を得ることができる。反応終了後、本発明の中間体の反応液からの単離は有機溶媒を用いる抽出等により容易に行うことができる。また、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸の塩は、4 - フェニルチオベンゼンチオールアルカリ塩とクロロ酢酸又はプロモ酢酸との反応生成物である [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸をアルカリで中和するか、4 - フェニルチオベンゼンチオールアルカリ塩とクロロ酢酸エステル又はプロモ酢酸エステルとの反応生成物である [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸エステルをアルカリ性下で加水分解することにより得られる。

【 0 0 1 9 】このようにして得られる本発明の中間体である、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸、その塩またはそのエステルを原料とし、目的化合物である式 (1) で表される 4 - (フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンを製造する方法として、次の(イ)~(ハ)の方法が挙げられる。

【 0 0 2 0 】(イ) [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸またはその塩を酸化し、次いで臭素化することによる方法、例えば [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸を過酸化水素により酸化し、[4 - (フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸となし、次いで次亜臭素酸塩で処理して 4 - (フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンを得ることができる。

【 0 0 2 1 】(ロ) [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のエステルを加水分解し、次いで酸化および臭素化することによる方法、例えば [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のエステルを加水分解後、得られた [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸を前記(イ)と同様にして過酸化水素により酸化し、次いで次亜臭素酸塩で処理するか、あるいは後記(ハ)と同様に得られた [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸を次亜臭素酸塩を用いて酸化および臭素化を同時に行う方法が挙げられる。

【 0 0 2 2 】(ハ) [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸またはその塩を、次亜臭素酸塩を用いて酸化および臭素化を同時に行うことによる方法、例えば [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸を次亜臭素酸塩で処理する方法が挙げられる。

【 0 0 2 3 】前記(イ)において、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸を過酸化水素で酸化するには、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸と水あるいは水-有機溶媒混合溶媒よりなる混合物をほぼ理論量の過酸化水素で処理すると [4 - (フェニルスルホニル)

フェニルスルホニル]酢酸となる。過酸化水素の使用量は [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸に対して通常 4 . 0 ~ 4 . 4 倍モルが好ましい。このときタングステン酸ナトリウム等を触媒として用いると反応が円滑に進行する。タングステン酸ナトリウムを触媒とするときの pH は約 1 ~ 5 が好ましい。反応温度は約 4 0 ~ 還流温度であればよく、反応時間は約 1 0 分 ~ 3 時間である。

【 0 0 2 4 】次いで反応系にアルカリを加えて塩基性となし、次亜臭素酸塩を添加し、反応を行うことにより 4 - (フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンを得ることができる。本発明で用いる次亜臭素酸塩としては、次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウム等が挙げられるが、なかでも次亜臭素酸ナトリウムが好適に用いられる。その濃度は任意の濃度のものが使用可能であり、実用的な見地からは 1 0 ~ 3 0 % が好適に用いられる。反応に用いる次亜臭素酸塩の使用量は、最初に用いた [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸に対して通常 3 ~ 8 倍モル量、好ましくは 3 . 1 ~ 4 . 0 倍モル量程度が好ましい。3 倍モル量より少ないと反応が完結せず、8 倍モル量より多くを用いてもそれに見合う効果がなく、経済的に不利である。反応が進むと本発明の目的化合物である 4 - (フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンが反応液から固体で析出してくる。

【 0 0 2 5 】前記(ロ)において、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のエステルは、簡単に加水分解することができる。加水分解は酸性条件、塩基性条件のいずれでも起こるが、塩基性条件下で行うのが一般的である。アルカリ種は特に限定されないが、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムにより反応液をアルカリ性にすれば加水分解が進む。アルカリ量は基質である [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のエステルの当量以上であれば問題はない。例えば、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸のエステルを含有する反応液に水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを加える方法も有効である。この加水分解は室温付近でも進むが、反応速度を速める目的で加熱するのも有効である。加水分解後又は加水分解を行いながらエステルの加水分解により生じたアルコールを反応系外に追い出すと平衡がずれて加水分解が進むので、酸性条件下でのエステルの加水分解も可能である。酸性化には塩酸や硫酸が好適に用いられる。

【 0 0 2 6 】前記(ロ)において加水分解後は、得られた [4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸を前記(イ)と同様にして過酸化水素により酸化し、次いで次亜臭素酸塩で処理してもよく、あるいは(ハ)と同様に次亜臭素酸塩を用いて酸化および臭素化を同時に行う方法でもよい。前記(ロ)あるいは前記(ハ)において、[4 - (フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸を次亜臭素

