

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5047499号  
(P5047499)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int.Cl. F 1  
**C 1 1 C 3/10 (2006.01)** C 1 1 C 3/10  
**C 1 1 C 3/12 (2006.01)** C 1 1 C 3/12  
**C O 7 C 67/03 (2006.01)** C O 7 C 67/03  
**C O 7 C 69/24 (2006.01)** C O 7 C 69/24  
**C O 7 C 29/151 (2006.01)** C O 7 C 29/151

請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-378698 (P2005-378698)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日	平成17年12月28日(2005.12.28)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(65) 公開番号	特開2007-177131 (P2007-177131A)	(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
(43) 公開日	平成19年7月12日(2007.7.12)	(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
審査請求日	平成20年2月13日(2008.2.13)	(72) 発明者	野村 航 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪酸アルキルエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

油脂と炭素数 1 ~ 5 の低級アルコールから多段反応プロセスで脂肪酸アルキルエステルを製造する方法であって、

反応器として、固体触媒を充填した固定床反応器を用い、

油脂を最上流段の反応器に供給して油脂を含む反応物を順次下流側の段に送り、低級アルコールを最下流段の反応器に供給すると共に、下流段の反応器の出口より回収した低級アルコールを上流側の段に供給して反応を繰り返し、且つ

上段側の反応器で用いられる低級アルコール中の水分濃度が、下段側の反応器で用いられる低級アルコール中の水分濃度よりも高い、

脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 2】

上流段の反応器と下流段の反応器の間に、上流段の反応器から得られる油脂を含む反応物より低級アルコールを分離し、次いで得られた液成分をさらに油水分離してグリセリンを除去する工程を有する請求項 1 記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 3】

固体触媒が、固体酸触媒である請求項 1 又は 2 記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 4】

固体酸触媒が、オルトリン酸アルミニウムを含有する不均一系触媒の成形体である請求

項3記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項5】

最下流段の反応器に供給する炭素数1～5の低級アルコールが液状である請求項1～4の何れか1項記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項6】

反応温度が50～220、反応圧力が0.1～10MPaである請求項1～5の何れか1項記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項7】

請求項1～6いずれかに記載の製造方法で得られた脂肪酸アルキルエステルと水素とより、脂肪アルコールを製造する方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油脂と低級アルコールから脂肪酸アルキルエステルを製造する方法において、脂肪酸アルキルエステルの品質を確保しながら、効果的に低級アルコールを回収する製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

油脂は、トリグリセリドと呼ばれるエステルが主原料であり、アルコールとのエステル交換により油脂から脂肪酸アルキルエステルが製造される。特に、植物油から製造される脂肪酸アルキルエステルは、バイオディーゼル燃料油として炭酸ガスを増やさない地球温暖化対策の観点から有力視されている。バイオディーゼル燃料油としての脂肪酸アルキルエステルには高品質な基準が設定されており、ヨーロッパでは脂肪酸アルキルエステル中の酸価は、0.5mg KOH/g以下と設定されている。つまり、脂肪酸アルキルエステルの製造には、高品質なものが要求されている。また、脂肪酸アルキルエステルからの脂肪アルコール製造においても、酸価の低い脂肪酸アルキルエステルが望まれている。

20

【0003】

油脂とアルコールから脂肪酸アルキルエステルを製造する方法として、種々の方法が知られている。この反応においては、例えば、特許文献1では、原料油中の水分を反応前に吸水性フィルターで除去した後、アルカリ触媒を用いて反応させる事が記載されている。また、酸触媒としては、特許文献2で硫酸や塩酸などを用いている。しかし、いずれも均一触媒であるため、エステル交換反応後に、触媒を中和/除去する工程が必要となってくる。

30

【0004】

一方、特許文献3では、多段プロセスにおいてグリセリンを分離してから粗エステルを次段に供給し、反応を行うことが記載されているが、未反応アルコールの回収については記載されていない。また、特許文献4では、反応混合物中から先にアルコールを蒸発させ、その後相分離によりグリセリンを除去しながら、未反応物を還流させている。しかし、多段反応ではなく粉末触媒を用いた循環プロセスであるため、脂肪酸アルキルエステルの品質に課題があると推察される。

