

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6673904号
(P6673904)

(45) 発行日 令和2年3月25日 (2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月9日 (2020.3.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F	10/10	(2006.01)	C O 8 F	10/10
C O 8 F	2/00	(2006.01)	C O 8 F	2/00
C O 7 C	11/09	(2006.01)	C O 7 C	11/09
C O 7 C	5/27	(2006.01)	C O 7 C	5/27
C O 7 C	5/25	(2006.01)	C O 7 C	5/25

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-510637 (P2017-510637)
(86) (22) 出願日	平成27年8月21日 (2015.8.21)
(65) 公表番号	特表2017-526779 (P2017-526779A)
(43) 公表日	平成29年9月14日 (2017.9.14)
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/008776
(87) 国際公開番号	W02016/028123
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016.2.25)
審査請求日	平成30年8月8日 (2018.8.8)
(31) 優先権主張番号	10-2014-0109548
(32) 優先日	平成26年8月22日 (2014.8.22)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)

(73) 特許権者	513208892
	テリム インダストリアル カンパニー リミテッド
	大韓民国, 110-732, ソウル, チョ ンノグ, チョンノ 1-ギル, 36
(74) 代理人	100139594
	弁理士 山口 健次郎
(74) 代理人	100185915
	弁理士 長山 弘典
(74) 代理人	100194973
	弁理士 尾崎 祐朗
(74) 代理人	100090251
	弁理士 森田 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブテンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C 4 混合物が異性化反応器に供給されて、前記異性化反応器の異性化領域では異性化触媒を利用した水素異性化反応によって 1 - ブテンを 2 - ブテンに異性化し、分別蒸留領域ではイソブテンおよび 2 - ブテンが分別蒸留されて分離される段階と、

前記異性化反応器において分離された 2 - ブテンが含まれている C 4 混合物が、骨格異性化反応器に供給されて、骨格異性化触媒を利用した骨格異性化反応によってノルマルブテンのうち一部がイソブテンに骨格異性化し、これより得られた骨格異性化混合物は、前記異性化反応器に供給されて再循環される段階と、

前記異性化反応器において分離された高濃度イソブテンが含まれている反応原料および重合触媒が、ポリブテン重合反応器に供給されて、重合反応によってポリブテンが生成される段階と、

前記重合反応後、未反応 C 4 の全体または一部を、前記異性化反応器に送り返して再循環させる段階と、
を含む、ポリブテンの製造方法。

【請求項 2】

前記重合触媒が主触媒、助触媒および補助助触媒を含み、前記主触媒は三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三塩化アルミニウムおよび塩化亜鉛からなる群から選択されるルイス酸であり、前記助触媒は水およびアルコール化合物からなる群から選択され、前記補助助触媒はアルキルエーテル化合物である、請求項 1 に記載のポリブテンの製造方法。

10

20

【請求項 3】

前記ポリブテン重合反応後、未反応 C 4 のうちイソブテン含有量は 2 ~ 20 重量 % である、請求項 1 又は 2 に記載のポリブテンの製造方法。

【請求項 4】

前記ポリブテンは、300 ~ 1200 [g - ポリマー (polymer) / g - 触媒 (catalyst)] の触媒マイレージで重合したものである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリブテンの製造方法。

【請求項 5】

前記ポリブテンは、二重結合が末端に位置するビニリデン含有量が 70 モル % 以下である通常のポリブテンである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリブテンの製造方法。

10

【請求項 6】

前記ポリブテンは、二重結合が末端に位置するビニリデン含有量が 70 モル % を超える高反応性ポリブテンであり、分子量は 300 ~ 5,000 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリブテンの製造方法。

【請求項 7】

前記重合反応は - 30 ~ 40 の温度および 3 kg / cm² 以上の圧力で 5 ~ 100 分の滞留時間で行われる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポリブテンの製造方法。

【請求項 8】

前記ポリブテンの製造方法は、吸着剤を備えた不純物吸着塔を通して、前記未反応 C 4 に含まれている含酸素有機物質およびハロゲン酸を除去する段階をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポリブテンの製造方法。

20

【請求項 9】

前記吸着剤は、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)、酸化カルシウム (CaO)、炭酸カルシウム (CaCO₃)、塩化カルシウム (CaCl₂)、水酸化カリウム (KOH)、炭酸カリウム (K₂CO₃)、炭酸水素カリウム (KHCO₃)、塩化カリウム (KCl)、水酸化ナトリウム (NaOH)、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃)、固体シリカ類 (solid silica)、固体アルミナ類 (solid alumina)、ゼオライト類 (Zeolite)、レジンにアミン基の付いている陰イオン交換樹脂およびレジンにスルホン基の付いている陽イオン交換樹脂からなる群から選択された化合物である、請求項 8 に記載のポリブテンの製造方法。

30

【請求項 10】

前記吸着塔は、前記未反応 C 4 に含まれている含酸素有機物質を除去する吸着塔、およびハロゲン酸を除去する吸着塔をそれぞれ備えたものである、請求項 8 又は 9 に記載のポリブテンの製造方法。

【請求項 11】

供給される C 4 混合物の 1 - ブテンが異性化反応によって 2 - ブテンに異性化し、C 4 混合物のイソブテンおよび 2 - ブテンは分別蒸留されて分離される異性化反応器と、

前記異性化反応器において分離された 2 - ブテンが含まれている C 4 混合物が供給されて、ノルマルブテンのうち一部がイソブテンに骨格異性化し、これより得られた骨格異性化混合物を前記異性化反応器に投入および再循環させる骨格異性化反応器と、

