

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 22 日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/148200 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 201/04 (2006.01) C07D 223/10 (2006.01)
C07D 201/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058354
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 16 日(16.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-053398 2015 年 3 月 17 日(17.03.2015) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉田 啓介(SUGITA, Keisuke); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 真木 孝(MAKI, Takashi); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ϵ -CAPROLACTAM

(54) 発明の名称: ϵ -カプロラクタムの製造方法

(57) Abstract: A method for producing ϵ -caprolactam wherein the method includes a step (A) for producing cyclohexanone oxime by oxidizing cyclohexylamine and a step (B) for producing ϵ -caprolactam from the cyclohexanone oxime by a vapor-phase Beckmann rearrangement reaction using a solid catalyst in the presence of a lower alcohol, and the amount of cyclohexylamine contained in the cyclohexanone oxime in step (B) satisfies formula (1): (1) $0 \leq \{[\text{mass of cyclohexylamine}/\text{mass of cyclohexanone oxime}] \times 100\} \leq 5.0$.

(57) 要約: ϵ -カプロラクタムを製造する方法であって、該方法は、シクロヘキシルアミンを酸化することによってシクロヘキサノンオキシムを製造する工程 (A)、及び 低級アルコールの存在下、固体触媒を用いた気相ベックマン転位反応によって、前記シクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造する工程 (B) を含み、前記工程 (B) において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキシルアミンの量は、下記式 (1) : (1) $0 \leq \{[\text{シクロヘキシルアミンの質量}/\text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100\} \leq 5.0$ を満たす、方法。



WO 2016/148200 A1

明 細 書

発明の名称： ϵ -カプロラクタムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体触媒を用いた気相ベックマン転位反応により、シクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ϵ -カプロラクタムは、ナイロン等の原料となる重要な基幹化学原料である。この ϵ -カプロラクタムの製造方法としては、固体触媒を用いたシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応を行う工程を有する方法が知られている。また、この転位反応において、反応系内に低級アルコールを共存させる方法も開示されており（特許文献1）、この方法によれば、シクロヘキサノンオキシムの反応率が実質的に100%付近の条件においても、極めて高い選択率で ϵ -カプロラクタムが得られ、且つ触媒の寿命も著しく向上させることができる。

[0003] そして、 ϵ -カプロラクタムの製造方法において用いられるシクロヘキサノンオキシムは、工業的にはシクロヘキサノンを原料として製造されることが多いが、シクロヘキサノンオキシムは他の方法によっても製造でき、例えば、原料としてシクロヘキシルアミンを用いて製造することができる。原料としてシクロヘキシルアミンを用いてシクロヘキサノンオキシムを製造する方法としては、過酸化水素や分子状酸素を酸化剤として用いる方法が開示されている（特許文献2～4）。これらの方法によれば、シクロヘキサノンを原料とする方法と比較して、安価にシクロヘキサノンオキシムを製造することができるため、 ϵ -カプロラクタムもより安価に製造できることが期待される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第2616088号公報

特許文献2：特開平4－354539号公報

特許文献3：特許第4895610号明細書

特許文献4：国際公開2014／103850号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者の検討により、原料としてシクロヘキシルアミンを用いて製造されたシクロヘキサノンオキシムを、気相反応によりベックマン転位させることによって ϵ -カプロラクタムを製造しようとする、高い反応率及び選択率が得られず、その結果、安価に ϵ -カプロラクタムを製造することが難しいことが見出された。

[0006] そこで、本発明は、原料としてシクロヘキシルアミンを用いて製造されたシクロヘキサノンオキシムを用いた場合でも、気相ベックマン転位反応によって高反応率かつ高選択率で ϵ -カプロラクタムを製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応において、シクロヘキサノンオキシムに特定の不純物が特定量の範囲で含まれる場合、すなわち、シクロヘキサノンオキシムにシクロヘキシルアミンが特定量の範囲で含まれる場合に、シクロヘキサノンオキシムの転位反応が阻害されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明には以下の好適な実施態様が含まれる。

〔1〕 ϵ -カプロラクタムを製造する方法であって、該方法は、シクロヘキシルアミンを酸化することによってシクロヘキサノンオキシムを製造する工程（A）、及び低級アルコールの存在下、固体触媒を用いた気相ベックマン転位反応によって、前記シクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造する工程（B）

を含み、

前記工程（B）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキシルアミンの量は、下記式（1）：

$$(1) \ 0 \leq \{ [\text{シクロヘキシルアミンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 5.0$$

を満たす、方法。

〔2〕前記工程（B）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキサノンの量は、下記式（2）：

$$(2) \ 0 \leq \{ [\text{シクロヘキサノンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 5.0$$