40

【特許文献1】特開2004-27170号公報

【特許文献2】特開2003-246997号公報

【特許文献3】特開昭56-65097号公報

【特許文献4】特開昭61-254255号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、油脂と低級アルコールから多段反応プロセスにより高収率で酸価の低い脂肪酸アルキルエステルを得る方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、油脂と炭素数 1 ~ 5 の低級アルコールから多段反応プロセスで脂肪酸アルキルエステルを製造する方法であって、油脂を上流段の反応器に供給して下流側の段に送り、低級アルコールを下流段の反応器に供給すると共に、該反応器の出口より回収した低級アルコールを上流側の段に供給して反応を繰り返す、脂肪酸アルキルエステルの製造方法、並びにの製造法で得られた脂肪酸アルキルエステルと水素とより、脂肪アルコールを製造する方法を提供する。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明によれば、残存グリセリドを極めて低濃度まで減少させることができ、酸価の低い脂肪酸アルキルエステルを経済的に有利に高収率で製造することができる。これに対し、低級アルコールを油脂と同じく上流段から順次供給した場合、低級アルコール中の水分濃度が高くなるため、反応の追い詰めが不利になり、さらに脂肪酸アルキルエステルの酸価も増加する。

10

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明で用いられる油脂としては、天然の植物性油脂及び動物性油脂が挙げられる。植物性油脂としては、椰子油、パーム油、パーム核油等が挙げられ、動物性油脂としては、牛脂、豚脂、魚油等が挙げられる。

## 【 0 0 0 9 】

本発明で用いられる炭素数 1 ~ 5 の低級アルコールとしては具体的には、メタノール、エタノール、プロパノールなどが挙げられる。特に、低コストと回収の容易さからメタノールが好ましい。

20

## 【 0 0 1 0 】

本発明においては、反応器として、固体触媒を充填した固定床反応器を用いることが好ましい。固体触媒としては、固体酸触媒が好ましく、下記で定義される強酸点を 0 . 2 mmol / g -cat 以下、かつ下記で定義される弱酸点を 0 . 3 mmol / g -cat 以上有する弱酸性固体酸触媒がより好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

弱酸点：T P D (Temperature Programmed Desorption : アンモニア吸着脱離法) において、1 0 0 ~ 2 5 0 の範囲で  $\text{NH}_3$  の脱離を起こす点

30

強酸点：T P D において、2 5 0 より高い温度で  $\text{NH}_3$  の脱離を起こす点

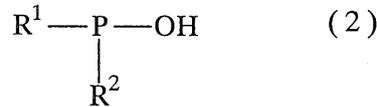
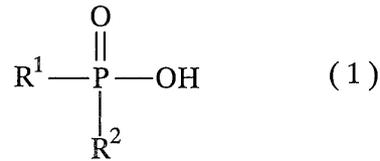
これらの弱酸性固体酸触媒の中で好ましい一群として、下記構造 ( A )、構造 ( B ) 及び金属原子 ( C ) を有する固体触媒の成形体が挙げられる。

構造 ( A ) : 無機リン酸が有する O H 基の少なくとも一つから水素原子が除かれた構造

構造 ( B ) : 一般式 ( 1 ) 又は ( 2 ) で表される有機リン酸が有する O H 基の少なくとも一つから水素原子が除かれた構造

## 【 0 0 1 2 】

## 【化 1】



10

## 【0013】

(式中、 $-\text{R}^1$ 及び $-\text{R}^2$ は、それぞれ $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{H}$ から選ばれる基を示し、 $-\text{R}^1$ 及び $-\text{R}^2$ の少なくとも一方は、 $-\text{R}$ 又は $-\text{OR}$ である。但し、 $\text{R}$ は炭素数1~2の有機基である。)