40

前記異性化反応器において分離された高濃度イソブテンが含まれている反応原料および重合触媒を供給および重合して反応物を生成するポリブテン重合反応器と、

を含み、

前記重合反応の未反応 C 4 の全体または一部が前記異性化反応器に再循環される、ポリブテンの製造装置。

【請求項 12】

前記反応物を蒸留させた未反応 C 4 および残余有機化合物のうち、未反応 C 4 を蒸留させて排出および回収する C 4 蒸留塔と、

前記 C 4 蒸留塔から排出した未反応 C 4 を前記異性化反応器および / またはポリブテン

50

重合反応器に送り返して再循環させる前に、前記未反応 C 4 に含まれている有機物質およびハロゲン酸を除去するための吸着剤を備えた吸着塔と、

前記 C 4 蒸留塔で供給される残余有機化合物のうち、LP (軽ポリマー: light polymer) は排出および回収して、残りのポリブテンが得られる LP 蒸留塔と、をさらに含む、請求項 11 に記載のポリブテンの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリブテンの製造方法に関し、より詳しくは、C 4 混合物中のイソブテンを非常に効率的に活用することによって、既存の C 4 混合物でポリブテンを生産する従来の製造方法よりも生産性を向上させたポリブテンの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ポリブテンは、一般に、フリーデル - クラフツ型触媒 (Friedel - Craft type catalyst) を使用して、炭化水素分解過程において生成する炭素数 4 (C 4) のオレフィン成分を重合して製造され、数平均分子量 (Mn) は約 300 ~ 5,000 である。原油を分解する石油精製の過程 (重質油の接触分解) あるいはナフサ分解装置 (Naphtha Cracking Center、NCC) で生成する C 4 炭化水素物から 1、3 - ブタジエンを抽出し、残った原料にはイソブタン (iso - butane)、ノルマルブタン (normal - butane) のパラフィン類と、1 - ブテン (1 - butene)、2 - ブテン (2 - butene)、イソブテン (iso - butene) 等のオレフィンが含まれており、この中でイソブテン含有量は、約 20 ~ 50 重量% である。イソブテンは、主にオクタン価向上剤であるメチル - t - ブチルエーテル (methyl - t - butylether、MTBE) またはポリブテンの製造に用いられ、炭素数 4 のオレフィン成分のうち、反応性が最も高いため、製造されるポリブテンは主にイソブテン単位からなる。それ以外にも、イソブテンは、電子用洗浄剤の原料物質である ETB (Ethylene Glycol mono - t - butyl Ether)、DETB (Diethylene Glycol mono - t - butyl Ether) の原料でもあり、DIB (Diisobutene)、IIR (Isobutylene Isoprene Rubber) 等の原料にも用いられるなど、石油化学および精密化学などの分野で有用に使用されている。

20

30

【0003】

しかし、最近、シェールガス (shale gas) の登場で、ナフサ熱分解プロセスで得られる C 2 炭化水素物 (エチレンなど) や C 3 炭化水素物 (プロピレンなど) が廉価で供給されている。これによって、ナフサの熱分解プロセス (process) が競争力を失うようになり、それとともにナフサの熱分解事業も縮小することによって、イソブテン原料の供給が足りなくなり、イソブテンの価格が上昇している。したがって、イソブテンを効率的に活用したり、その量を増加させたりする方法の開発が要求されている。

【0004】

一方、一般用石油精製の過程で重質油の接触分解時に生成される C 4 留分、およびナフサ熱分解プロセスで生成される C 4 残渣油を、原料として用いる場合、約 20 ~ 35 % の 1 - ブテンが含まれるが、1 - ブテンはポリブテンの生産性を低下させるので、高品質 (高い含有量のピニリデン、および低い含有のハロゲン成分) のポリブテン製造が難しくなる。過去にはポリブテンが粘着剤、接着剤または絶縁油として主に使用されたため、反応性が高くない通常のポリブテン (Conventional Polybutene、Con. PB) が主に使用された。しかし、最近、ポリブテンに極性基を導入してエンジンオイルの耐磨耗剤 (anti - scuff agent) または粘度指数向上剤 (viscosity index improver) として使用されたり、自動車など内燃機関の燃料に混合して清浄剤などに広く使用されているため、高反応性ポリブテン (High Reactive Polybutene、HRPB) の需要が増加している。

40

50

【 0 0 0 5 】

極性基を導入して得られる製品としては、ポリブテンと無水マレイン酸とを反応させて製造されるポリイソブテニル無水コハク酸 (P I B S A) がよく知られており、大部分の潤滑油添加剤や燃料清浄剤が P I B S A を中間体として製造される。ポリブテンの二重結合がポリブテンの末端に位置する高反応性ポリブテンは無水マレイン酸と直接反応して高い収率で P I B S A が得られる。反面、二重結合がポリブテンの内部に位置し、特に二重結合に置換されているアルキル基の数が多い通常のポリブテンの場合、立体障害によってポリブテンの反応性が低いので、塩素ガスを使ってポリブテンを塩素化反応した後、無水マレイン酸と塩素化したポリブテンを反応させて P I B S A を製造する。

【 0 0 0 6 】

ポリブテンの反応性を高める一つの方法として、二重結合を分子末端に位置させてビニリデン (v i n y l i d e n e) を形成することができる。このようなビニリデン含有量が 7 0 モル % (つまり、二重結合全体の個数に対してビニリデンの個数が 7 0 %) を超えるポリブテンを高反応性ポリブテンといい、ビニリデン含有量が 4 0 ~ 7 0 モル % であるポリブテンを中反応性ポリブテン (M V P B 、 M i d V i n y l i d e n e P o l y b u t e n e) といい、ビニリデン含有量が 4 0 モル % 未満であるポリブテンを低反応性ポリブテンという。高反応性ポリブテンの製造には一般に触媒として三フッ化ホウ素 (B F 3) 、助触媒としてアルコール (a l c o h o l) 類、エーテル (e t h e r) 類などが使用される。また、ポリブテンの二重結合位置を末端に誘導しない通常のポリブテン (中反応性および低反応性ポリブテン) の場合、一般に三塩化アルミニウム (A l C l 3) 触媒が使用される。

【 0 0 0 7 】

通常のポリブテンや高反応性ポリブテンいずれも、原料中のノルマルブテンによって製品の品質、単位触媒当りの製品の生産性、単位原料当りの製品の生産性が低下する可能性があり、原料内のイソブテン含有量が高いほど、製品の品質、単位原料当りの製品の生産性、単位触媒当りの製品の生産性などが向上する。ポリブテン分子末端のビニリデン含有量を高めたり (ビニリデンが高含有量である高反応性ポリブテンは、潤滑油や燃料清浄剤などの製造時に清浄剤の役割を果たす有効成分の含有量を高めることによって、高品質の製品の製造が可能である)、触媒によって製品に残留するフッ素含有量を低くしたり (ハロゲン成分の含有量が少ないポリブテンは、清浄剤や潤滑油の製造時に発生できる反応器の腐食を防止することができる)、単位原料当りの生産性を高くしたり、単位触媒当りの生産性を高めるために、原料中のイソブテン含有量を増加させるのが望ましい。通常のポリブテンを製造する場合にも、製品内に包含される塩素含有量を低くしたり、単位原料当りの生産性を高くしたり、単位触媒当りの生産性を高めるためにも原料中のイソブテン含有量を増加させるのが望ましい。