を満たす、〔1〕に記載の方法。

〔3〕前記工程（B）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるニトロシクロヘキサンの量は、下記式（3）：

$$(3) \ 0 \leq \{ [\text{ニトロシクロヘキサンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 15$$

を満たす、〔1〕又は〔2〕に記載の方法。

〔4〕前記気相反応によって得られる反応液に含まれるシクロヘキシリデンシクロヘキシルアミンを加水分解してシクロヘキシルアミンを回収する工程（C）をさらに含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の方法。

〔5〕前記固体触媒はゼオライトである、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、原料としてシクロヘキシルアミンを用いて製造されたシクロヘキサノンオキシムを用いた場合でも、その気相ベックマン転位反応によって、高反応率かつ高選択率でε-カプロラクタムを製造する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、ε-カプロラクタムを製造する方法であって、

シクロヘキシルアミンを酸化することによってシクロヘキサノンオキシムを製造する工程（Ａ）、及び

低級アルコールの存在下、固体触媒を用いた気相ベックマン転位反応によって、前記シクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する工程（Ｂ）

を含む。以下において、「気相反応」は、特に断らない限り「気相ベックマン転位反応」を意味する。

[0011] 前記工程（Ｂ）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキシルアミンの量は、下記式（１）：

$$(1) \ 0 \leq \{ [\text{シクロヘキシルアミンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 5.0$$

を満たす。すなわち、前記工程（Ｂ）における気相ベックマン転位反応に供する前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキシルアミンの量は、上記式（１）を満たす。

[0012] 上記式 $\{ [\text{シクロヘキシルアミンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \}$ の値は、5.0以下が好ましく、3.0以下がより好ましく、2.0以下がさらに好ましく、1.0以下が特に好ましく、0.5以下が非常に好ましい。上記上限値以下であると、本発明の製造方法において、高い反応率及び選択率を得ることができる。なお、上記式 $\{ [\text{シクロヘキシルアミンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \}$ の値は、通常0以上であり、例えば0.01以上である。本発明において、反応率とは、物質質量に基づく、シクロヘキサノンオキシムに対する反応したシクロヘキサノンオキシムの比率を意味し、選択率とは、物質質量に基づく、反応したシクロヘキサノンオキシムに対するε-カプロラクタムの比率を意味する。

[0013] なお、本発明において、シクロヘキサノンオキシムは、分子状酸素等を用いてシクロヘキシルアミンを酸化させることによって得られるため、シクロヘキサノンオキシム中には未反応のシクロヘキシルアミンが含まれ得る。

[0014] また、前記工程（Ｂ）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれ

るシクロヘキサノンの量は、下記式（２）：

$$(2) \ 0 \leq \{ [\text{シクロヘキサノンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 5.0$$

を満たすことが好ましい。すなわち、前記工程（Ｂ）における気相ベックマン転位反応に供する前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキサノンの量は、上記式（２）を満たすことが好ましい。

[0015] 上記式 $\{ [\text{シクロヘキサノンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \}$ の値は、５．０以下が好ましく、３．０以下がより好ましく、１．０以下がさらに好ましく、０．５以下が非常に好ましい。上記上限値以下であると、本発明の製造方法において、より高い反応率及び選択率を得ることができる。なお、上記式 $\{ [\text{シクロヘキサノンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \}$ の値は、通常０以上であり、例えば０．０１以上である。

[0016] シクロヘキシルアミンを酸化させてシクロヘキサノンオキシムを合成する際に副生成物として水が発生する。前記シクロヘキサノンは、この水とシクロヘキサノンオキシムとが反応して副生し得る。

[0017] また、前記工程（Ｂ）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるニトロシクロヘキサンの量は、下記式（３）：

$$(3) \ 0 \leq \{ [\text{ニトロシクロヘキサンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 15$$

を満たすことがより好ましい。すなわち、前記工程（Ｂ）における気相ベックマン転位反応に供する前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるニトロシクロヘキサンの量は、上記式（３）を満たすことが好ましい。

[0018] 上記式 $\{ [\text{ニトロシクロヘキサンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \}$ の値は、１５以下が好ましく、１０以下がより好ましく、５以下がさらに好ましく、２．５以下が非常に好ましい。上記上限値以下であると、本発明の製造方法において、より高い反応率及び選択率を得ることができる。なお、上記式 $\{ [\text{ニトロシクロヘキサンの質量} / \text{シクロヘキサノン}$

オキシムの質量] × 100} の値は、通常、0 以上であり、例えば 0.1 以上である。

[0019] なお、前記ニトロシクロヘキサンは、シクロヘキシルアミンのアミン部位が酸化されることによって副生し得る。

[0020] 本発明において、前記シクロヘキサノンオキシムはシクロヘキシルアミンを酸化して得られる。シクロヘキシルアミンを酸化する際に用いられる酸化剤は特に限定されないが、例えば有機過酸化物、過酸化水素、及び分子状酸素等が挙げられる。