金属原子(C)：アルミニウム、ガリウム、鉄から選ばれる一種以上の金属原子

上記構造(A)において、無機リン酸として、オルトリン酸、メタリン酸やピロリン酸等の縮合リン酸等が挙げられ、性能の点から、オルトリン酸が好ましい。また構造(B)において、一般式(1)又は(2)で表される有機リン酸として、ホスホン酸、ホスホン酸モノエステル、ホスフィン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステルなどが挙げられ、これらの混合物でもよく、好ましくはホスホン酸である。

20

## 【0014】

有機リン酸中の有機基Rとしては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル等のアルキル基、フェニル、3-メチルフェニル等のアリール基が好ましく、またそれらの基に、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルボン酸基、クロロ基等のハロゲン基、ホスホン酸基、スルホン酸基等が結合した基も用いられる。

30

## 【0015】

金属原子(C)としては、性能及び/又はコストの点から、アルミニウムが好ましい。尚、選択性その他性能を改良する目的で、アルミニウム、ガリウム、鉄以外の金属原子を少量有してもよい。また触媒中に含まれる金属原子(C)の全てが、必ずしも、構造(A)或いは構造(B)と結合している必要はなく、金属原子(C)の一部が金属酸化物或いは金属水酸化物等の形で存在しても構わない。

## 【0016】

本発明の弱酸性固体酸触媒の好ましい他の一群として、オルトリン酸アルミニウムを含有する不均一系触媒の成形体が挙げられ、特に細孔直径が6~100nmである細孔容量が0.46ml/g以上であって、かつ0.40mmol/g以上の酸量を有するものが好ましい。

40

## 【0017】

本発明の弱酸性固体酸触媒の調製法として、沈殿法や金属酸化物或いは水酸化物へ無機リン酸及び有機リン酸を含浸する方法、無機リン酸アルミニウムゲル中の無機リン酸基を有機リン酸基へ置換する方法等が用いられ、沈殿法が好ましい。

## 【0018】

また、本発明の固体触媒を調製する際に、高表面積の担体を共存させ、担持触媒を得る事も可能である。担体として、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、ケイソウ土、活性炭等を用いる事ができる。担体を過剰に用いると、活性成分の含有

50

量が低下し、活性を低下させるため、触媒中の担体の占める割合は、90重量%以下が好ましい。

【0019】

本発明の反応形式は、攪拌機を有する槽型反応器及び触媒を充填した固定床反応器のいずれでも良いが、触媒分離を必要としない点から固定床反応器が好ましい。固定床反応器にて連続的に反応を行う場合の油脂基準の液空間速度(LHSV)は、反応器の単位体積あたりの生産性を高め、経済的に反応を行う観点から、0.02/hr以上が好ましく、0.1/hr以上がより好ましい。また、十分な反応率を得る観点から、2.0/hr以下が好ましく、1.0/hr以下がより好ましい。

【0020】

固定床反応の反応方式としては、メタノール等の低級アルコールを液状のまま接触させる、液(アルコール)-液(油脂)-固(触媒)でも、低級アルコールをガス化させて、気(アルコール)-液(油脂)-固(触媒)からなる3相の反応としても構わない。反応液の接触のさせ方は、液-液-固系での反応では両者の混合溶液を上向き、又は下向きに流して接触させる。また、気-液-固系での反応では、気-液並流方式、又は、気-液逆流方式のいずれの方式で接触させてもよい。

【0021】

本発明においては、反応器、好ましくは固体触媒を充填した固定床反応器を多段に設け、油脂を上流段、好ましくは最上流段の反応器に供給して下流側の段に、好ましくは順次送り、低級アルコールを下流段、好ましくは最下流段の反応器に供給すると共に、該反応器の出口より回収した低級アルコールを上流側の段に、好ましくは順次戻して供給して反応を繰り返す。ここで上流側とは多段に設けられた反応器のうち、原料である油脂が最初に供給される反応器により近い側をいい、最上流段とは、最も上流側の段をいう。