【 0 0 0 8 】

原料中のノルマルブテンのうち、ポリブテンの品質に最も大きい影響を与える 1 - ブテンを除去する技術に関連して、米国特許 5、674、955 号においては、少なくとも 5 % の 1 - ブテンが含まれている原料を使用し、ハロゲン化合物触媒を使用する条件で、原料の前処理を通して初期原料中の 1 - ブテン含有量を 2 0 % 以下に減少させて製品を製造すれば、高いビニリデン含有量と少ないハロゲンを含むポリブテン製造が可能であると開示されている。また、米国特許 6、207、115 号においては、オレフィン変換ユニット (O C U 、 O l e f i n C o n v e r s i o n U n i t) を使用して、ジオレフィン (ブタジエン (B u t a d i e n e) など) を選択的に水素添加し、かつ 1 - ブテンを 2 - ブテンに異性化する内容が開示されている。最初の原料中の 1 - ブテンとイソブテンは沸点が類似していて分離し難いが、異性化過程を経た原料は、沸点の差を利用してイソブテンと 2 - ブテンに容易に分離することができる。一般的な O C U の場合、沸点が相対的に高くして蒸留塔の下部に分離された 2 - ブテンはエチレンと反応してプロピレン製造に使用され、沸点がさらに低くて蒸留塔の上部に分離されたイソブテンはポリブテン製造に使用される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

一方、高純度イソブテンを製造するために、C 4 混合物からイソブテンを分離して使用することもできる。例えば、水和反応と脱水 (D e h y d r a t i o n) 反応を組み合わせた t - ブチルアルコール (t - B u t y l A l c o h o l 、 T B A) 脱水法、酸触媒を利用してイソブテンにメタノールを付加した後、再びクラッキング (c r a c k i n g) してイソブテンを収得するメチル t - ブチルエーテル (M e t h y l t - B u t y l E t h e r 、 M T B E) クラッキング法およびイソブタンの脱水素化 (D e h y d r o g e n a t i o n) 法などが知られているが、いずれも多く費用がかかり、ポリブテンの価格が上昇する欠点がある。

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、ポリブテンの原料として使用されるイソブテンを効率的に活用したり、その量を増加させたりすることによって、製造費用を節減し、ポリブテンの生産量を増加させることができるポリブテンの製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

本発明の他の目的は、ビニリデンの含有量が高く、ハロゲン成分の含有量が少ない高反応性ポリブテンはもちろん、ハロゲン成分の含有量が少ない通常のポリブテンを製造できるポリブテンの製造方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 1 2 】

前記目的を達成するために、本発明は、C 4 混合物が異性化反応器に供給されて、前記異性化反応器の異性化領域では異性化触媒を利用した水素異性化反応によって 1 - ブテンを 2 - ブテンに異性化し、分別蒸留領域ではイソブテンおよび 2 - ブテンが分別蒸留されて分離される段階と、前記異性化反応器において分離された 2 - ブテンが含まれている C 4 混合物が骨格異性化反応器に供給されて、骨格異性化触媒を利用した骨格異性化反応によって、ノルマルブテンのうち一部がイソブテンに骨格異性化し、これより得られた骨格異性化混合物は、前記異性化反応器に供給されて再循環される段階と、前記異性化反応器において分離された高濃度イソブテンが含まれている反応原料および重合触媒がポリブテン重合反応器に供給されて、重合反応によってポリブテンが生成される段階と、を含む、ポリブテンの製造方法を提供する。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明に係るポリブテンの製造方法は、ポリブテンの生産量を増大させることができることができ、単に既存の混合 C 4 炭化水素混合物を使用する場合と比べて、製品 (ポリブテン) の生産量を 2 0 % 以上増加させることができる。また、比較的純度のイソブテンを含む C 4 炭化水素混合物を使うことによって、ビニリデンの含有量が高く、ハロゲン成分の含有量が少ない高反応性ポリブテンはもちろん、ハロゲン成分の含有量が少ない通常のポリブテンを製造することもできる。また、原料中のノルマルブテン類が除去されることによって、単位原料当りの生産性および単位触媒当りの生産性に優れた高品質の製品を製造することができる。また、触媒マイレージ (m i l e a g e) も 2 倍以上向上して、製品の製造原価を低くすることができる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明の一実施例に係るポリブテンの製造方法を説明するための工程図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、添付図面を参照して、本発明を詳しく説明する。

【 0 0 1 6 】

図 1 は、本発明の一実施例に係るポリブテンの製造方法を説明するための工程図である

50

。まず、図 1 に示されているように、C 4 混合物（炭素数が 4 を含む炭化水素物）が異性化反応器（または、異性化カラム（column）、10）に供給されて、異性化領域 12 では異性化触媒を利用した水素異性化反応によって 1 - ブテン（1-butene）が 2 - ブテン（2-butene）に異性化（isomerization）され、これと同時に、分別蒸留領域 14 ではイソブテンおよび 2 - ブテンが沸点の差によって分別蒸留されて分離される、水素異性化および分別蒸留工程が行われる。1 - ブテン、イソブテンおよび 2 - ブテンが混合されている場合、これらの沸点の差が小さくて分別蒸留だけでは分離が容易でないために、前記工程のように、分別蒸留する前に、1 - ブテンを 2 - ブテンに異性化する工程を追加することで、分離の問題を解消した。