[0021] 本発明の 1 つの実施態様においては、前記気相反応によって得られる反応液に含まれるシクロヘキシリデンシクロヘキシルアミンを加水分解してシクロヘキシルアミンを回収する工程 (C) がさらに含まれる。工程 (C) は、前記気相反応によって得られる反応液に含まれるシクロヘキシリデンシクロヘキシルアミンを加水分解してシクロヘキシルアミンを生成させ、該シクロヘキシルアミンを回収する工程である。この工程において回収されたシクロヘキシルアミンは、リサイクルして再度シクロヘキサノンオキシムの製造において原料として用いることができる。なお、シクロヘキシリデンシクロヘキシルアミンは、原料であるシクロヘキシルアミンの酸化によりシクロヘキサノンオキシムを合成する際に副生し得るシクロヘキサノンと、原料であるシクロヘキシルアミンとの反応によって生成し得るものである。前記加水分解は、通常、気相反応によって得られた反応液からシクロヘキシリデンシクロヘキシルアミンを含有する液を蒸留等で分離し、これを水の存在下で加水分解することにより行われる。シクロヘキシリデンシクロヘキシルと水とのモル比は通常 1 : 0.1 ~ 1 : 100 であり、好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 20 である。加水分解の反応温度は通常 0 ~ 200 °C であり、好ましくは 25 ~ 150 °C である。加水分解後の混合物からシクロヘキシルアミンを回収する方法としては蒸留、膜分離等種々の方法が挙げられるが、好ましくは蒸留であり、中でも水蒸気蒸留が好ましい。

[0022] シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキシルアミン、シクロヘ

キサノン及びニトロシクロヘキサンは、通常の方法で分離することができる。例えば、抽出、蒸留、又は晶析等により、不純物であるシクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン、及びニトロシクロヘキサンの量が上記式（１）～（３）を満たすように制御したシクロヘキサノンオキシムを得ることができる。

[0023] シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン、及びニトロシクロヘキサンは、蒸留により、シクロヘキサノンオキシム中の混入量を、それぞれ、５質量％以下、２質量％以下、及び１質量％以下に抑制することができる。さらに、前記蒸留後に晶析を行うことにより、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン、及びニトロシクロヘキサンは、ガスクロマトグラフィー分析上で検出下限以下の量にまで抑制することができる。この晶析で用いる溶媒としては、炭素数６～１２の脂肪族直鎖炭化水素、側鎖を有する脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、アルコール系、及び、水等が挙げられる。より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族直鎖炭化水素、メチルヘキサン、イソオクタン、ネオヘキサン等の側鎖を有する脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール等のアルコール、水が挙げられる。これらは単独で用いても２種以上を混合して用いてもよい。

[0024] 晶析に用いる溶媒の量は、シクロヘキサノンオキシムの量に対して、約０．１～約５質量倍とすることができ、好ましくは約０．３～約４質量倍である。

[0025] 晶析の具体的な方法としては、例えば、粗シクロヘキサノンオキシムを上記溶媒に溶解し、これを冷却してシクロヘキサノンオキシムの結晶を析出させる方法、溶媒を減圧蒸発させ、その蒸発潜熱で冷却して結晶を析出させる方法、熔融状態にある粗シクロヘキサノンオキシムあるいは上記溶媒と粗シクロヘキサノンオキシムの混合液と冷却された溶媒とを混合することによりシクロヘキサノンオキシム結晶を析出させる方法等を挙げることができる。

この晶析の操作により、粗シクロヘキサノンオキシムに含有されていた不純物の殆どが溶媒中に排出される。次いで、濾過や沈降等の手段により結晶を溶媒から分離し、得られた結晶を必要に応じて上記溶媒等で洗浄する。前記洗浄は、上記溶媒中に懸濁させて、攪拌後、濾過、沈降等の手段により結晶から溶媒を分離する方法でも良いし、結晶に溶媒を直接吹きかけながら濾過する方法でも良い。

[0026] 晶析の温度としては、約0℃以上でありシクロヘキサノンオキシムの融点未満程度でよい。

[0027] 本発明において、前記固体触媒は、気相にてシクロヘキサノンオキシムをベックマン転位反応させてε-カプロラクタムに変換することができる固体触媒であれば特に限定されない。前記固体触媒としては、例えばゼオライト、ホウ酸系触媒、シリカ・アルミナ系触媒、固体リン酸触媒、複合金属酸化物等が挙げられる。なかでも、ε-カプロラクタムを長期にわたって高収率で製造するには、ゼオライトが好ましく、ペントシル型ゼオライトがより好ましく、MFⅠゼオライトがさらに好ましい。

