

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4712223号  
(P4712223)

(45) 発行日 平成23年6月29日(2011.6.29)

(24) 登録日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(51) Int.Cl.	F 1
B01J 31/08	(2006.01) B01J 31/08 Z
B01J 35/10	(2006.01) B01J 35/10 301Z
C07C 27/02	(2006.01) C07C 27/02
C07C 31/04	(2006.01) C07C 31/04
C07B 61/00	(2006.01) C07B 61/00 300

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-152108 (P2001-152108)  
 (22) 出願日 平成13年5月22日 (2001.5.22)  
 (65) 公開番号 特開2002-346392 (P2002-346392A)  
 (43) 公開日 平成14年12月3日 (2002.12.3)  
 審査請求日 平成19年12月25日 (2007.12.25)

(73) 特許権者 000004400  
 オルガノ株式会社  
 東京都江東区新砂1丁目2番8号  
 (74) 代理人 100098682  
 弁理士 赤塚 賢次  
 (74) 代理人 100071663  
 弁理士 福田 保夫  
 (72) 発明者 山中 弘次  
 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
 ノ株式会社内  
 (72) 発明者 井上 洋  
 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
 ノ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸触媒

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1 ~ 1,000 μm のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1 ~ 50ml/g であり、陽イオン交換基が均一に分布され、陽イオン交換容量が0.5mg 当量/g 乾燥多孔質体以上の多孔質イオン交換体からなることを特徴とする固体酸触媒。

## 【請求項2】

反応蒸留法に使用されることを特徴とする請求項1記載の固体酸触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10

## 【発明の所属する技術分野】

本発明は、有機反応を効率良く短時間で、かつ高い反応率で進行させる固体酸触媒に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、固体酸触媒としては、ゼオライトのようなシリカ・アルミナ化合物、ヘテロポリ酸、陽イオン交換樹脂などが知られているが、陽イオン交換樹脂を除いては、水を含む系で使用した場合、著しく活性が低下したり溶解したりするため使用することができず、含水系で用いられる固体酸触媒は、そのほとんどが陽イオン交換樹脂である。

## 【0003】

20

陽イオン交換樹脂の触媒活性を高めるためには、陽イオン交換樹脂の粒子径を小さくすればよいことが知られているが、反応塔に陽イオン交換樹脂を充填し被処理液を連続的に供給する場合、粒子径を小さくすると、被処理液の透過抵抗が大きくなり、大きな触媒活性を維持しつつ処理量を高めることはできない。また、反応を更に効率的に進行させる方法として、反応蒸留を用いる方法が知られているが、反応蒸留用固体酸触媒に従来の粒状の陽イオン交換樹脂を用いると、陽イオン交換樹脂の蒸留塔への充填が、原料や反応生成物からなる気体や液体の透過性を著しく阻害するため、反応蒸留への応用は困難であった。

#### 【0004】

そこで、上記欠点を解決する方法として、陽イオン交換樹脂を造粒する方法（特公昭62-42658号公報）、イオン交換纖維を充填する方法（特開昭57-7259号公報）、イオン交換基をグラフト重合により十分な空隙を有する基体上に導入する方法（特許第2846975号公報）等が提案されている。

10

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、陽イオン交換樹脂を造粒する方法は、気体や液体の透過性の改善効果が十分ではなく、造粒により反応速度が低下するといった欠点を有している。また、イオン交換纖維を充填する方法は、反応速度の低下はないものの、纖維および織布等の纖維加工品は柔軟すぎて強度が不足しているため、反応液を吸収して変形し、気体の透過を妨げるといった欠点を有している。イオン交換基をグラフト重合により十分な空隙を有する基体上に導入する方法は、上記のイオン交換纖維を充填する方法の欠点であった機械的強度不足を補う方法として改善効果は認められるが、放射線グラフト重合によって導入できるイオン交換基の量に制限があるため、イオン交換容量が不足し、反応速度の制約を受けるといった欠点を有している。このように、従来の技術は、固体酸触媒として様々な形状を有するイオン交換体を提案しているが、十分に高い触媒活性を維持しつつ、原料や反応生成物からなる気体や液体の透過性を飛躍的に改良するには至っていない。