【0017】

前記 C 4 混合物は、ナフサ熱分解プロセスで得られる C 4 残渣油または石油精製の過程で重質油の接触分解時に生成される C 4 留分であって、5 重量%以上のノルマルブテン類、好ましくは 10 重量%以上のノルマルブテン類、さらに好ましくは 20 ~ 45 重量%、より一層好ましくは 25 ~ 40 重量%のノルマルブテン類および 10 ~ 60 重量%、好ましくは 20 ~ 55 重量%、さらに好ましくは 30 ~ 50 重量%のイソブテンを含むことができる。例えば、下記表 1 の組成のような C 4 残渣油または下記表 2 の組成のような C 4 留分を用いることができる。C 4 混合物に含まれているノルマルブテン類が 5 重量%未満であれば、本発明で使用される下記表 1 および表 2 の組成原料（5 重量%以上のノルマルブテン類）に比べてイソブテンの再循環効率が約 1 / 8 以下の水準となる。これは、イソブテンの再循環効率が非常に落ちる結果であって、実質的に再循環工程を通して得られるイソブテン含有量が少なすぎて、本発明を通じたイソブテンの活用を極大化する再循環工程が難しくなる。

【0018】

【表 1】

	イソブテン	n-ブタン	1-ブテン	C-2-ブテン	T-2-ブテン	i-ブタン
含有量(重量%)	46.5	9.9	26.2	4.5	9.4	3.5

【0019】

【表 2】

	イソブテン	n-ブタン	1-ブテン	C-2-ブテン	T-2-ブテン	i-ブタン
含有量(重量%)	35.4	16.1	35.0	2.3	7.5	3.7

【0020】

また、イソブテンおよび 2 - ブテンが分離すれば、高濃度イソブテンを含む C 4 混合物（高濃度イソブテンの原料）が異性化反応器（カラム、10）から排出する（好ましくは、図 1 に示されているように、異性化反応器 10 の上部に排出）。前記異性化反応器 10 から得られる高濃度イソブテンの原料は 70 重量%以上、好ましくは 80 ~ 98 重量%、さらに好ましくは 85 ~ 95 重量%のイソブテンおよび 3 重量%以下、好ましくは 2 重量%以下、さらに好ましくは 0.1 ~ 1.5 重量%のノルマルブテンを含むことができる。高濃度イソブテンの原料の一例として、下記表 3 のような組成を例示することができる。

【0021】

【表 3】

	イソブテン	n-ブタン	1-ブテン	C-2-ブテン	T-2-ブテン	i-ブタン
含有量(重量%)	92.9	0.9	0.6	0.2	0.3	5.1

【0022】

また、イソブテンおよび 2 - ブテンが分離すれば、高濃度の 2 - ブテンを含む C 4 混合物が異性化反応器（カラム、10）から排出する（好ましくは、図 1 に示されているように、異性化反応器 10 の下部に排出）。前記異性化反応器 10 から得られる高濃度の 2 - ブテン原料は 55 重量%以上、好ましくは 60 ~ 90 重量%、さらに好ましくは 65 ~ 8

0重量%の2-ブテンおよび5重量%以下、好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは0.52重量%のイソブテンを含むことができる。前記高濃度の2-ブテン原料の一例として、下記表4のような組成を例示することができる。

【0023】

【表4】

	イソブテン	n-ブタン	1-ブテン	C-2-ブテン	T-2-ブテン	i-ブタン
含有量(重量%)	1.6	27.6	0.5	23.3	46.3	0.7

【0024】

前記水素異性化反応は、1-ブテンの分子式は変化なしに、水素位置、つまり、分子内二重結合の位置だけを変更させて2-ブテンに異性化させることで、30～100、好ましくは40～80、さらに好ましくは50～70の温度で行わなければならない。また、前記水素異性化反応に使用される異性化触媒は、通常の酸触媒や塩基触媒を用いることができ、白金(Pt)、パラジウム(Pd)およびニッケル(Ni)などの金属を使用することもできる。

【0025】

次に、前記異性化反応器10から分離された高濃度の2-ブテンが多量含まれているC4混合物(前記異性化反応器10で異性化しない一部の1-ブテンを含むこともできる)が骨格異性化反応器(または、骨格異性化カラム、20)に供給されて(好ましくは、図1に示されているように、骨格異性化反応器20の上部に供給される)、骨格異性化触媒を利用した骨格異性化反応によって、ノルマルブテン(n-butene)のうち一部がイソブテンに骨格異性化(skeletal isomerization)され、これより得られた骨格異性化混合物(C4混合物)は、前記骨格異性化反応器20から排出した後(好ましくは、図1に示されているように、骨格異性化反応器20の下部に排出される)、前記異性化反応器10に供給されて再循環(recycle)される、骨格異性化工程が行われる。

【0026】

前記骨格異性化反応器20から得られるイソブテン原料は10～60重量%、好ましくは20～50重量%、さらに好ましくは25～40重量%のイソブテンおよび20～53重量%、好ましくは30～50重量%、さらに好ましくは35～45重量%のノルマルブテンを含むことができる。前記骨格異性化反応器20から得られる排出した骨格異性化混合物(イソブテン原料)の一例として、下記表5のような組成を例示することができる。

【0027】

【表5】

	イソブテン	n-ブタン	1-ブテン	C-2-ブテン	T-2-ブテン	i-ブタン
含有量(重量%)	29.5	29.1	10.5	10.5	19.7	0.7

【0028】

前記骨格異性化反応とは、通常、ノーマル(normal)形態とイソ(iso)形態との変換、好ましくはノーマル形態からイソ形態に変換させる反応を意味するものであって、これも分子式はそのままであるが、炭素骨格の構造自体を変換させるのである。一方、前記イソブテンに骨格異性化するノルマルブテンは約30～50%、好ましくは35～45%であり、残りのノルマルブテンは、1-ブテンおよび2-ブテンとして存在する。

【0029】

前記骨格異性化反応は250～350、好ましくは280～320、さらに好ましくは290～310の高温の条件で行わなければならない。前記反応を250未満で行う場合、反応転換率が低い、骨格異性化によるイソブテンの生成量が少ない恐れがあり、350を超過する場合には、副産物の生成速度が速くてイソブテンの収率が低い、非活性化が急激に起こる恐れがある。また、前記骨格異性化反応に使用される骨格異性化触媒は、通常の酸触媒を用いることができ、ゼオライト(zeolite)、リン酸アル

