

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5155397号  
(P5155397)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>BO1J 37/00</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/00	Z
<b>BO1J 37/04</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/04	1 O 2
<b>BO1J 27/057</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 27/057	Z
<b>BO1J 37/08</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/08	

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-521779 (P2010-521779)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤング ダウングボーク・ヨイドーング・20
(86) (22) 出願日	平成20年8月20日(2008.8.20)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65) 公表番号	特表2010-536552 (P2010-536552A)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43) 公表日	平成22年12月2日(2010.12.2)	(72) 発明者	キョン-ヨン・チャ 大韓民国・302-775・テジョン・ソ -グ・デュンサン・2-ドン・(番地なし) ・スジョン・タウン・アパート・18- 1502
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/004817		
(87) 国際公開番号	W02009/025486		
(87) 国際公開日	平成21年2月26日(2009.2.26)		
審査請求日	平成22年2月19日(2010.2.19)		
(31) 優先権主張番号	10-2007-0084398		
(32) 優先日	平成19年8月22日(2007.8.22)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性ボールミルを利用するアクリル酸製造用触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モリブデン塩、バナジウム塩、テルル塩、およびニオブ塩を含有する溶液から触媒前駆体を調製する工程；

前記触媒前駆体を乾燥および焼成する工程；および

焼成によって製造された前記触媒を、極性溶媒の存在下でボールミルする工程を含む、アクリル酸製造用酸化物触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記極性溶媒の使用量が、前記触媒の体積の2倍～100倍であることを特徴とする、請求項1に記載のアクリル酸製造用酸化物触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記極性溶媒が、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、1,2-エタンジオール、アセトン、および酢酸からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載のアクリル酸製造用酸化物触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記触媒が、化学式1：

## 【化1】

## 【化学式1】



〔前記式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Teはテルル、Nbはニオブであり、a、b、c、およびnは、それぞれ、バナジウム、テルル、ニオブ、および酸素の原子モル比であり、 $0.01 \leq a \leq 1$ であり； $0.01 \leq b \leq 1$ であり； $0.01 \leq c \leq 1$ であり；かつ

、nは他元素の原子価および量によって決定される数である〕

10

【請求項5】  
前記モリブデン塩、バナジウム塩、テルル塩、およびニオブ塩を含有する混合溶液に、添加剤を添加する工程をさらに含み、前記添加剤が、濃硫酸、硫酸アンモニウム、および二酸化硫黄からなる群から選択される1種以上の硫酸化合物であることを特徴とする、請求項1に記載のアクリル酸製造用酸化触媒の製造方法。

## 【請求項6】

前記添加剤の含量が、前記モリブデンの原子1モル当たり0.05～0.5モルであることを特徴とする、請求項5に記載のアクリル酸製造用酸化触媒の製造方法。

20

## 【請求項7】

前記焼成が、最初に、空気流下、150～250の温度にて1～4時間行われ、次いで、窒素または不活性気体の気流下、500～650の温度にて1～4時間行われるものであることを特徴とする、請求項1に記載のアクリル酸製造用酸化触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はアクリル酸製造用酸化触媒の製造方法に関するものであって、より詳しくは、製造された触媒を極性溶媒の存在下でボールミルして不純物を除去することにより、既存のアクリル酸製造用触媒に比べて高い活性でアクリル酸を得ることができるアクリル酸製造用酸化触媒の製造方法に関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

今までプロパンの直接酸化でアクリル酸を製造するために、MoVTeNbO系触媒などの4成分系の複合酸化物系触媒についてたくさんの研究がなされてきた。米国特許第5,380,933号では、MoVTeNbO形態の4成分系触媒を用いて60.5%の高い選択性でアクリル酸が合成されたことを報告している。その後、基本の4成分に追加成分を添加して、触媒の活性を高めたり、触媒の合成法を変化させたりしようとする研究が続けられた。しかし、共触媒(co-catalyst)を使用したり、触媒の合成法を変化させたりする方法によっては、活性増加の程度は限られており、触媒活性の向上の程度は不十分であった。従って、従来の技術とは異なる新方法を通じて、プロパンの転換率およびアクリル酸への選択性が高い高活性触媒の開発が必要であった。

