

2004年

2. グリーン・サステイナブルケミストリー賞（GSC 賞）

第3回 GSC 賞は下記の3件に与えられた。

- 1) 経済産業大臣賞
気相ベックマン転位プロセスの開発と工業化
住友化学工業株式会社
- 2) 文部科学大臣賞
環境調和型新規酸素酸化法の創成とその工業化
関西大学工学部応用化学科 石井 康敬
ダイセル化学 八浪 哲二、中野 達也
- 3) 環境大臣賞
環境安全性に優れた自己消火性エポキシ樹脂組成物の開発と電子部品への適用
日本電気 木内 幸浩、位地 正年
住友ベークライト 鈴木 博之、大須賀 浩規

内容は以下の通りである。（GSCN のホームページによる）

1) 経済産業大臣賞

住友化学工業株式会社： 気相ベックマン転位プロセスの開発と工業化

カプロラクタムは一部ナイロン6の開重合により回収されるケースを除いて、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応により製造されている。しかしこの工程では発煙硫酸が副原料として使用されるために硫酸アンモニウム（硫安）の副生が避けられない。その量は、製品1ト当たり約1.6トにもものぼる。製造コストおよび環境負荷低減の観点から、この副生硫安を減らし、カプロラクタムだけを製造することを目的として、発煙硫酸を使用しない気相ベックマン転位プロセスの開発研究が、過去60年以上の長きにわたり世界的に行なわれてきた。

気相ベックマン転位プロセスは、硫安副生の原因となる発煙硫酸に替え固体触媒を使用して、気相反応条件下でカプロラクタムだけを製造するプロセスである。従来、ベックマン転位反応は典型的な酸触媒反応であるため、触媒には酸性が必要と考えられていた。

本技術はこの常識とは逆に、殆ど固体酸性を持たないシリカを主成分としたMFI型ゼオライトが高性能であることの発見をベースに、工業触媒の製造技術、選択率、触媒ライフを飛躍的に改善する技術、流動層による反応技術、製品の精製技術など一連の開発を進めて、世界で初めて硫安を全く副生しない、高収率、省資源、省エネルギーなプロセスを確立したものである。

これまで原料であるシクロヘキサノンオキシムの製造工程においても、硫安の副生が問題であったが、住友化学ではイタリアのエニケムが開発した硫安を全く副生しないアンモキシメーションと呼ばれる新技術と、自社開発の気相ベックマン転位技術とを組み合わせ、愛媛工場内にカプロラクタム6万t/年規模の工場を建設し、2003年4月より順調に商業運

転を開始している。これにより世界で初めて、全工程を通して全く硫安が副生しないカプロラクタム製造プロセスが実現した。

2) 文部科学大臣賞

関西大学 石井康敬、ダイセル 八浪哲二、中野達也：

環境調和型新規酸素酸化法の創成とその工業化

N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)を鍵触媒として利用し、アルカンから炭素ラジカルを生成させることを基本原理とする画期的な酸素酸化法が開発された。NHPI法は、穏和な条件下での酸化を可能にし、従来改善がもはや困難と考えられてきた酸素酸化反応において、副生成物の削減、地球温暖化物質の抑制、省エネルギー化を達成し、生成物収率と選択率の飛躍的向上をもたらした。

例えば、アルカンであるシクロヘキサンを本触媒系により空気酸化すると、一段階でアジピン酸にまで転化率73%しかも選択率73%で変換できる。現行二段酸化法では、一段目の転化率は5%程度であり、二段目は硝酸酸化で行われるが、この際大量の地球温暖化物質である亜酸化窒素等を放出する。したがって、NHPI法によるアジピン酸合成は、世界の化学工業界が注目するところとなっている。また、p-キシレンのテレフタル酸への空気酸化においては、現行法では、Mn/Co/Br系触媒が用いられているが、臭素の大気への散逸と臭化物の副生が避けられないのに対し、NHPI法ではハロゲンフリーな触媒系であり、テレフタル酸が95%を越える収率で得られる。

本触媒技術の応用により、極めて温和な条件でシクロヘキサンのニトロ化が70%を越える高い収率で得られ、さらに水素還元によりシクロヘキサノンオキシムが得られることから、硫安をまったく副生しない6-ナイロンの原料となるε-カプロラクタムの新規合成法が確立できる。また、シクロヘキサンの空気酸化により生成するK/Aオイル(シクロヘキサノンとシクロヘキサノールの混合物)を酸素酸化し、ヒドロペルオキシドをinsituで生成させ、その後アンモニアで処理することにより、硫安を全く副生せずに、ε-カプロラクタムを合成することも可能である。

また、アダマンタンのアダマンタンポリオールへの変換は、次世代レジストポリマーの鍵となる原料を提供し、産業界に極めて大きなインパクトを与えている。これらの酸化技術は、日本発の革新的化学技術として広く世界に展開されることが期待されている。

3) 環境大臣賞

日本電気 木内幸浩、位地正年、住友ベークライト 鈴木博之、大須賀浩規：

環境安全性に優れた自己消火性エポキシ樹脂組成物の開発と電子部品への適用

エポキシ樹脂組成物は、優れた絶縁性、接着性、耐熱性等を持つことから、電子部品類の主要部材である半導体用モールド材やプリント基板用絶縁材として広く用いられている。通常、エポキシ樹脂組成物には、火災防止のためハロゲン化合物等からなる難燃剤が添加されているが、これらは廃棄後、焼却された際に、有害なダイオキシン類等の有害物質の発生源

となり、深刻な環境汚染問題を引き起こす可能性がある。そこで、高度な環境安全性と実用性を両立できる難燃性エポキシ樹脂組成物の開発と、これを利用した半導体用モールド材やプリント基板用絶縁材の実用化が強く望まれていた。

これらニーズに対応して、GSC の発想に基づき、ハロゲンやリン等の難燃剤を添加せず、さらに無機物を高配合せずに高度な難燃性と優れた実用性を達成する、革新的な環境調和型の難燃性エポキシ樹脂組成物の研究開発がなされ、これを実現する新技術が世界で初めて確立された。すなわち、着火時に樹脂自体が発泡化して樹脂表面に断熱層を形成するという従来にない難燃化機構に基づいて、難燃剤無添加での高度な難燃性を達成する自己消火性エポキシ樹脂組成物が開発された。本組成物は、芳香環化合物を主鎖に持つ特殊な構造（フェノールアラルキル型）のエポキシ樹脂と硬化剤を含み、この樹脂構造の特徴により、自己消火性に加えて、耐水性、耐熱性等の優れた実用性も実現された。

本技術のエポキシ樹脂組成物を基に、シリカ粉充填材や他の配合剤を最適化して、最先端の半導体用に難燃剤無添加の環境調和型モールド材が実用化された。本モールド材は、これまでにない高度な環境安全性に加えて、最高レベルのハンダ耐熱性等の優れた実用性を達成しているため、環境調和型モールド材の世界シェアの30%を獲得するなど、先端モールド材の世界市場で中核的材料となっている。

さらに、日本電気㈱において、本技術のエポキシ樹脂組成物と安全な金属水和物の併用で、有害難燃剤無添加での高度な難燃性と他の優れた実用性を実現するプリント基板用絶縁材も開発され、現在、環境対応型電子機器への早期な適用を目指し、製品化が進められている。