10

20

30

40

50

ミニウム (Aluminium Phosphate)、酸化タングステン (Tungsten Oxide) などを使うのが好ましく、FER (ferrierite) 型のゼオライトを使うのが最も好ましい。なお、前記骨格異性化工程が行われる間には単純異性化反応が平衡水準で進行されて 1 - ブテンを一部生成させる副反応が起こることができる。

【0030】

通常、NCC (Naphtha Cracking Center) C4 混合物のうち、ブタジエンを除去した (ナフサ熱分解プロセスで得られる) C4 残渣油または石油精製の過程で重質油の接触分解時に生成される C4 留分のような C4 混合物でポリブテン (特に、高反応性ポリブテン) を製造すれば、C4 混合物中に多量含まれている 1 - ブテンおよびその他ブテン類 (ノルマルブテンなど) によって、高い含有量のビニリデンおよびハロゲン成分を少なく含有するポリブテンを製造し難くなる。しかし、本発明のように、前記「異性化および分別蒸留工程」および「骨格異性化工程」を経るようになれば、C4 混合物に含まれている 1 - ブテンおよびその他ブテン類が減少または除去されて、ビニリデンを高く含有し、そしてハロゲン成分を少なく含有するポリブテン、特に、高反応性ポリブテンの製造が容易になる。

【0031】

最後に、前記異性化反応器 10 から分離された高濃度イソブテンが多量含まれている反応原料 (例えば、上記表 3 の組成のような C4 混合物) に、必要により、ポリブテン重合反応後に発生する未反応 C4 を混合して、薄めた C4 混合物 (例えば、下記表 7 の組成のような C4 混合物) を原料とし、重合触媒などと共にポリブテン重合反応器 30 に供給されて、重合反応によってポリブテンが生成される、ポリブテン製造工程が行われる。

【0032】

前記ポリブテンの製造工程をより詳しく説明すれば、下記表 7 のような組成のイソブテンを含む C4 混合物および触媒が、ポリブテン重合反応器 30 で接触および重合の過程を経た反応物は、前記反応物から触媒を除去する中和工程 (図示せず) および触媒が除去された反応物を有機化合物と水とに分離する精製工程 (図示せず) を経て、C4 ストリッパ - (C4 Stripper、40) で、未反応の C4 は蒸留して排出および吸着塔 42 を通過した後、反応器で再循環させ (回収し)、残余有機化合物が LP (軽ポリマー: light polymer) 蒸留塔 (真空ストリッパ - : vacuum Stripper、50) に移送されると、LP 蒸留塔では前記残余有機化合物中に LP は蒸留して排出および回収し、残りのポリブテンを最終的に得ることができる。

【0033】

前記製造されるポリブテンのうち、二重結合が末端に位置するビニリデン含有量が 70 モル % 未満である通常のポリブテンは、三塩化アルミニウム触媒を使って重合してもよく、ビニリデン含有量が 70 モル % を超える高反応性ポリブテンは、三フッ化ホウ素などの主触媒およびアルコール (alcohol) やエーテル (ether) の助触媒を使って重合してもよい。特に、高反応性ポリブテンの場合、主触媒および助触媒からなる錯化合物 (Complex) の形態、または主触媒および助触媒を単独でそれぞれポリブテン重合反応器 30 に直接投入したり、主触媒および助触媒からなる錯化合物 (Complex) の形態、または主触媒および助触媒を単独でそれぞれ別途の注入タンクに製造および投入した後、ポリブテン重合反応器 30 に供給することができる。なお、主触媒および助触媒、例えば、三フッ化ホウ素およびアルコールの錯体の形成反応は発熱反応であるため、触媒の分解および爆発の危険性を予防するために反応熱を十分に除去して触媒の安定性を維持させるのが好ましく、10 以下、好ましくは 0 以下、さらに好ましくは -40 ~ -100 の低い温度で行った方がよい。

【0034】

前記助触媒のうちアルコールは、炭素数 1 ~ 4 の 1 次、2 次または 3 次アルコールを用いることができ、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール、イソブタノールおよび第 3 ブタノールなどがあり、前記助触媒のう

10

20

30

40

50

ちエーテルは、炭素数 2 ～ 8 の 1 次、2 次または 3 次のエーテルを用いることができ、その例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、メチル第 3 ブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテルおよびエチル第 3 ブチルエーテルなどが挙げられる。また、これらを制限なしに混合して使用しともよい。

【0035】

前記重合反応に使用される触媒量は、反応原料 100 重量部に対して、三フッ化ホウ素などの主触媒を 0.02 乃至 1.0 重量部に使用するのが好ましい。このとき、触媒量が反応原料 100 重量部に対して 1.0 重量部を超過する場合には、過度に低い分子量の製品が得られるだけでなく、触媒当りの生産性が低下して経済性が低くなることもあり、0.02 重量部未満の場合には、製造されるポリブテンの収率が落ちて、これもなお経済性が低くなることのできる。前記ポリブテン（特に、高反応性ポリブテン）を製造するための重合反応は通常の方法で行われることで、反応温度は -30 ～ 40、好ましくは -30 ～ 20 を維持し、反応圧力は前記反応温度下で反応原料が液体状態を維持できるように、3 kg/cm² 以上を維持するのが望ましい。また、ポリブテンの製造において、イソブテン転換率は 70 % 以上、好ましくは 80 ～ 90 % であり、前記転換率を得るために必要な滞留時間は 5 ～ 100 分とした方がより経済的である。なお、本発明により製造されるポリブテンの場合、300 ～ 5,000 の数平均分子量 (M_n) を有し、ビニリデン含有量は 80 モル % 以上である（つまり、総二重結合の数に対して 80 % 以上）。また、本発明によれば、ポリブテンは 300 ～ 1200 g - ポリマー (polymer) / g - 触媒 (catalyst) の触媒マイルージで重合してもよい。