20

#### 【0006】

従って、本発明の目的は、十分に高い触媒活性を維持しつつ、原料または生成物、あるいはそれらの混合物からなる気体や液体の透過性を飛躍的に改良した、特定の構造を有する多孔質イオン交換体からなる固体酸触媒を提供することにある。

30

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、例えば、油中水滴型エマルジョンを重合させて得られる特定の連続気泡構造を有する多孔質体にイオン交換基を導入して得られる多孔質イオン交換体が、上記従来の技術の欠点を解決した、優れた固体酸触媒であることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1～1,000μmのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1～50ml/gであり、陽イオン交換基が均一に分布され、陽イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上の多孔質イオン交換体からなることを特徴とする固体酸触媒を提供するものである。

40

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の固体酸触媒を構成する多孔質イオン交換体の基本構造は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1～1,000μm、好ましくは5～100μmのメソポアを有する連続気泡構造である。すなわち、連続気泡は、通常、平均径2～5,000μmのマクロポアとマクロポアが重なり合い、この重なる部分が共通の開口となるメソポアを有するもので、その部分がオープンポア構造のものである。オープンポア構造は、液体や気体を流せば該マクロポアと該メソポアで形成される気泡内が流路となる。マクロポアとマクロポアの重なりは、1個のマクロポアで1～12個、多くのものは3～10個である。メソポアの平均径が1μm未満であると、液体や気体の透過時の圧力損失が大きくなつて

50

しまうため好ましくない。一方、メソポアの平均径が1,000  $\mu\text{m}$  を越えると、液体や気体と多孔質イオン交換体との接触が不十分となり、その結果、触媒活性が低下してしまうため好ましくない。多孔質イオン交換体の構造が上記のような連続気泡構造をとることにより、マクロポア群やメソポア群を均一に形成できると共に、特公昭62-42658等に記載されているような粒子凝集型多孔質イオン交換体に比べて、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。このため、これを固体酸触媒として用いると、触媒活性が格段に向上し、非常に有利である。

## 【0010】

また、該多孔質イオン交換体は、1ml/g ~ 50ml/gの全細孔容積を有するものである。全細孔容積が1ml/g 未満であると、単位断面積当たりの透過液量や気体量が小さくなってしまい、処理能力が低下してしまうため好ましくない。一方、全細孔容積が50ml/gを超えると、多孔質体の強度が著しく低下してしまうため好ましくない。全細孔容積は、従来の多孔質イオン交換樹脂では、せいぜい0.1 ~ 0.9ml/g であるから、それを超える従来にはない1 ~ 50ml/gの高細孔容積のものが使用できる。また、該多孔質イオン交換体の液体および気体の透過性は、液体の代表として水を、気体の代表として空気を用い、該多孔質イオン交換体の厚みを10mmとした時の透過速度が、それぞれ100 ~ 100,000 L/分・ $\text{m}^2$ ・MPa、100 ~ 50,000m<sup>3</sup>/分・ $\text{m}^2$ ・MPa の範囲にあることが好ましい。透過速度および全細孔容積がこの範囲にあれば、これを固体酸触媒として用いた場合、液体または気体との接触面積が大きく、かつ液体や気体の円滑な流通が可能となる上に、十分な機械的強度を有しているため好ましい。連続気泡を形成する骨格部分の材料は、架橋構造を有する有機ポリマー材料を用い、該ポリマー材料はポリマー材料を構成する全構成単位に対して、10 ~ 90モル% の架橋構造単位を含むことが好ましい。架橋構造単位が10モル% 未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、90モル% を越えると、イオン交換基の導入が困難となり、イオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。該ポリマー材料の種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ(-メチルスチレン)、ポリビニルベンジルクロライド等のスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ(ハロゲン化オレフィン)；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等の(メタ)アクリル系ポリマー；スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ビニルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体等が挙げられる。上記ポリマーは、単独のモノマーを重合させて得られるホモポリマーでも、複数のモノマーを重合させて得られるコポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、イオン交換基導入の容易性と機械的強度の高さから、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい材料として挙げられる。本発明に係る多孔質イオン交換体の連続気泡構造は、SEMで容易に観察できる。