40

## 【0003】

しかし、一般に知られた既存の合成方法で、活性成分のみから構成された触媒を製造することは不可能であり、合成過程で生じた不純物成分は、反応物と反応を行わないため転換率が最大化されず、中間体または生成物との完全酸化反応を起こして選択性を減少させる。

## 【0004】

従って、より高い活性と選択性を有する触媒を合成するために、合成中に生成される不純物成分の含量が最小限である触媒を製造することができる方法を確立することが求めら

50

れている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,380,933号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、アクリル酸製造用触媒として4成分系触媒の低い活性および低い選択性の問題点を改善するために、触媒の合成または焼成過程で生じる不純物を除去することによって、触媒の活性を向上させる方法を探ろうと努力した。本発明は、このような努力の結果として得られたものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

従って、本発明の目的は、プロパンの気相酸化によるアクリル酸の製造時の、プロパンの転換率、アクリル酸の選択性、および触媒活性に優れるアクリル酸製造用触媒の製造方法を提供することである。

【0008】

より具体的には、本発明は、モリブデン塩、バナジウム塩、テルル塩およびニオブ塩を含有する溶液から触媒前駆体を調製した後、この前駆体を乾燥および焼成することによって、アクリル酸製造用酸化物触媒を製造する方法を提供する。本発明の方法は、このように製造した触媒を極性溶媒の存在下でボールミルすることによって、不純物を除去することを特徴とする。

20

【0009】

本発明のアクリル酸製造用酸化物触媒は、下記化学式1で示される。

【化1】

[化学式1]



30

前記式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Teはテルル、Nbはニオブであり、a、b、cおよびnは、それぞれバナジウム、テルル、ニオブおよび酸素の原子モル比であり、 $0.01 \leq a \leq 1$ ;  $0.01 \leq b \leq 1$ ;  $0.01 \leq c \leq 1$ であり; nは他元素の原子価と量によって決められる数である

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、モリブデン塩、バナジウム塩、テルル塩、およびニオブ塩を含む溶液から触媒前駆体を調製した後、前記前駆体を乾燥および焼成する方法によって、アクリル酸製造用酸化物触媒を製造する方法を提供する。本発明は、このように製造した触媒を極性溶媒の存在下でボールミルすることによって、不純物を除去することを特徴とする。

40

【0011】

本発明は先ず、モリブデン(Mo)塩、バナジウム(V)塩、テルル(Te)塩およびニオブ(Nb)塩を含む化合物を溶媒に混合して混合溶液を製造する工程を含む。ここで使用される溶媒は、蒸留水、アルコール、エーテル、およびカルボン酸エステルからなる群から選ばれるものが望ましく、それぞれの金属塩化合物において金属の対イオンは同一であっても異っていてもよい。具体的な例として、モリブデン(Mo)塩、バナジウム(V)塩、およびテルル(Te)塩を蒸留水に溶解して混合溶液を製造し、ここに別途に蒸留水に溶解したニオブ(Nb)塩溶液を添加した後、十分に混合するのが望ましい。この際、使用できる化合物として、モリブデン(Mo)塩化合物としては、パラモリブデン酸アンモニウム(ammonium paramolybdate)、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、および三酸化モリ

50

ブデンが例示され、バナジウム(V)塩化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム(ammonium metavanadate)、バナジウムハロゲン化合物(例えば、 $VCl_4$ など)、およびバナジウムアルコキシド(例えば、 $VO(OC_2H_5)_3$ など)が例示され、テルル(Te)塩化合物としては、テルル酸(telluric acid)、二酸化テルルが例示され、ニオブ(Nb)塩化合物としては、シュウ酸ニオブアンモニウム(ammonium niobium oxalate)、ニオブ酸およびシュウ酸ニオブが例示される。一般に、蒸留水に溶解したニオブ塩溶液を別に添加すると、一定時間が過ぎた後に沈殿物が形成されて沈む。混合溶液を継続的に攪拌することにより、沈殿された沈殿物が溶液中に分散された状態で沈殿物の形成が続けられる。