[0028] 前記ゼオライトとしては、その骨格が実質的にケイ素及び酸素から構成される結晶性シリカであってもよいし、骨格を構成する元素としてさらに金属元素等、ケイ素及び酸素以外の元素を含む結晶性メタロシリケート等であってもよい。結晶性メタロシリケートにおいてケイ素及び酸素以外に含まれる元素としては、例えば、Be、B、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Sb、La、Hf、及びBi等が挙げられ、これらの2種以上が含まれていてもよい。また、これら元素に対するケイ素の原子数比は、好ましくは50以上であり、より好ましくは500以上である。

[0029] 前記ゼオライトは、例えば、ケイ素化合物、4級アンモニウム化合物、水及び必要に応じて金属化合物等を原料として水熱合成を行い、得られた結晶を乾燥、焼成した後、アンモニアやアンモニウム塩で接触処理し、次いで乾燥することにより調製することができる。

[0030] 前記固体触媒の粒径は、触媒活性の観点から、0.0001～5 mmであることが好ましく、0.001～3 mmであることがより好ましい。また、前記固体触媒は、例えば、実質的に触媒成分のみからなる成形体であってもよいし、触媒成分を担体に担持したものであってもよい。

[0031] 本発明において、前記低級アルコールは、通常、炭素数が6以下のアルコールであり、好ましくは炭素数が5以下のアルコールである。前記低級アルコールは、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、またフッ素、塩素、又は臭素等のハロゲン基を置換基として有してもよい。前記低級アルコールとして、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール（*n*-プロピルアルコール）、2-プロパノール（イソプロピルアルコール）、1-ブタノール（*n*-ブチルアルコール）、2-ブタノール（*sec*-ブチルアルコール）、2-メチル-1-プロパノール（イソブチルアルコール）、1-ペンタノール（*n*-ペンチルアルコール）、1-ヘキサノール（*n*-ヘキシルアルコール）及び2, 2, 2-トリフルオロエタノールが挙げられる。なかでも、 ϵ -カプロラクタムの選択率及び触媒寿命の向上に特に優れる観点から、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール及び1-ブタノールが好ましく、工業的観点から、メタノール及びエタノールがより好ましい。

[0032] 前記低級アルコールは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いる場合、その組み合わせ及び比率は任意に選択できる。ただし、取り扱い性等を考慮すると、前記低級アルコールを単独で用いることが好ましい。

[0033] 本発明においては、反応系内に分子状酸素含有ガスを共存させてもよい。分子状酸素含有ガスとしては、空気を使用するのが経済的で好ましい。分子状酸素含有ガス中の分子状酸素の濃度は、爆発組成範囲外とすることが好ましい。

[0034] 気相反応時の反応系内における、分子状酸素の量は、原料であるシクロヘキサノンオキシム1モルに対して、0.1～10モルであることが好ましく

、0.3～5モルであることがより好ましい。

[0035] 気相反応は、通常の固定床方式、流動床方式、又は移動層方式の気相接触反応によって行なうことができる。シクロヘキサノンオキシムは、気体状態で固体触媒の層と接触することにより反応するが、低級アルコールは気体状態でシクロヘキサノンオキシムと予め混合しておいてもよいし、シクロヘキサノンオキシムとは別々に反応器に供給してもよい。固定床方式の気相接触反応を行う場合には、シクロヘキサノンオキシム及び低級アルコールが十分に混合された状態のガスを固体触媒の層と接触させることが好ましい。これに対して、流動床方式の気相接触反応を行う場合には、必ずしもシクロヘキサノンオキシム及び低級アルコールが予め混合されている必要がなく、これらを別々に反応器に供給してもよく、さらに低級アルコールを分割して供給してもよい。また、流動床方式の気相接触反応を行う場合には、低級アルコールをシクロヘキサノンオキシムよりも上流側に供給してもよい。

[0036] 分子状酸素含有ガスを用いる場合には、分子状酸素含有ガスを低級アルコール及びシクロヘキサノンオキシムと混合して、又は低級アルコールと混合して、供給することができ、また、シクロヘキサノンオキシムよりも反応系の上流側に供給してもよい。

[0037] 気相反応系に加えた低級アルコールは、反応生成物から分離回収して再利用できる。

[0038] 気相反応は、ベンゼン、シクロヘキサン、又はトルエン等の、反応に対して不活性な化合物の蒸気を希釈ガスとして共存させて行ってもよいし、窒素、又は二酸化炭素等の不活性ガスを共存させて行ってもよい。