## 【0011】

本発明の固体酸触媒を構成する多孔質イオン交換体は、イオン交換基が均一に分布され、0.5mg 当量/g乾燥多孔質体以上、好ましくは2.0mg 当量/g乾燥多孔質体以上のイオン交換容量を有しているものである。イオン交換容量が0.5mg 当量/g乾燥多孔質体未満であると、触媒活性が低下してしまうため好ましくない。また、イオン交換基の分布が不均一であると、反応にばらつきが生じ、反応率が低下したり、反応時間の延長が必要となるため好ましくない。なお、ここで言う「イオン交換基が多孔質体に均一に分布された」とは、イオン交換基の分布がオーダーで均一であることを言う。イオン交換基の分布状況は、EPMAやSIMS等を用いることで、簡単に確認することができる。多孔質体に導入するイオン交換基としては、スルホン酸基、カルボキシル基、イミノジ酢酸基、リン酸基等の陽イオン交換基が挙げられる。

## 【0012】

本発明の多孔質イオン交換体は、マクロポア群と、マクロポアとマクロポアが重なり合って生じる特定の開口のメソポア群が均一に存在する連続気泡構造を有するもので、従来の

10

20

30

40

50

粒子凝集型多孔質体とは全く異なる新規な構造であり、多孔質イオン交換体の強度を保持しつつ、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。

【0013】

上記多孔質イオン交換体の製造方法としては、特に制限はなく、イオン交換基を含む成分を一段階で多孔質体にする方法や、一旦、イオン交換基を含まない成分により多孔質体を形成した後、イオン交換基を導入する方法等が挙げられる。多孔質イオン交換体の製造方法の一例を以下に示す。すなわち、当該多孔質イオン交換体は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水および必要に応じて重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを調製し、これを重合させた後、イオン交換基を導入する。

【0014】

イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、カルボン酸基、スルホン酸基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーを指すものである。これらモノマーの若干の具体例としては、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン、エチレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これらモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上を混合して用いても差し支えない。ただし、本発明においては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくともモノマーの一成分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、10~90モル%、好ましくは12~80モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強度が得られる点で好ましい。

【0015】

界面活性剤は、イオン交換基を含まない油溶性モノマーと水とを混合した際に、油中水滴型(W/O)エマルジョンを形成できるものであれば特に制限はなく、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の非イオン界面活性剤；オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤；ラウリルジメチルベタイン等の両性界面活性剤を用いることができる。これら界面活性剤は、一種単独または2種類以上を組み合わせて使用することができる。なお、油中水滴型エマルジョンとは、油相が連続相となり、その中に水滴が分散しているエマルジョンを言う。上記界面活性剤の添加量は、油溶性モノマーの種類および目的とするエマルジョン粒子(マクロポア)の大きさによって大幅に変動するため一概には言えないが、油溶性モノマーと界面活性剤の合計量に対して約2~70%の範囲で選択することができる。また、必ずしも必須ではないが、多孔質体の気泡形状やサイズを制御するために、メタノール、ステアリルアルコール等のアルコール；ステアリン酸等のカルボン酸；オクタン、ドデカン等の炭化水素を系内に共存させることもできる。

【0016】

重合開始剤としては、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であっても良く、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。ただし、場合によっては、開始剤を添加しなくても加熱のみや光照射のみで重合が進行する系もあるため、そのような系では開始剤の添加は不要である。

【0017】

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水および重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合方法としては、特に制限はなく、各成分を一括して一度に混合する方法；油溶性モノマー、界面活性剤および油溶性重合開始剤である油溶性成分と、水や水溶性重合開始剤である水溶性成分とを別々に均一溶解させた後、それぞれの成分を混合する方法等が使用できる。エマルジョンを形成させるための混合装置についても特に制限はなく、通常のミキサー、ホモジナイザー、高压ホモジナイザー等を用いることができ、目的のエマルジョン粒径を得るのに適切な装置を選択すれば良い。また、混合条件についても特に制限はなく、目的のエマルジョン粒径を得ることができる攪拌回転数や攪拌時間を、任意に設定することができる。