【0012】

次に、本発明は前記の混合溶液に添加剤を添加する。添加剤は、濃硫酸(特に濃度が95%以上の濃い硫酸)、硫酸アンモニウム、および二酸化硫黄からなる群から選ばれる1種以上の硫酸化合物であることが望ましい。この添加剤は、触媒の活性を高めるために添加されるものでもあり、触媒前駆体の沈殿を加速させる効果をも有するものでもある。このような硫酸化合物は、添加されるモリブデン(Mo)原子1モルに対して、0.05~0.5モルであることが望ましい。触媒前駆体の沈殿物は、望ましくは蒸留水を蒸発させることによって、例えばロータリーエバポレーターを用いて蒸留水を蒸発させることによって、収集することができる。乾燥温度は、水を効果的に蒸発させることができる程度の温度であれば特に制限されないが、100程度またはそれ以上の温度で乾燥を行うことができる。この乾燥した触媒前駆体を、粉碎した後、例えば、油圧プレスによって圧縮成型し、次いで再び粉碎する。この触媒前駆体粒子を、篩で篩ってその大きさが均一になるように選別し、以後の焼成過程を進めることが望ましい。触媒前駆体粒子の大きさは、100~300 $\mu m$ の範囲であることが望ましい。乾燥および粉碎した触媒前駆体粉末は、直ちに焼成することもできるが、それを圧縮成型して粉碎した後に焼成することがさらに望ましい。この理由は、焼成前に圧縮成型する場合には、触媒の密度が高くなり、これによって、触媒がプロパンと反応する際のプロパンの転換率も高くなるからである。

【0013】

次に、本発明の方法では、調製した前記触媒前駆体を焼成して最終的な触媒を得る。焼成は、通常、2工程からなる。焼成過程の第1工程では、空気流下で、150~250の温度にて1~4時間焼成し、焼成過程の第2工程では、窒素または不活性気体の気流下で、500~650の温度にて1~4時間焼成することが望ましい。

【0014】

調製した本発明のアクリル酸製造用酸化物触媒は、下記化学式1で表される。

【化2】

[化学式1]



前記式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Teはテルル、Nbはニオブであり、a、b、cおよびnは、それぞれ、バナジウム、テルル、ニオブ、および酸素の原子モル比であり、0.01  $\leq$  a  $\leq$  1; 0.01  $\leq$  b  $\leq$  1; 0.01  $\leq$  c  $\leq$  1であり; nは他元素の原子価と量によって決められる数である。

【0015】

触媒は、その触媒の製造過程から含まれる不純物が原因で、十分な触媒活性を発揮することができない場合がある。従って、本発明は焼成によって形成された触媒から不純物を除去することによって、触媒活性、すなわちプロパンの転換率とアクリル酸の選択性とを画期的に向上させることができる。

【0016】

本発明は、製造した触媒を、極性溶媒の存在下でボールミルすることによって不純物を除去することを特徴とする。ボールミルは、イットリウムが添加されたジルコニアボールを使用して行うことが望ましい。ボールミルにおいて使用する溶媒の量は、触媒の体積に

10

20

30

40

50

対して2倍～100倍の量が望ましく、5倍～20倍の量がさらに望ましい。ボールミルに使用する溶媒としては、極性溶媒であれば特別に限られるものではなく、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、1,2-エタンジオール、アセトン、酢酸などを用いることができる。

【0017】

本発明は、ボールミルによる触媒からの不純物除去と触媒活性の向上とを共に達成したが、どのような理由によって触媒活性の向上が達成できるのかについては明らかでない。しかし、焼成された触媒を極性溶媒の存在下で数時間攪拌した後に洗浄および乾燥して得た触媒は、その活性においてあまり変化が無かったという点を考えると、本発明のボールミルによる触媒活性の向上は、予測できない意外な結果である。したがって、本発明におけるボールミルの役割は、単純な触媒の粉碎および不純物の精製によってではなく、極性溶媒の存在の環境下でボールミルの高いエネルギーによる触媒の構造的変化を引き起こすことによって触媒活性の向上を達成することであると推測される。従って、本発明におけるボールミルは「反応性ボールミル」と呼ぶに値する。