[0039] 気相反応は、大気圧下、又は大気圧以下の減圧下において行うことが好ましい。

[0040] 気相反応時の反応温度は、250～500℃であることが好ましく、300～450℃であることがより好ましく、300～400℃であることがさらに好ましい。反応温度が上記下限値以上であると、反応速度が向上し、さらに、 ϵ -カプロラクタムの選択率がより向上する。また、反応温度が上記

上限値以下であると、シクロヘキサノンオキシムの熱分解が抑制され、 ϵ -カプロラクタムの選択率がより向上する。

[0041] 気相反応時のシクロヘキサノンオキシムの空間速度 (WHSV) は、 $0.1 \sim 40 \text{ h}^{-1}$ である (すなわち、固体触媒 1 g あたりのシクロヘキサノンオキシムの供給速度が $0.1 \sim 40 \text{ g/h}$ である) ことが好ましく、 $0.2 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ であることがさらに好ましい。

[0042] 気相反応により生成した ϵ -カプロラクタムは、反応混合物から公知の方法で分離できる。例えば、反応生成ガスを冷却して凝縮させ、次いで抽出、蒸留、又は晶析等により分離することで、精製された ϵ -カプロラクタムが得られる。

[0043] 前記固体触媒は、気相反応で付着した炭素質物質を、分子状酸素含有ガスにより $200 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で燃焼処理 (焼成) することによって除去することができ、容易に元の性能に賦活でき、繰り返し再利用できる。前記炭素質物質の除去は、分子状酸素含有ガスにアルコールを共存させて行ってもよい。

[0044] 分子状酸素含有ガスによる燃焼処理は、 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ において、一定温度条件下、多段階で昇温させる条件下のいずれで行ってもよい。

[0045] 前記分子状酸素含有ガスとしては、通常、空気が好適であるが、空気又は酸素を窒素、アルゴン又は二酸化炭素等の不活性ガスで希釈したものでもよい。分子状酸素含有ガス中の酸素濃度は、好ましくは $1 \sim 30$ 体積%、より好ましくは $5 \sim 25$ 体積%である。

実施例

[0046] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

[0047] 以下の実施例において、空間速度 WHSV (h^{-1}) は、シクロヘキサノンオキシムの供給速度 (g/h) を固体触媒の質量 (g) で除することにより算出した。

[0048] また、シクロヘキサノンオキシム及びε-カプロラクタムの分析は、ガスクロマトグラフィーにより行い、シクロヘキサノンオキシムの反応率、選択率及び収率を、それぞれ以下の式により算出した。式中、供給したシクロヘキサノンオキシムの物質量をXモル、未反応のシクロヘキサノンオキシムの物質量をYモル、生成したε-カプロラクタムの物質量をZモルとした。

$$\text{シクロヘキサノンオキシムの反応率 (\%)} = [(X - Y) / X] \times 100$$

$$\text{ε-カプロラクタムの選択率 (\%)} = [Z / (X - Y)] \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = [(\text{シクロヘキサノンオキシムの反応率}) \times (\text{ε-カプロラクタムの選択率})] / 100$$

[0049] [参考例1]

[触媒Aの調製]

容量24 Lのオートクレーブ内に、純水5300 gと、10%硝酸水8930 gと、モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製のクニピアF）800 gとを入れ、得られた混合物を攪拌しながら90℃に昇温後、30質量%濃度の硫酸チタン（IV）溶液（Ti（SO₄）₂、和光純薬工業（株）製）995 gを0.5時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で4時間攪拌を継続し、4時間経過後、室温まで冷却し、攪拌を停止した。得られた混合物を加圧濾過することにより固体を分離し、この固体に純水17 kgを加えて、加圧濾過により、洗浄濾過した。洗浄濾過後、さらに、純水14 kgを加えて、加圧濾過により、洗浄濾過した。得られた固体を110℃で一晩乾燥し、触媒A（層間にチタンイオンを含有するモンモリロナイト）を調製した。

[0050] [参考例2]

[シクロヘキシルアミン酸化反応液の調製]

熱電対、攪拌翼、ガス供給ライン及びガス排出ラインを備えたSUS316製反応器（容量：24 L）に、参考例1で得られた触媒Aを15.7 g、シクロヘキシルアミン（和光純薬工業（株）製）を8 kg、トルエン（和光純薬工業（株）製）を8 kg、及びシクロヘキサノン160 gを入れ、反応