10

【0018】

このようにして得られた油中水滴型エマルジョンを重合させる重合条件は、モノマーの種類、開始剤系により様々な条件が選択できる。例えば、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、30～100℃で1～48時間加熱重合させればよく、開始剤として過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、0～30℃で1～48時間重合させれば良い。重合終了後、内容物を取り出し、必要であれば、未反応モノマーと界面活性剤除去を目的に、イソブロパノール等の溶剤で抽出して多孔質体を得る。

20

【0019】

上記重合工程で得られた多孔質体にイオン交換基を導入する方法としては、特に制限はなく、高分子反応やグラフト重合等の公知の方法を用いることができる。例えば、スルホン酸基を導入する方法としては、多孔質体がスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であればクロロ硫酸や濃硫酸、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法；多孔質体にラジカル開始基や連鎖移動基を導入し、スチレンスルホン酸ナトリウムやアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合する方法；同様にグリシジルメタクリレートをグラフト重合した後、官能基変換によりスルホン酸基を導入する方法等が挙げられる。なお、導入するイオン交換基としては、カルボキシル基、イミノジ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基等の陽イオン交換基が挙げられる。

30

【0020】

本発明の固体酸触媒は、例えば、エステル化、エステルの加水分解などの有機反応に用いることができ、特に、供給した反応原料を反応蒸留塔において反応させながら、反応生成物を連続的に反応系外に沸点の差を利用して取り出す反応蒸留法で使用することができる。十分に高い触媒活性を維持しつつ、原料または生成物、あるいはそれらの混合物からなる気体や液体の透過性を飛躍的に向上させることができる点で好適である。

【0021】

本発明の固体酸触媒の反応塔への充填形態としては、特に制限されず、例えば、反応塔内の形状に合わせて製造したものをそのまま充填する方法、複数のブロック形状に分割し、これを積層して充填する方法、従来の粒状の陽イオン交換樹脂を使用した層を一部に組み込んで使用する方法などが挙げられる。更に、本発明の固体酸触媒と支持部材とを加工成形したものを充填することができる。この場合、反応塔内における固体酸触媒の支持強度が高まり、反応塔内における通液速度が高い場合においても使用することができる。

40

【0022】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【0023】

実施例 1

50

## (多孔質陽イオン交換体の製造)

スチレン 27.7 g、ジビニルベンゼン 6.9 g、ソルビタンモノオレエート 3.8 g およびアゾビスイソブチロニトリル 0.14 g を混合し、均一に溶解させた。次に当該スチレン / デビニルベンゼン / ソルビタンモノオレエート / アゾビスイソブチロニトリル混合物を 450 ml の純水に添加し、ホモジナイザーを用いて 20,000 回転 / 分で 2 分間攪拌し、油中水滴型エマルジョンを得た。乳化終了後、油中水滴型エマルジョンをオートクレーブに移し、窒素で十分置換した後密封し、静置下 60° で 24 時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで 18 時間ソックスレー抽出し、未反応モノマーとソルビタンモノオレエートを除去した後、40° で一昼夜減圧乾燥した。この様にして得られたスチレン / デビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を 14 モル % 含有した多孔質体 30 g を分取し、テトラクロロエタン 2 リットルを加え 60° で 30 分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸 120 g を徐々に加え、室温で 4 時間反応させた。その後、酢酸を加え、多量の水中に反応物を投入し、水洗、乾燥して多孔質陽イオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で 4.0 mg 当量/g であり、EPMMA を用いた硫黄原子のマッピングにより、スルホン酸基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。この多孔質体の内部構造は、連続気泡構造を有しており、平均径 30 μm のマクロポアの大部分が重なり合い、マクロポアとマクロポアの重なりで形成されるメソポアの直径の平均値は 5 μm、全細孔容積は、10.1 ml/g であった。内部構造を SEM により観察した結果の一例を図 1 に示す。また、上記多孔質体を 10 mm の厚みに切り出し、水透過速度および空気透過速度を測定したところ、それぞれ 14,000 L/min · m<sup>2</sup> · MPa、3,600 m<sup>3</sup> / 分 · m<sup>2</sup> · MPa であり、良好な透過性を示した。