10

【0018】

本発明の方法によって製造された触媒は、プロパンの気相酸化反応によるアクリル酸の製造に使用することができ、プロパンの高い転換率とアクリル酸の高い選択性を提供する。

【実施例】

【0019】

以下、本発明の実際のかつ好ましい態様を、以下の実施例において例示するが、当業者であれば、本開示に基づいて、本発明の精神および範囲内でさまざまな変形または改良を加えることができることが考慮されるべきである。

20

【0020】

[実施例]

[比較例1]

常温の50mlの蒸留水に0.234gのメタバナジン酸アンモニウム (ammonium metavanadate)、0.352gのテルル酸 (telluric acid)、およびパラモリブデン酸アンモニウム (ammonium paramolybdate) 1.178gを溶解して溶液を作った。ここに、4mlの蒸留水に予め溶解した0.3626gのシュウ酸ニオブアンモニウム (ammonium niobium oxalate) を添加した後、180分間攪拌して混合溶液を製造した。

30

【0021】

95%の濃硫酸溶液5.2gを、蒸留水に希釈させて1mol/kg濃度の溶液を用意した。前記混合溶液に、この濃硫酸溶液1.2gを添加した後、60分間さらに攪拌した。

【0022】

次いで、ロータリーエバポレーターを用いて蒸留水を蒸発させ、120℃で完全に乾燥させた。乾燥した触媒を、内径4mm、長さ12.5cmのチューブに満たして入れ、雰囲気炉で焼成した。空気雰囲気中で210℃の温度で2時間1次焼成し、窒素雰囲気中で640℃の温度で2時間2次焼成を行った。

【0023】

[実施例1]

比較例1の触媒1gを、60ml体積の単形容器に入れ、直径が10mmのジルコニアボール15個、直径5mmのジルコニアボール80個を入れ、水を15ml添加した後、150rpmの速度で15時間ボールミルを行った。

40

【0024】

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を30cc追加で添加して遠心分離を行った。遠心分離の条件は、4000rpmで2時間である。触媒の不純物が溶解されて出たことを確認するために、遠心分離後の溶液を回収して黄褐色を帯びていることを確認した。底に沈んだ触媒を回収し、80℃で4時間乾燥した後、アゲート (agate) で粉碎して触媒を完成した。

50

## 【 0 0 2 5 】

## [ 実施例 2 ]

比較例 1 の触媒 1 g を 6 0 m l 体積の単形容器に入れ、直径が 1 0 m m のジルコニアボール 1 5 個、直径 5 m m のジルコニアボール 8 0 個を入れ、エタノール 1 5 m l を添加した後、1 5 0 r p m の速度で 1 5 時間ボールミルを行った。

## 【 0 0 2 6 】

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を 3 0 c c 追加で添加して遠心分離を行った。遠心分離の条件は、4 0 0 0 r p m で 2 時間である。触媒の不純物が溶解されて出たことを確認するために、遠心分離後の溶液を回収して黄褐色を帯びていることを確認した。底に沈んだ触媒を回収し、8 0 で 4 時間乾燥した後、アゲート (agate) で粉砕して触媒を完成した。

10

## 【 0 0 2 7 】

## [ 実施例 3 ]

比較例 1 の触媒 1 g を 6 0 m l 体積の単形容器に入れ、直径が 1 0 m m のジルコニアボール 1 5 個、直径 5 m m のジルコニアボール 8 0 個を入れ、1 - プロパノールを 1 5 m l 添加した後、1 5 0 r p m の速度で 1 5 時間ボールミルを行った。