器内の気相部を窒素で置換した後、密閉し、反応器内の気相部に窒素ガスを導入して反応器内の圧力を0.65 MPa（ゲージ圧）とした。次いで、攪拌しながら、反応器内の混合物の液相中に窒素ガスを6 L/hの流量で吹込み、反応器内を流通させ反応器内の気相部からガス排出ラインを介してガスを排出しつつ、液相を100℃に昇温した。100℃に昇温後、窒素ガスの代わりに、酸素と窒素との混合ガス（酸素濃度：6.93体積%）を6 L/hの流量で吹込み、反応器内の気相部からガス排出ラインを介してガスを排出しつつ、反応器内の圧力を0.65 MPa（ゲージ圧）に保持しながら、液相を100℃で38時間攪拌した。38時間経過後、冷却し、攪拌を停止して触媒を自然沈降させた。触媒を自然沈降させた後、上澄み液を抜き出すことにより、6690 gの反応液Aを得た。反応液Aをガスクロマトグラフィーにより分析し、得られた分析値から反応液Aに含まれるシクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノンオキシム、及びニトロシクロヘキサンの含有量を求めたところ、シクロヘキシルアミンの含有量は18.2質量%、シクロヘキサノンの含有量は1.29質量%、シクロヘキサノンオキシムの含有量は16.1質量%、及びニトロシクロヘキサンの含有量は0.28質量%であった。また、シクロヘキシルアミンの転化率は31.3%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は77.1%であった。

[0051] [参考例3]

[反応液Aの精製]

反応液Aの5 kgを、ジャケットと攪拌翼を備えた10リットルのSUS製タンクに入れて、40 Torr、90℃の条件で減圧蒸留し、2710 gの留分を留出させて、SUS製タンク内に残った留分A（2280 g）を得た。留分Aに含まれるシクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノンオキシム、及びニトロシクロヘキサンの含有量を求めたところ、シクロヘキシルアミンの含有量は21.9質量%、シクロヘキサノンの含有量は2.14質量%、シクロヘキサノンオキシムの含有量は36.8質量%、ニトロシクロヘキサンの含有量は0.45質量%であった。

留分Aの2000gを、ジャケットと攪拌翼を備えた5リットルのSUS製タンクに入れて、10 Torr、130℃の条件で減圧蒸留し、留分Bとして、949gを得た。留分Bに含まれるシクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノンオキシム、及びニトロシクロヘキサンの含有量を求めたところ、シクロヘキシルアミンの含有量は22.4質量%、シクロヘキサノンの含有量は0.30質量%、シクロヘキサノンオキシムの含有量は56.7質量%、ニトロシクロヘキサンの含有量は0.55質量%であった。

留分Bの900gを、ジャケット、攪拌翼、還流タイマーを備えた2Lセパラブルフラスコに仕込み、フラスコ上部に直径6mmのディクソンパッキンを充填した充填塔（内径30mm、高さ500mm）をセットして、50 Torr、145℃、還流比5（還流タイマー開／閉＝3秒／15秒）の条件で減圧蒸留し、250gを留出させて、セパラブルフラスコ内に残った留分Cとして、627gを得た。留分Cに含まれるシクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノンオキシム、及びニトロシクロヘキサンの含有量を求めたところ、シクロヘキシルアミンの含有量は4.16質量%、シクロヘキサノンの含有量は0.94質量%、シクロヘキサノンオキシムの含有量は84.6質量%、ニトロシクロヘキサンの含有量は0.26質量%であった。

2リットルの反応器に、留分C600gとn-ヘプタン溶媒290gを加えた。70℃まで昇温させてシクロヘキサノンオキシムを溶解させた後、得られた溶液を攪拌しながら4℃まで冷却した。析出したシクロヘキサノンオキシム結晶を濾過して回収した。このようにして得られたシクロヘキサノンオキシム結晶に、n-ヘプタン溶媒290gを加えて、0.1℃になるまで冷却攪拌し、濾過した。さらに、この結晶にn-ヘプタン溶媒290gを加えて、0.6℃になるまで冷却攪拌後、濾過した。次いで、質量比が1／1.44のメタノール／水混合溶媒370gを加えて、0.1℃になるまで冷却攪拌後、濾過した。得られた結晶に質量比が1／1.44のメタノール／

水混合溶媒 190 g を加えて、2. 6℃になるまで冷却攪拌し、濾過した。さらに、質量比が 1 / 1. 44 のメタノール／水混合溶媒 190 g を加えて、3. 7℃になるまで冷却攪拌し、濾過した後、水 490 g を加えて、3. 5℃になるまで冷却攪拌し、濾過して、シクロヘキサノンオキシム結晶 376 g (収率 74. 1%) を得た。このようにして得られたシクロヘキサノンオキシム結晶を分析したところ、シクロヘキサノンオキシム純度は 99. 9%、不純物含量は、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン及びニトロシクロヘキサンがいずれも検出限界以下、含水率が 0. 39% であった。

[0052] [実施例 1]