## 【0024】

## 比較例 1

アゾビスイソブチロニトリル 0.14 g に代えて、過硫酸カリウム 0.60 g を用いたこと、およびソルビタンモノオレエートの使用量 3.8 g を 15.5 g に変更した以外、実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質陽イオン交換体を製造した。得られた多孔質体は、イオン交換容量が乾燥多孔質体換算で 4.0 mg 当量/g、全細孔容積が 9.2 ml/g であったが、メソポアの直径の平均値が 0.2 μm と小さく、実施例 1 と同様に水および空気の透過速度を測定したところ、それぞれ 40 L/min · m<sup>2</sup> · MPa、30 m<sup>3</sup> / 分 · m<sup>2</sup> · MPa であり、透過性に劣るものであった。

## 【0025】

## 実施例 2

## (反応蒸留による酢酸メチルの加水分解反応)

内径 25 mm のジャケット付カラムを反応蒸留塔として用い、下部に直径 4 mm のガラス製ヘリックスを高さ 800 mm にわたって充填して回収部とし、その上部に実施例 1 で得られた多孔質陽イオン交換体を直径 25 mm、高さ 800 mm の大きさに切り出して固体酸触媒として充填し、反応部とした。充填量は、乾燥重量で 27.5 g であった。この反応蒸留塔に、酢酸メチル / メタノール混合液 (モル比 1.0/0.4) を反応部の下端から 100 g / 時間の速度で供給し、一方、水を反応部の上端から 100 g / 時間の速度で供給し、反応を行った。なお、供給液はいずれも 65° に加温して供給し、反応蒸留塔のジャケットには 65° の温水を循環させ、スチル中の液は 85° に加熱して全還流で運転した。反応が安定した後、加水分解率 (反応率) を測定したところ、平均で 97 % の反応率が得られた。

## 【0026】

## 比較例 2

内径 25 mm のジャケット付カラムに水湿潤状態のアンバーリスト 15 WET を乾燥重量 27.5 g 相当分充填した。このカラムに、酢酸メチル / メタノール混合液 (モル比 1.0/0.4) と水とを同重量混合した液を通液した。なお、供給液は 50° となるように加温した後供給し、カラムのジャケットには 50° の温水を循環させた。反応率は通液速度の低下に伴い上昇し、通液速度が 150 ml / 時間の時、55 % であった。しかし、通液速度を 150 ml / 時間より遅くしても反応率の向上は認められなかった。

## 【0027】

## 【発明の効果】

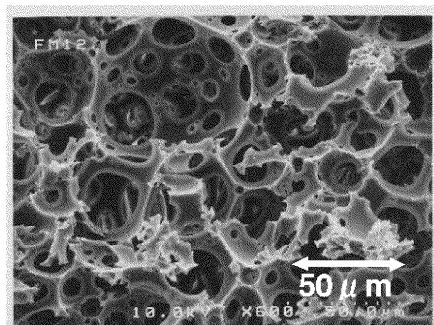
本発明の多孔質イオン交換体からなる固体酸触媒は、陽イオン交換基密度が高く大きな細孔容積および比表面積を有するため、高い触媒活性を示すと共に、原料または生成物、あるいはその混合物からなる気体や液体の透過性に優れるため、有機反応を効率良く短時間で、かつ高い反応率で進行させ得るものであり、通常の有機反応プロセスのみならず、反応蒸留用固体酸触媒として、広範な用途分野で応用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で得られた固体酸触媒を構成する多孔質陽イオン交換体のSEM写真である。

10

## 【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 C 51/09 (2006.01) C 0 7 C 51/09  
C 0 7 C 53/08 (2006.01) C 0 7 C 53/08

(72)発明者 吉田 収作  
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内  
(72)発明者 中村 日出夫  
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特表2002-535137 (JP, A)  
特表平10-512797 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00-38/74  
WPI  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)