酸塩で処理することにより、酸化および臭素化を同時に行い、4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンとすることができる。反応は水中、又は水-有機溶媒混合溶液中等で行うことができる。有機溶媒としては水と混和し得る溶媒であれば問題はなく、ジオキサン等のエーテル系溶媒が好適である。例えば[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸と水又は水-有機溶媒混合溶媒の混合物にアルカリを加え、ついで次亜臭素酸塩を加えて反応を行う。反応に用いるアルカリ種としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が挙げられ、その量は[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸に対して0.1~5倍モルで十分である。

【0027】ここで用いられる次亜臭素酸塩としても、前記(イ)の場合と同様に次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウム等が挙げられるが、なかでも次亜臭素酸ナトリウムが好適に用いられる。その濃度は任意の濃度のものが使用可能であり、実用的な見地からは10~30%が好適に用いられる。用いる量は[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸に対して通常7~12倍モル量、好ましくは7.1~10倍モル量程度である。7倍モル量より少ないと反応が完結せず、12倍モル量より多くを用いてもそれに見合う効果がなく、経済的に不利である。また、反応温度は30~100℃が好ましく、反応時間は通常1~3時間である。

【0028】本発明の目的化合物である4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンは、前記(イ)~(ハ)のいずれの場合においても有機溶媒で抽出するか、析出する結晶を濾過することにより反応液から容易に取得することができる。

【0029】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は本実施例により何等限定されるものではない。

実施例1

[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸の合成

4-(フェニルチオ)ベンゼンチオール2.19グラム(0.010モル)、水酸化ナトリウム0.52グラム(0.013モル)、水4グラムよりなる混合物を80℃で30分間加熱した。続いて、その反応液に同温度でモノクロロ酢酸ナトリウム1.12グラム(0.012モル)及び水酸化ナトリウム0.5グラム(0.012モル)を水4mlに溶解させた液を滴下した。反応液を100℃に昇温し、同温度で30分間加熱した。この反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、原料の4-(フェニルチオ)ベンゼンチオールは消失していた。反応液を冷却、酸性化した後にイソプロパノール-水より再結晶することにより白色結晶の[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸2.1グラム(0.008モル)を取得した。収率76%、融点96.0~97.5

5、¹H-NMR (CDCl₃) 7.25~7.35 (m, 9H, arom)、3.64 (s, 2H, CH₂)、IR cm⁻¹ (KBr) 3080-3000、1710、1590、1490、1440、1400、930、MS m/e 276 (M⁺)、231、217、185、109、77

【0030】実施例2

[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸メチルの合成

4-(フェニルチオ)ベンゼンチオール10.9グラム(0.050モル)、水酸化ナトリウム2.0グラム(0.05モル)、水50グラム及びメタノール30グラムよりなる混合物にプロモ酢酸メチル7.7グラム(0.050モル)を滴下し、その反応液を還流下に30分間加熱した。この反応液よりメタノールを留去後、残留水層を塩化メチレン50グラムで抽出した。この抽出液を水50グラムで洗浄後、塩化メチレンを留去し、さらに減圧蒸留して液状の[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸メチル12.3グラム(0.042モル)を取得した。収率84%、沸点250/5 Torr、¹H-NMR (CDCl₃) 7.2~7.4 (m, 9H, arom)、3.71 (s, 3H, CH₃)、3.62 (s, 2H)、IR cm⁻¹ (KBr) 3070、1745、1592、1488、1450、1400、1295、1160、1020、820、745、700、MS m/e 290 (M⁺)、230、217、184、153、109、59

【0031】実施例3

[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸エチルの合成

4-(フェニルチオ)ベンゼンチオール10.9グラム(0.050モル)、水酸化ナトリウム2.0グラム(0.05モル)、水40グラム及びメタノール30グラムよりなる混合物にプロモ酢酸エチル8.4グラム(0.050モル)を滴下し、その反応液を還流下に30分間加熱した。この反応液よりメタノールを留去後、残留水層を塩化メチレン50グラムで抽出した。この抽出液を水50グラムで洗浄後、塩化メチレンを留去し、さらに減圧蒸留して液状の[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸エチル12.9グラム(0.042モル)を取得した。収率84%、沸点250/2 Torr、¹H-NMR (CDCl₃) 7.1~7.4 (m, 9H, arom)、4.16 (q, 2H, J=7.2 Hz)、3.60 (s, 2H, CH₂)、1.22 (t, 3H, J=7.2 Hz)、IR cm⁻¹ (KBr) 3064、2988、1738、1582、1480、1444、1412、1392、1368、1272、1132、1104、1024、812、738、690、MS m/e 304 (M⁺)、230、217、184、153、109、77、29