【0022】

本発明の方法では、各反応器における液の流れ方向は、下向き流れ(ダウンフロー)、又は上向き流れ(アップフロー)のいずれでも良いが、ダウンフローが好ましい。すなわち、ダウンフローの場合には、図1に示すように、固体触媒を充填した複数の固定床反応器を直列に多段に設け、油脂は上段、好ましくは最上段の反応器に供給して下の段に、好ましくは順次送り、低級アルコールは下段、好ましくは最下段の反応器に供給し上段からの液(油脂)と接触させた後、分離後の低級アルコールをその上の段の反応器に供給して同様に接触させる。従って、この態様では供給する低級アルコール量を低減でき経済的に有利となるのと同時に、残存油脂量を十分低くすることができる。さらに、上流段から低級アルコールを導入すると、メタノール中の水分が多くなり、反応速度が低下し、さらにエステル中の酸価が増加するが、本発明の方法においては、低級アルコールは下流段から供給するためこのような欠点がない。

【0023】

また、上流段の反応器と下流段の反応器の間に、上流段の反応器から得られる油脂を含む反応物より低級アルコールを分離し、次いで得られた液成分をさらに油水分離してグリセリンを除去する工程を有することが好ましい。

【0024】

油脂に対する低級アルコールのモル比(油脂を全てトリグリセリド換算)は、良好な反応速度を得る観点から化学量論的必要量の1.5倍以上が好ましく、2倍以上がより好ましい。また低級アルコールの回収量を抑えて経済的に反応を行う観点から50倍以下が好ましく、30倍以下がより好ましく、15倍以下が更に好ましい。更に、必要に応じて希釈剤を用いて油脂を希釈しても良い。希釈剤は、キシレン、トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、エーテル、脂肪酸アルキルエステル等が挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0025】

反応温度は、十分な触媒活性を得て反応速度を高め、所望の反応率を得るための反応器の必要容積を抑えて経済的に反応を行う観点から、50以上が好ましく、60以上が

10

20

30

40

50

より好ましく、80 以上が更に好ましい。また、副生成物であるメトキシプロパンジオール等のグリセリンと低級アルコールとのエーテル体の生成を抑制し、グリセリンの精製工程が複雑になるのを防ぐ観点から、220 以下が好ましく、200 以下がより好ましい。

#### 【0026】

反応時間は、反応条件（反応形式、触媒量、温度など）によって異なるが、槽型反応器を用いた反応では、通常2～10時間で良い。また、固定床反応器を用いた連続反応では、油脂の液空間速度（LHSV）を前記のように0.02～2.0/hrに設定するのがよい。

#### 【0027】

また反応圧力は、0.1～10MPaが好ましく、0.5～8MPaがより好ましい。液-液-固系の反応を行う場合、アルコールの蒸気圧から反応温度及び圧力を設定する。

#### 【0028】

以上のようにして得られる反応物には、目的とする脂肪酸アルキルエステル以外に、グリセリン、低級アルコール等が含有されている。固定床反応器の出口反応物を常法のトッピング操作により低級アルコールを、また静置分離によりグリセリンを分離でき、目的とする脂肪酸アルキルエステルを単離する事ができる。

#### 【0029】

##### [ 脂肪アルコールの製造法 ]

本発明の脂肪アルコールの製造法は、上記のような本発明の製造法により得られた脂肪酸アルキルエステルを用い、水素化反応させて、脂肪アルコールを得る方法である。尚、脂肪アルコールとは、油脂から誘導されるアルコールを意味する。

#### 【0030】

本方法において、水素化触媒としては、一般に知られている銅系触媒、あるいはパラジウムや白金等の貴金属系触媒などを使用することができる。銅系触媒としては、銅-クロム、銅-亜鉛、銅-鉄-アルミニウム、銅-シリカ等の触媒を挙げることができる。

#### 【0031】

水素化反応は、水素化触媒の存在下、液相懸濁床方式あるいは固定床方式等、一般に使用される何れの反応方式によっても行うことができる。

#### 【0032】

液相懸濁床方式で水素化反応を行う場合、水素化触媒の量は、反応温度あるいは反応圧力に応じて、実用的な反応収率が得られる範囲内において任意に選択できるが、脂肪酸アルキルエステルに対し、0.1～20重量%が好ましい。反応温度は、好ましくは160～350、更に好ましくは200～280である。反応圧力は、好ましくは0.1～35MPa、更に好ましくは3～30MPaである。