【0036】

一方、本発明に係るポリブテンの製造方法は、イソブテン原料の使用効率性を向上させること（再利用）はもちろん、イソブテンを薄めるために、図 1 に示されているように、ポリブテン重合反応器 30 での重合反応後、C4 蒸留塔 40 から回収される未反応 C4 を 2 種類の方法（図 1 における A 経路および B 経路）で送り返して再循環させることができる。前記 C4 蒸留塔 40 から回収される未反応 C4 は 2 ～ 20 重量 %、好ましくは 5 ～ 15 重量 %、さらに好ましくは 8 ～ 12 重量 % のイソブテンおよび 3 ～ 20 重量 %、好ましくは 5 ～ 15 重量 %、さらに好ましくは 8 ～ 12 重量 % のノルマルブテンを含むことができる。前記未反応 C4（希釈用原料）の一例として、下記表 6 のような組成を例示することができる。

【0037】

【表 6】

	イソブテン	n-ブタン	1-ブテン	C-2-ブテン	T-2-ブテン	i-ブタン
含有量(重量%)	10.0	39.3	7.2	0.9	1.6	41.0

【0038】

まず、A 経路による未反応 C4 の再循環方法を説明すれば、前記未反応 C4 のうちの全体または一部を、前記ポリブテン重合反応器 30 に送り返して再循環させることによって、前記異性化反応器 10 から前記ポリブテン重合反応器 30 に供給される高濃度イソブテンが含まれている C4 混合物（反応原料）を、ポリブテン重合が容易になるように（ポリブテン重合に適した濃度となるように）薄めることができる。B 経路による未反応 C4 の再循環方法は、イソブテン原料の使用効率性を向上させるための（再利用）ものであって、このときには、前記未反応 C4 のうちの全体または一部を、前記異性化反応器 10 または異性化反応器 10 に供給される C4 混合物に混合されるように送り返して再循環させるようになる。一方、前記未反応 C4 は前記 2 つの経路を通じて、前記異性化反応器 10 およびポリブテン重合反応器 30 に同時に送り返すようになることもある。

【0039】

前記 A 経路による未反応 C4 の再循環において、異性化反応器から分離された高濃度イ

ソブテンは25～65重量%、好ましくは25～60重量%のイソブテン濃度に薄めるのが好ましく、例えば、下記表7と類似の組成を有することができる。このように、イソブテンを薄めて、C4混合物内イソブテン含有量(濃度)を低くする理由は、イソブテン含有量が高すぎる場合、ポリブテン重合反応器30内で重合時に発生する反応熱を熱交換機が制御しにくいためである。しかし、薄めすぎると、C4混合物内イソブテン含有量が非常に低くなり、高分子量のポリブテンを製造し難く、製造収率も低すぎて経済性が低下する。

【0040】

また、前記未反応C4には、酸素(O)原子を含むアルコールやエーテルなどの有機物質およびハロゲン酸(halogen acid)などが含まれるので、これらを除くために、吸着剤が充填された吸着塔42を設置するのが望ましい。前記吸着塔42に充填された吸着剤の例としては、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、酸化カルシウム(CaO)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、塩化カルシウム(CaCl_2)、水酸化カリウム(KOH)、炭酸カリウム(K_2CO_3)、炭酸水素カリウム(KHCO_3)、塩化カリウム(KCl)、水酸化ナトリウム(NaOH)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)、固体シリカ類(solid silica)、固体アルミナ類(solid alumina)、レジンにアミン基の付いている陰イオン交換樹脂およびレジンにスルホン基の付いている陽イオン交換樹脂などがあり、そのうちのハロゲンイオン(X^-)、例えば、フッ素イオン(F^-)を吸着した後、水に不溶性である水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、固体シリカ類、固体アルミナ類およびレジン類などの使用が望ましい。前記吸着塔42は、酸素(O)原子を含むアルコールやエーテルなどの有機物質(含酸素有機物質)を除く吸着塔およびハロゲン酸(halogen acid)を除く吸着塔をそれぞれ設置して、それぞれの不純物の除去効果および工程運営の効率性を向上させることもできる。

【0041】

前記吸着剤粒子は、触媒を固定させ反応対象物質を流す形態の管型固定層反応器に適用しやすいように適切な大きさで充填しなければならないし、その大きさ(直径)は0.1～100mm、好ましくは0.5～100mm、さらに好ましくは1～100mmである。直径が0.1mmより小さい、微細粉末粒子の場合は管型固定層反応器に適用しにくいこともあり、直径が100mmを超える粒子の場合は吸着効率が急激に低下する恐れがある。また、前記吸着剤の粒子は、一定の形態に加工(成形)する必要性があり、例えば、球型、シリンダー型およびタブレット型などに加工することができ、そのうち球型の形態が最も望ましい。もちろん、混合フロー反応器(MFR、Mixed Flow Reactor)タイプの、連続フロー攪拌-タンク反応器(CSTR、Continuous Stirred-Tank Reactor)の場合、すべての形態の触媒に適用可能であるが、微細粉末が反応器内に残留することになる問題が発生するので反応器タイプに適合しない。

【0042】

通常のポリブテンまたは高反応性ポリブテン(例えば、ビニリデン含有量が70モル%以上、好ましくは80モル%以上であり、イソブテン転換率が85%以上である高反応性ポリブテン)の製造において、通常使用される製造方法(三塩化アルミニウム触媒または三フッ化ホウ素錯化合物触媒を使って、高純度のイソブテン製造(分離)方法で得られたイソブテンが含まれているC4混合物を反応原料として使用)による場合、原料の費用が高すぎて製品原価が高騰する欠点がある。しかし、本発明に係る工程システムで得られるイソブテンが含まれているC4混合物を反応原料として使用するようになると、高価の高純度イソブテンを用いた場合と類似の品質のポリブテンの製造が可能であることはもちろん、C4残渣油またはC4留分を使ったことに比べて、ポリブテンの生産量を20%以上増加させることができる。