参考例 3 で得られたシクロヘキサノンオキシム結晶を用いて、メタノール／シクロヘキサノンオキシム (シクロヘキサノンオキシム中の含水率 = 4. 5 wt %) = 1. 8 / 1 (質量比) の混合物 A を調製した。固体触媒として、結晶性シリカからなる MF I ゼオライト (Si / Al 原子数比 = 147000) を主成分とする粒径 0. 3 mm 以下の粒子 0. 375 g を、内径 1 cm の石英ガラス製反応管中に充填して固体触媒の層を形成し、4. 2 L / h での窒素ガス流通下、340℃にて 1 時間予熱処理した。次に、4. 2 L / h での窒素ガス流通下、メタノール／シクロヘキサノンオキシム (シクロヘキサノンオキシム中の含水率 : 4. 5 質量%) = 1. 8 / 1 (質量比) の混合物を、8. 4 g / h (シクロヘキサノンオキシムの WHSV : 8 h⁻¹) の供給速度で前記反応管に供給し、固体触媒の層の温度を 380℃に保持しながら、20 時間反応を行った。反応 20 時間において供したシクロヘキサノンオキシム、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノン及びニトロシクロヘキサンの質量は、以下の関係を満たした。

(a) { [シクロヘキシルアミンの質量 / シクロヘキサノンオキシムの質量] × 100 } = 0

(b) { [シクロヘキサノンの質量 / シクロヘキサノンオキシムの質量] × 100 } = 0

(c) { [ニトロシクロヘキサンの質量 / シクロヘキサノンオキシムの質

量] × 100} = 0

[0053] 反応を開始して20時間後、反応を終了し、シクロヘキサノンオキシムの反応率及びε-カプロラクタムの選択率を算出した。結果を表1に示す。

[0054] [実施例2]

表1に示すように、式(a)の値を0に代えて0.1としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0055] [実施例3]

表1に示すように、式(a)の値を0に代えて0.5としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0056] [実施例4]

表1に示すように、式(a)の値を0に代えて1.0としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0057] [実施例5]

表1に示すように、式(a)の値を0に代えて2.0としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0058] [実施例6]

表1に示すように、式(a)の値を0に代えて5.0としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0059] [実施例7]

表1に示すように、式(b)の値を0に代えて1.0としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0060] [実施例8]

表1に示すように、式(b)の値を0に代えて5.0としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0061] [実施例9]

表1に示すように、式(b)の値を0に代えて10.0としたこと以外は、実施例1と同様にε-カプロラクタムを製造した。

[0062] [実施例10]

表 1 に示すように、式 (c) の値を 0 に代えて 2. 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に ε -カプロラクタムを製造した。

[0063] [実施例 1 1]

表 1 に示すように、式 (c) の値を 0 に代えて 1 0. 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に ε -カプロラクタムを製造した。

[0064] [実施例 1 2]

表 1 に示すように、式 (c) の値を 0 に代えて 2 0. 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に ε -カプロラクタムを製造した。

[0065] [実施例 1 3]

表 1 に示すように、式 (a) の値を 0 に代えて 5. 0 とし、式 (b) の値を 0 に代えて 5. 0 とし、式 (c) の値を 0 に代えて 1 5. 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に ε -カプロラクタムを製造した。

[0066] [比較例 1]

表 1 に示すように、式 (a) の値を 0 に代えて 1 0. 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に ε -カプロラクタムを製造した。

[0067] [比較例 2]

表 1 に示すように、式 (a) の値を 0 に代えて 1 0. 0 とし、式 (b) の値を 0 に代えて 1 0. 0 とし、式 (c) の値を 0 に代えて 2 0. 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に ε -カプロラクタムを製造した。

[0068]

[表1]

	(a) [シロヘキシルミンの質量/シロヘキシルオキシムの質量] × 100	(b) [シロヘキシルンの質量/シロヘキシルオキシムの質量] × 100	(c) [ニトロシロヘキシルンの質量/シロヘキシルオキシムの質量] × 100	反応率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
実施例 1	0	0	0	99.85	96.50	96.4
実施例 2	0.1	0	0	99.87	96.41	96.3
実施例 3	0.5	0	0	99.90	95.51	95.4
実施例 4	1.0	0	0	99.75	95.29	95.1
実施例 5	2.0	0	0	99.59	95.47	95.1
実施例 6	5.0	0	0	99.31	95.69	95.0
実施例 7	0	1.0	0	99.81	95.73	95.5
実施例 8	0	5.0	0	99.32	95.70	95.0
実施例 9	0	10.0	0	98.47	95.93	94.5
実施例 10	0	0	2.0	99.81	96.46	96.3
実施例 11	0	0	10.0	99.59	96.00	95.6
実施例 12	0	0	20.0	98.92	95.76	94.7
実施例 13	5.0	5.0	15.0	99.21	95.95	95.2
比較例 1	10.0	0	0	99.44	93.97	93.4
比較例 2	10.0	10.0	20.0	97.33	93.44	90.9