#### 【0033】

固定床方式で連続的に水素化反応を行う場合、水素化触媒は、円柱状、ペレット状あるいは球状等に成形されたものを使用することが好ましい。反応温度は、好ましくは130～300、更に好ましくは150～270であり、反応圧力は、好ましくは0.1～30MPaである。LHSVは、生産性及び反応性を考慮し、反応条件に応じて任意に決定することができる。

#### 【実施例】

#### 【0034】

##### 触媒製造例1

エチルホスホン酸9.9gと、85%オルトリン酸27.7g、硝酸アルミニウム（9水和物）12.5gを水1000gに溶解させた。室温にて、この混合溶液にアンモニア水溶液を滴下し、pHを5まで上昇させた。途中、ゲル状の白色沈殿が生成した。沈殿をろ過し、水洗後、110で15時間乾燥し、60メッシュ以下に粉碎した。粉碎した触媒に対して、アルミナゾルを10%添加し、1.5mmの押出成形を行った。これを250で3時間焼成して、固体酸触媒の成形触媒（以下、触媒1という）を得た。得られた触媒の弱酸点は1mmol/g、強酸点は検出限界以下であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 5 】

## 参考例 1

温度測定用に内径 6 mmの管を軸方向に有する、内径35.5mm、長さ800mmHの反応管 2 本に触媒 1 をそれぞれ450ccずつ充填した。油脂としては酸価0.1の精製パーム核油を用い、これと市販メタノール（水分含有量0.15重量%、以下の市販メタノールは同じメタノールを使用した）を反応器上部より供給し反応を行った。油脂はLHSVが0.4になるように供給した。またメタノールの供給量は油脂供給量に対して10モル倍量を供給した。反応圧力は3.0MPa-G、反応温度は170で行った。得られた反応物を分析した結果、油相中の脂肪酸メチルエステルの生成率は87.0%であり、また油相中の酸価は0.74[mg KOH / g]であった。

10

## 【 0 0 3 6 】

## 参考例 2

内径237.2mm、長さ1020mmHの反応管に触媒 1 を45000cc充填した。油脂としては酸価0.1の精製パーム核油を用い、これと市販メタノールを反応器上部より供給し反応を行った。油脂はLHSVが0.4になるように供給した。またメタノールの供給量は油脂供給量に対して10モル倍量を供給した。反応圧力は3.0MPa-G、反応温度は180で行った。得られた反応物から、蒸発により未反応メタノールを回収した後、静置分離することにより油相とグリセリン相を分離し、それぞれを回収した。得られた反応物を分析した結果、油相中の脂肪酸メチルエステルの生成率は83.2%であった。

## 【 0 0 3 7 】

## 実施例 1

操作 1：温度測定用に内径6mmの管を軸方向に有する、内径35.5mm、長さ800mmHの反応管 2 本に触媒 1 をそれぞれ350ccずつ充填した。参考例 2 で静置分離して得られた、85.6%の脂肪酸メチルエステルを含む油を用い、これと市販メタノールを反応器上部より供給して、反応を行った。油脂はLHSVが0.8になるように供給した。またメタノールの供給量は油脂供給量に対して10モル倍量を供給した。反応圧力は3.0MPa-G、反応温度は170で行った。得られた反応物を分析した結果、油相中の脂肪酸メチルエステルの生成率は98.2%であり、また油相中の酸価は0.23[mg KOH / g]であった。また、得られた反応物から、蒸発により未反応メタノールを回収した。

20

## 【 0 0 3 8 】

操作 2：温度測定用に内径 6 mmの管を軸方向に有する、内径35.5mm、長さ800mmHの反応管 2 本に触媒 1 をそれぞれ450ccずつ充填した。油脂としては酸価0.1の精製パーム核油を用い、これと操作 1 で回収した未反応メタノール（水分含有量1.1重量%）を反応器上部より供給して反応を行った。油脂はLHSVが0.4になるように供給した。またメタノールの供給量は油脂供給量に対して10モル倍量を供給した。反応圧力は3.0MPa-G、反応温度は170で行った。得られた反応物を分析した結果、油相中の脂肪酸メチルエステルの生成率は86.9%であり、また油相中の酸価は0.86[mg KOH / g]であった。