【0043】

一方、本発明に係るポリブテンの製造方法に使用される製造装置は、図1に示されてい

るように、供給されるC4混合物の1-ブテンが異性化反応によって2-ブテンに異性化し、C4混合物のイソブテンおよび2-ブテンは分別蒸留されて分離される異性化反応器10、前記異性化反応器10から分離された2-ブテンが多量含まれているC4混合物が供給されて、ノルマルブテンのうち一部がイソブテンに骨格異性化し、これより得られた骨格異性化混合物を前記異性化反応器10に投入および再循環させる骨格異性化反応器20、前記異性化反応器10から分離された高濃度イソブテンがC4蒸留塔40から排出される未反応C4と混合して、薄めたC4混合物(反応原料)および重合触媒を供給および重合して反応物を生成するポリブテン重合反応器30を含む。また、本発明の製造装置は、前記反応物を蒸留させた未反応C4および残余有機化合物のうち未反応C4を蒸留させて排出および回収するC4蒸留塔40、前記C4蒸留塔40から排出した未反応C4を前記異性化反応器10および/またはポリブテン重合反応器30に送り返して再循環させる前に、吸着剤を備えて前記未反応C4に含まれている有機物質およびハロゲン酸を除去する吸着塔42および前記C4蒸留塔40から供給される残余有機化合物のうちLPを排出および回収して、残りのポリブテンが得られるLP蒸留塔をさらに含むことができる。

【0044】

本発明に係る方法によって、C4混合物(反応原料)内のイソブテン含有量を増加して効果が得られるのは、ポリブテンの製造に限定されない。前述した自動車タイヤ、シーラントなどに有用に使われるIIR(Isobutylene Isoprene Rubber)、電子用洗浄剤、ペイント、コーティングなどの原料物質であるETB(Ethylene Glycol mono-t-butyl Ether)、DETB(Diethylene Glycol mono-t-butyl Ether)、化学産業に多様な用途で使用可能なDIBなどの製造の際にも、増量されたイソブテンを使用して生産量増大および生産効率増大などの効果を得ることができる。したがって、本発明は、C4混合物が異性化反応器に供給されて、前記異性化反応器の異性化領域では異性化触媒を利用した水素異性化反応によって1-ブテンが2-ブテンに異性化し、分別蒸留領域ではイソブテンおよび2-ブテンが分別蒸留されて分離される段階と、前記異性化反応器から分離された2-ブテンが含まれているC4混合物が骨格異性化反応器に供給されて、骨格異性化触媒を利用した骨格異性化反応によって、ノルマルブテンのうち一部がイソブテンに骨格異性化し、これより得られた骨格異性化混合物は、前記異性化反応器に供給されて再循環される段階と、前記分別蒸留領域から増加されたイソブテン含有量のイソブテン原料を得る段階と、を含む、イソブテンの量を増加する方法を提供する。

【0045】

以下、具体的な実施例を通して本発明をさらに詳しく説明する。下記の実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明は下記の実施例によって限定されるものではない。

【0046】

[実施例1] 反応原料中のイソブテン含有量の測定

C4混合物のうちブタジエンを除去したC4残渣油原料(上記表1に示すような組成)を、アルミナ支持体に白金(0.5%)を含浸した触媒200gで満たされた異性化反応器(カラム)に注入した後、 1 h^{-1} のWHSV(単位時間当たりの重量空間速度: weight hour space velocity)、60の温度、8barの圧力条件で異性化および分別蒸留を行って、反応器の上部を介して表3に示す組成のC4混合物を排出し、反応器の下部を介して表4に示す組成のC4混合物を排出した。次いで、異性化反応器の下部から排出した表4の組成のC4混合物を、ゼオライト触媒200gで満たされた骨格異性化反応器の上部に注入して、 5 h^{-1} のWHSV、300の温度、2barの圧力条件で骨格異性化を行った。骨格異性化反応が完了した後、骨格異性化反応器の下部を介して排出する表5に示す組成のC4混合物と共に、C4蒸留塔から排出および回収された未反応C4のうち一部を異性化反応器に注入する方式で連続工程を行った。ポリブテン重合反応器に供給されたC4混合物、つまり、上記表1に示すような組成の反応原料1kg中のイソブテン含有量を測定した結果、465gから593gに増量される

ことが分かった。

【 0 0 4 7 】

〔実施例 2〕 反応原料中のイソブテン含有量の測定

石油精製の過程で重質油の接触分解時に生成される C 4 留分（上記表 2 のような組成）を使ったのを除いては、前記実施例 1 と同様にして、上記表 2 に示すような組成の反応原料 1 k g 中のイソブテン含有量を測定した結果、3 5 4 g から 4 8 0 g に増量されることが分かった。

【 0 0 4 8 】

〔実施例 3〕 分子量が 1、0 0 0 の高反応性ポリブテンの重合

冷却装置付きのステンレス圧力反応器（ポリブテン重合反応器）に、下記表 7 に示すような組成の反応原料（C 4 混合物）および前記反応原料 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 9 重量部であるイソプロピルアルコール／三フッ化ホウ素錯体触媒（1 . 5 モル）を連続的に注入した。反応温度は - 1 8 、反応圧力は原料が液状を維持するように 3 k g / c m 2 以上に維持し、平均滞留時間は 3 0 分となるようにした。1 8 0 分が経過した後から、反応物は 5 重量 % の苛性ソーダ溶液で処理される中和槽および液相分離原理を利用して水で水洗する水洗槽を経た後、次いで、反応物を 1 6 0 の温度および常圧条件の C 4 蒸留塔に移送させて未反応 C 4 を除去し、除去された未反応 C 4 のうち一部は重合反応器の入口に再循環させて下記表 7 のイソブテンの濃度となるようにし、残りは異性化反応器（カラム）に投入した。反面、C 4 蒸留塔の下部を介して排出する反応物は、2 2 0 の温度および 5 m m H g 条件の L P 蒸留塔に移送された後、L P は L P 蒸留塔の上部を介して除去し、ポリブテンは L P 蒸留塔の下部を通して得た。製造されたポリブテンの分子量を G P C（Gel permeation chromatography）で測定し、C 1 3 - N M R を利用して分析した結果を下記表 8 に示し、イソブテン転換率は 9 5 %、ビニリデン含有量は 9 0 モル % であった（M n = 9 7 0、P D = 1 . 3 2）。なお、下記表 8 のポリブテンの生成量は、原料 1 k g を処理して得られたものである。