## 【 0 0 2 8 】

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を 3 0 c c 追加で添加して遠心分離を行った。遠心分離の条件は、4 0 0 0 r p m で 2 時間である。触媒の不純物が溶解されて出たことを確認するために、遠心分離後の溶液を回収して黄褐色を帯びていることを確認した。底に沈んだ触媒を回収し、8 0 で 4 時間乾燥した後、アゲート (agate) で粉砕して触媒を完成した。

20

## 【 0 0 2 9 】

## [ 実施例 4 ]

比較例 1 の触媒 1 g を 6 0 m l 体積の単形容器に入れ、直径が 1 0 m m のジルコニアボール 1 5 個、直径 5 m m のジルコニアボール 8 0 個を入れ、2 - プロパノールを 1 5 m l 添加した後、1 5 0 r p m の速度で 1 5 時間ボールミルを行った。

## 【 0 0 3 0 】

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を 3 0 c c 追加で添加して遠心分離を行った。遠心分離の条件は、4 0 0 0 r p m で 2 時間である。触媒の不純物が溶解されて出たことを確認するために、遠心分離後の溶液を回収して青色を帯びていることを確認した。底に沈んだ触媒を回収し、8 0 で 4 時間乾燥した後、アゲート (agate) で粉砕して触媒を完成した。

30

## 【 0 0 3 1 】

## [ 実施例 5 ]

比較例 1 の触媒 1 g を 6 0 m l 体積の単形容器に入れ、直径が 1 0 m m のジルコニアボール 1 5 個、直径 5 m m のジルコニアボール 8 0 個を入れ、ブタノールを 1 5 m l 添加した後、1 5 0 r p m の速度で 1 5 時間ボールミルを行った。

## 【 0 0 3 2 】

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を 3 0 c c 追加で添加して遠心分離を行った。遠心分離の条件は、4 0 0 0 r p m で 2 時間である。触媒の不純物が溶解されて出たことを確認するために、遠心分離後の溶液を回収して黄褐色を帯びていることを確認した。底に沈んだ触媒を回収し、8 0 で 4 時間乾燥した後、アゲート (agate) で粉砕して触媒を完成した。

40

## 【 0 0 3 3 】

## [ 実施例 6 ]

比較例 1 の触媒 1 g を 6 0 m l 体積の単形容器に入れ、直径が 1 0 m m のジルコニアボール 1 5 個、直径 5 m m のジルコニアボール 8 0 個を入れ、1, 2 - エタンジオールを 1 5 m l 添加した後、1 5 0 r p m の速度で 1 5 時間ボールミルを行った。

## 【 0 0 3 4 】

50

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を30cc追加で添加して遠心分離を行った。触媒の不純物が溶解されて出たことを確認するために、遠心分離後の溶液を回収して黄褐色を帯びていることを確認した。底に沈んだ触媒を回収し、80で4時間乾燥した後、アゲート(agate)で粉碎して触媒を完成した。

【0035】

[比較例2]

比較例1の触媒1gを60ml体積の単形容器に入れ、直径が10mmのジルコニアボール15個、直径5mmのジルコニアボール80個を入れ、ヘプタンを15ml添加した後、150rpmの速度で15時間ボールミルを行った。

【0036】

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を30cc追加で添加して遠心分離を行った。遠心分離の条件は、4000rpmで2時間である。遠心分離後の溶液を回収して無色を帯びていることを確認し、触媒成分が溶出されていないことを確認するためにICP分析を行った。底に沈んだ触媒を回収し、80で4時間乾燥した後、アゲート(agate)で粉碎して触媒を完成した。

【0037】

[比較例3]

比較例1の触媒1gを60ml体積の単形容器に入れ、直径が10mmのジルコニアボール15個、直径5mmのジルコニアボール80個を入れ、ヘキサン15mlを添加した後、150rpmの速度で15時間ボールミルを行った。

【0038】

ボールミルの後、触媒および溶媒を回収した。これに、溶媒を30cc追加で添加して遠心分離を行った。遠心分離の条件は、4000rpmで2時間である。遠心分離後の溶液を回収して無色を帯びていることを確認し、触媒成分が溶出されていないことを確認するためにICP分析を行った。底に沈んだ触媒を回収し、80で4時間乾燥した後、アゲート(agate)で粉碎して触媒を完成した。