[0069] 実施例 1 ～ 13 においてはいずれも、優れた選択率及び反応率において ϵ -カプロラクタムを製造することができた。

一方、式 (a) の値が 10.0 と高い比較例 1 においては、反応率は良好であるものの、選択率が低く、収率が低かった。また、シクロヘキサノンの前記質量百分率 (b) の値が上昇することにより、また、式 (a) ～ (c) の値が全て 10.0 又は 20.0 と高い比較例 2 においては、反応率及び選択率共に低下し、収率も低かった。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明によれば、シクロヘキシルアミンを分子状酸素等で酸化して安価に合成できるシクロヘキサノンオキシムを用いても、転位反応における反応率及び選択率を極めて高水準に維持できるので、 ϵ -カプロラクタムの更なる低コスト化が可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] ε -カプロラクタムを製造する方法であって、該方法は、シクロヘキシルアミンを酸化することによってシクロヘキサノンオキシムを製造する工程（A）、及び低級アルコールの存在下、固体触媒を用いた気相ベックマン転位反応によって、前記シクロヘキサノンオキシムから ε -カプロラクタムを製造する工程（B）を含み、前記工程（B）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキシルアミンの量は、下記式（1）：
- $$(1) \ 0 \leq \{ [\text{シクロヘキシルアミンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 5.0$$
- を満たす、方法。
- [請求項2] 前記工程（B）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるシクロヘキサノンの量は、下記式（2）：
- $$(2) \ 0 \leq \{ [\text{シクロヘキサノンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 5.0$$
- を満たす、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記工程（B）において前記シクロヘキサノンオキシム中に含まれるニトロシクロヘキサンの量は、下記式（3）：
- $$(3) \ 0 \leq \{ [\text{ニトロシクロヘキサンの質量} / \text{シクロヘキサノンオキシムの質量}] \times 100 \} \leq 15$$
- を満たす、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 前記気相ベックマン転位反応によって得られる反応液に含まれるシクロヘキシリデンシクロヘキシルアミンを加水分解してシクロヘキシルアミンを回収する工程（C）をさらに含む、請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 前記固体触媒はゼオライトである、請求項1～4のいずれかに記載

の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D201/04(2006.01)i, C07D201/16(2006.01)i, C07D223/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D201/04, C07D201/16, C07D223/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/103850 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0063], [0066]; paragraph [0069], example 1 & US 2015/0353478 A1 claims; paragraphs [0069], [0072]; paragraph [0075], example 1 & EP 2940004 A1 & CN 104870420 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058354

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2616088 B1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 June 1997 (04.06.1997), claims; page 4, left column, line 36 to right column, line 3, referential example 6; page 5, left column, line 47 to right column, line 23, example 6 & US 4968793 A claims; column 6, lines 5 to 26, referential example 6; column 8, lines 2 to 29, example 6 & EP 380364 A2 & KR 10-1994-0005011 B1	1-5
Y A	JP 2005-15382 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraph [0025] (Family: none)	4 1-3, 5
Y A	JP 2003-212832 A (Asahi Kasei Corp.), 30 July 2003 (30.07.2003), paragraph [0016] (Family: none)	4 1-3, 5
Y A	JP 56-57743 A (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), 20 May 1981 (20.05.1981), claims; page 2, upper left column, lines 6 to 11 (Family: none)	4 1-3, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07D201/04(2006.01)i, C07D201/16(2006.01)i, C07D223/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07D201/04, C07D201/16, C07D223/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/103850 A1（住友化学株式会社）2014.07.03, 請求の範囲、段落【0063】、【0066】、【0069】の実施例 1 & US 2015/0353478 A1、請求の範囲、段落【0069】、【0072】、 【0075】の実施例1 & EP 2940004 A1 & CN 104870420 A	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松本 淳

4 H

5577

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2616088 B1 (住友化学工業株式会社) 1997. 06. 04, 特許請求の範囲、第4頁左欄第36行～右欄第3行の参考例6、第 5頁左欄第47行～右欄第23行の実施例6 & US 4968793 A、請求の範囲、第6欄第5～26行の参考例6、第 8欄第2～29行の実施例6 & EP 380364 A2 & KR 10-1994-0005011 B1	1-5
Y A	JP 2005-15382 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005. 01. 20, 段落【0025】 (ファミリーなし)	4 1-3, 5
Y A	JP 2003-212832 A (旭化成株式会社) 2003. 07. 30, 段落【0016】 (ファミリーなし)	4 1-3, 5
Y A	JP 56-57743 A (本州化学工業株式会社) 1981. 05. 20, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第6～11行参照 (ファミリーなし)	4 1-3, 5