【 0 0 4 9 】

〔実施例 4〕 分子量が 1、3 0 0 の高反応性ポリブテンの重合

冷却装置付きステンレス圧力反応器（ポリブテン重合反応器）に、下記表 7 に示す組成の反応原料（C 4 混合物）および前記反応原料 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 9 重量部であるイソプロピルアルコール／三フッ化ホウ素錯体触媒（1 . 4 5 モル）を連続的に注入した。反応温度は - 2 3 としたのを除いては、実施例 3 と同様な方法で製品を得た。分析した結果を下記表 8 に示し、イソブテン転換率は 9 4 %、ビニリデン含有量は 9 0 モル % であった（M n = 1 3 6 0、P D = 1 . 4 4）。同様に、下記表 8 のポリブテンの生成量は、原料 1 k g を処理して得られたものである。

【 0 0 5 0 】

〔実施例 5〕 分子量が 2、3 0 0 の高反応性ポリブテンの重合

冷却装置付きステンレス圧力反応器（ポリブテン重合反応器）に、下記表 7 に示す組成の反応原料（C 4 混合物）および前記反応原料 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 5 重量部であるイソプロピルアルコール／三フッ化ホウ素錯体触媒（1 . 3 5 モル）を連続的に注入した。反応温度は - 2 8 としたのを除いては、実施例 3 と同様な方法で製品を得た。分析した結果を下記表 8 に示し、イソブテン転換率は 9 3 %、ビニリデン含有量は 8 9 モル % であった（M n = 2 3 5 0、P D = 1 . 6 1）。同様に、下記表 8 のポリブテンの生成量は、原料 1 k g を処理して得られたものである。

【 0 0 5 1 】

【表 7】

	イソブテン	n-ブタン	1-ブテン	C-2-ブテン	T-2-ブテン	i-ブタン
含有量(重量%)	53.0	17.2	4.4	4.0	3.3	18.1

【 0 0 5 2 】

【表 8】

	触媒マイレージ	ビニリデン 含有量 (モル%)	製品収率 (ポリブテン ／原料、%)	ポリブテンの生成量 (g)
実施例 3	608	90	56.8	568
実施例 4	683	90	56.5	565
実施例 5	832	89	55.3	553
比較例 1	276	85	38.1	381
比較例 2	173	83	21.0	210

10

【 0 0 5 3 】

[比較例 1] 分子量が 1、0 0 0 の高反応性ポリブテンの重合

冷却装置付きステンレス圧力反応器（ポリブテン重合反応器）に、上記表 1 に示す組成の反応原料（C 4 混合物）および前記反応原料 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 7 重量部であるイソプロピルアルコール／三フッ化ホウ素錯体触媒（1 . 4 モル）を連続的に注入した。反応温度は - 1 7 を維持し、C 4 蒸留塔で除去された未反応 C 4 を再循環させないのを除いては、前記実施例 1 と同様にしてポリブテンを得た。製造されたポリブテンを分析した結果を上記表 8 に示し、イソブテン転換率は 8 4 %、ビニリデン含有量 8 5 モル%であった（M n = 9 8 0、P D = 1 . 3 1）。

【 0 0 5 4 】

20

[比較例 2] 分子量が 1、0 0 0 の高反応性ポリブテンの重合

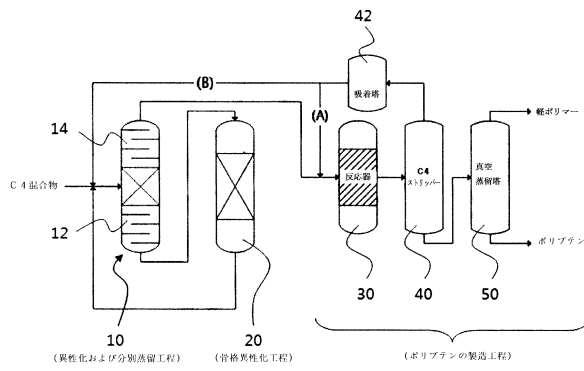
冷却装置付きステンレス圧力反応器（ポリブテン重合反応器）に、上記表 2 に示す組成の反応原料（C 4 混合物）および前記反応原料 1 0 0 重量部に対して 0 . 4 5 重量部であるイソプロピルアルコール／三フッ化ホウ素錯体触媒（1 . 4 モル）を連続的に注入した。反応温度は - 1 6 を維持し、C 4 蒸留塔で除去された未反応 C 4 を再循環させないのを除いては、前記実施例 1 と同様にしてポリブテンを得た。製造されたポリブテンを分析した結果を上記表 8 に示し、イソブテン転換率は 6 7 %、ビニリデン含有量 8 3 モル%であった（M n = 9 6 0、P D = 1 . 3 5）。

【 0 0 5 5 】

上述した実施例および比較例に示したように、本発明に係る工程システム（異性化および分別蒸留工程、骨格異性化工程および未反応 C 4 の再循環）を利用すれば、単位原料当りのイソブテン含有量および絶対量を増加させることができるだけでなく、重合したポリブテンの量も非常に増加することが分かる。また、製品（ポリブテン）の製造に使用される触媒量も 2 倍以上減少するので、製造原価が非常に節減され、これによって、単一のプラントで製造可能なポリブテンの量が増大される。高反応性ポリブテンの重要な物性であるビニリデン含有量も優れていることが分かる。

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 キム ミョンソク
大韓民国, 3 0 2 - 7 4 7 テジョン, ソ - グ, チョンサソ - ロ, 7 0 , 1 0 5 - 5 0 3
- (72)発明者 パク ミンソプ
大韓民国, 3 0 5 - 7 6 1 テジョン, ユソン - グ, エクスボ - ロ, 4 4 8 , 4 0 3 - 7 0 2
- (72)発明者 ソ ヒョンジェ
大韓民国, 3 0 5 - 3 3 0 テジョン, ユソン - グ, ウングピソ - ロ 2 3 ボン - ギル, 8 - 1 2 , 2 0 2
- (72)発明者 イ セヒョン
大韓民国, 3 0 5 - 3 2 8 テジョン, ユソン - グ, ウングピ - ロ 1 5 5 ボン アン - ギル, 2 1 - 8 , 2 0 3

審査官 山 崎 真奈

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 8 2 5 0 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 8 7 7 0 4 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 0 1 2 4 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 3 1 2 5 6 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 8 8 1 3 5 (U S , A 1)
特開平 0 7 - 2 6 8 0 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
3 0 1 / 0 0
C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0
6 3 / 0 0 - 6 3 / 0 4
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4