【0032】実施例4

4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの合成

実施例1と同様にして得た[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸2.76グラム(0.010モル)に15%水酸化ナトリウム4.0グラム(0.015モル)、水20グラムを添加した。氷冷下、15%水酸化ナトリウム66.7グラム(0.25モル)と臭素16.0グラム(0.10モル)とにより調合した次亜臭素酸ナトリウム溶液を10分間で滴下し、反応液を60に昇温し、同温度で2時間加熱した。4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの収量は4.97g(0.0093モル)であった。収率93%、融点217~218、¹H-NMR (CDCl₃) 8.5~7.6(m, 9H, arom)、IR cm⁻¹(KBr) 1345、1160、730、675、620、MS m/e 536、534、532、520、455、453、451、281、255、253、251、249、217、141、77、紫外部吸収極大249nm

【0033】実施例5

4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの合成

実施例2で得た[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸メチル2.90グラム(0.010モル)に15%水酸化ナトリウム4.0グラム(0.015モル)、水20グラムを添加し、80で1時間加熱した。ついで、この液を氷冷下、15%水酸化ナトリウム66.7グラム(0.25モル)と臭素16.0グラム(0.10モル)とにより調合した次亜臭素酸ナトリウム溶液を10分間で滴下した。反応液を60に昇温し、同温度で2時間加熱した。反応液を冷却した後析出した結晶を濾過することにより、4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンを4.55g(0.0085モル)取得した。収率85%、融点217~218

【0034】実施例6

[4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸の合成

実施例1と同様にして得た[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸2.76グラム(0.010モル)を水30グラム及びジオキサン20グラムよりなる混合溶媒に溶解し、硫酸でpH2とした。ここにタングステン酸ナトリウム0.01グラムを加え、液温を100に昇温した後に35%過酸化水素4.0グラム(0.041モル)を滴下した。反応液よりジオキサンを留去し、残った水層をトルエンで抽出した。抽出トルエンは無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固すると[4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸が3.3グラム(0.0097モル)得られた。収率97%、融点1

89~190

【0035】実施例7

4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの合成

実施例1と同様にして得た[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸2.76グラム(0.010モル)を水30グラム及びジオキサン20グラムよりなる混合溶媒に溶解し、硫酸でpH2とした。ここにタングステン酸ナトリウム0.01グラムを加え、液温を100に昇温した後に35%過酸化水素4.0グラム(0.041モル)を滴下した。この反応液に15%水酸化ナトリウム4.0グラム(0.015モル)、水20グラムを添加し、氷冷下、15%水酸化ナトリウム22.0グラム(0.083モル)と臭素5.3グラム(0.033モル)とにより調合した次亜臭素酸ナトリウム溶液を10分間で滴下し、反応液を60に昇温し、同温度で2時間加熱した。反応液を冷却した後析出した結晶を濾過し、4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホン4.70グラム(0.0088モル)を取得した。収率88%、融点217~218

【0036】実施例8

4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンの合成

実施例3で得た[4-(フェニルチオ)フェニルチオ]酢酸エチル3.04グラム(0.010モル)に水20グラムを添加し、硫酸でpHを1とした。100で加熱し、途中生じたエタノールは留去した。ついで、この液に水10mlおよびジオキサン30mlを加え、水酸化ナトリウムで反応液のpHを2とした。ここにタングステン酸ナトリウム0.01グラムを加え、液温を100に昇温した後に35%過酸化水素4.0グラム(0.041モル)を滴下した。この反応液に15%水酸化ナトリウム4.0グラム(0.015モル)、水20グラムを添加し、氷冷下、15%水酸化ナトリウム22.0グラム(0.083モル)と臭素5.3グラム(0.033モル)とにより調合した次亜臭素酸ナトリウム溶液を10分間で滴下し、反応液を60に昇温し、同温度で2時間加熱した。反応液を冷却した後析出した結晶を濾過し、4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホン4.77グラム(0.0089モル)を取得した。収率89%、融点217~219

【0037】

【発明の効果】従来、光照射によりラジカルを生じる化合物は一般に紫外部吸収極大が230nmよりも小さいために水銀灯の光を利用するために増感剤と一緒に用いる必要があった。しかし、本発明の化合物、4-(フェニルスルホニル)フェニル(トリプロモメチル)スルホンは、紫外部極大吸収を249nmに有するため、紫外線の有効波長254nmを増感剤を用いなくても直接利

用できる可能性があり、その意義は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 林坂 徳之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住
友精化株式会社第1研究所内