30

## 【 0 0 3 9 】

## 比較例 1

温度測定用に内径 6 mmの管を軸方向に有する、内径35.5mm、長さ800mmHの反応管 2 本に触媒 1 をそれぞれ350ccずつ充填した。参考例 2 で静置分離して得られた、85.6%の脂肪酸メチルエステルを含む油を用い、これと参考例 2 で回収した未反応メタノール（水分含有量1.1重量%）を反応器上部より供給して、反応を行った。油脂はLHSVが0.8になるように供給した。またメタノールの供給量は油脂供給量に対して10モル倍量を供給した。反応圧力は3.0MPa-G、反応温度は170で行った。得られた反応物を分析した結果、油相中の脂肪酸メチルエステルの生成率は97.3%であり、また油相中の酸価は1.1[mg KOH / g]であった。

40

## 【 0 0 4 0 】

## 実施例 2

実施例 1 の操作 2 で得られた油相を更に同じ反応器を用いて反応を進め、脂肪酸メチル

50

エステルを 99.4 重量% 含む油相を得た。得られた油相に水 2 重量% を添加して 30 分攪拌した後、1 時間静置させて油相と水相に分離し、更に精留することにより脂肪酸メチルエステルを得た。次に、得られた脂肪酸メチルエステルを、259 mL のチタニア担持銅 - 亜鉛触媒（組成：Cu = 35%、Zn = 1.8%、TiO<sub>2</sub>担体 50%、形状 3.2 mm × 3.2 mm 円柱状）をカラムに充填した固定床反応装置を用いて水素化反応を行い、脂肪アルコールを得た。水素化反応条件は圧力 19.6 MPa、温度 220 とした。また、脂肪酸メチルエステルのフィード量は 187 mL/h、水素流量を 414 NL/h とした。

【0041】

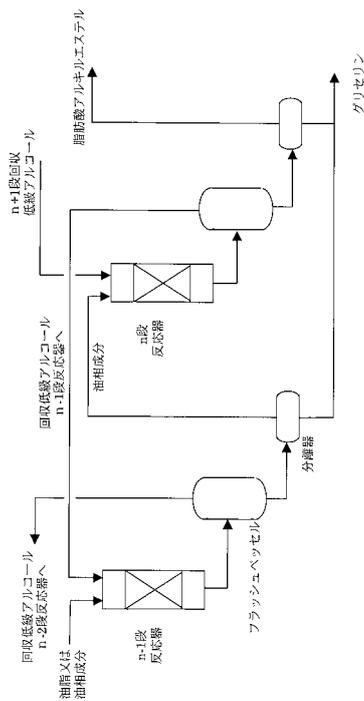
上記参考例、実施例及び比較例の結果から、本発明の方法によると、脂肪酸アルキルエステルの品質を確保しながら、効果的に低級アルコールを回収できることがわかる。即ち、本発明の実施例では、回収アルコールを用いない参考例 1 と同程度の酸価の低い脂肪酸アルキルエステルを経済的に有利に高収率で製造することができる。これに対して、油脂と低級アルコールを共に上流段の反応器に供給して下流側の段に送る比較例の方法では、本発明のような酸価の低い脂肪酸アルキルエステルを得ることができない。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】本発明の好適な製造方法を示す概略図である。

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 31/125 (2006.01)		C 0 7 C 31/125
C 1 0 L 1/02 (2006.01)		C 1 0 L 1/02
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 巽 信博  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 片山 孝信  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0204612(US,A1)  
米国特許出願公開第2004/0034244(US,A1)  
特開2002-155027(JP,A)  
特開2001-079413(JP,A)  
特表平06-313188(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 1 1 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 0  
C 1 1 C 1 / 0 0 - 5 / 0 2  
C 0 7 C 2 9 / 1 5 1  
C 0 7 C 3 1 / 1 2 5  
C 0 7 C 6 7 / 0 3  
C 0 7 C 6 9 / 2 4  
C 1 0 L 1 / 0 2  
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I )