【0039】

[比較例4]

比較例1の触媒1gを攪拌機付の反応器に入れ、水50mlを添加した後、300rpmの速度で4時間攪拌した。溶液の色は透明であり、不純物が溶解されていないことを確認することができた。その後、触媒を濾過、洗浄、および乾燥した後、最終的に触媒を得た。

【0040】

[比較例5]

比較例1の触媒1gを攪拌機付の反応器に入れ、2-プロパノール50mlを添加した後、300rpmの速度で4時間攪拌した。溶液の色は透明であり、不純物が溶解されていないことを確認することができた。その後、触媒を濾過、洗浄、および乾燥した後、最終的に触媒を得た。

【0041】

[実験例]

実施例1~6、および比較例1~5で製造した触媒を用いてプロパンの選択的酸化反応を次のように行った。

0.1gの触媒を、固定床型反応器に充填した後、プロパン：酸素：窒素：水のモル比が8.3：11.8：42.3：37.6である原料ガスを時空間速度 $1100\text{hr}^{-1}$ で触媒上に導入して、プロパンの転換率が40%になる条件での反応温度およびアクリル酸の選択性を測定した。その結果は下記表1の通りである。

【0042】

10

20

30

40

【表 1】

区分	溶媒	反応温度	アクリル酸 選択性(%)	アクリル酸 収率(%)
比較例 1	-	383	65.7	26.3
実施例 1	水	359	69.5	27.8
実施例 2	エタノール	351	67.8	27.1
実施例 3	1-プロパノール	355	69.0	27.6
実施例 4	2-プロパノール	352	68.4	27.4
実施例 5	ブタノール	357	69.1	27.6
実施例 6	1,2-エタンジオール	373	69.9	28.0
比較例 2	ヘプタン	357	44.1	17.6
比較例 3	ヘキサン	358	46.5	18.6
比較例 4	水	380	65.2	26.1
比較例 5	2-プロパノール	382	66.0	26.4

10

20

## 【0043】

表 1 に示したように、本発明による実施例 1 ~ 6 の触媒は、極性溶媒を使用してボールミルを行ったことを特徴とするが、ボールミルを行わなかったかあるいは極性溶媒を使用せずにボールミルを行った比較例 1 ~ 3 の触媒と、同じ転換率で比較した場合に、反応温度がより低く、アクリル酸の選択性およびアクリル酸の収率により優れることが実証された。一方、極性溶媒の存在下で触媒を攪拌する触媒の精製過程を行った比較例 4 および 5 による触媒は、そのような精製過程を行わない比較例 1 の触媒と比較して、その活性に変化が殆ど無かった。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0044】

本発明は、触媒前駆体から焼成によって触媒を製造した後、触媒の製造工程中に含まれる不純物を極性溶媒の存在下においてボールミルすることで除去することによって、活性に優れる触媒を得ることができる。

## 【0045】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示するが、下記実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範疇および技術思想の範囲内で多様な変更および変形が可能であることは当業者において明白であり、このような変形および修正が添付された特許請求の範囲に包含されることも当然である。

40

## フロントページの続き

- (72)発明者 ジン - ド・キム  
大韓民国・302-791・テジョン・ソ - グ・ウォルピョン - ドン・(番地なし)・ヌリ・アパート・108-201
- (72)発明者 ユン - キョン・ソン  
大韓民国・302-781・テジョン・ソ - グ・マンニョン - ドン・(番地なし)・サンノクス・アパート・104-503
- (72)発明者 ヒュン - ジュ・チョ  
大韓民国・302-120・テジョン・ソ - グ・デュンサン - ドン・1308-1・アヌスヴィル・アパート・1401

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2003-024789(JP,A)  
特開平06-279351(JP,A)  
特開2003-024788(JP,A)  
特開2002-179610(JP,A)  
特開2006-218478(JP,A)  
特開2004-041880(JP,A)  
特開2006-279351(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74  
C07B31/00-61/00,63/00-63/04  
C07C1/00-409/44