ε-カプロラクタム

谷 藤 稔*

ε-Caprolactam

Minoru TANIFUJI*

ε-カプロラクタム(以下カプロラクタムと略す)は、ナイロン6のモノマーとして、繊維および樹脂、フィルム用に使用され、1988年末の生産能力は全世界で約300万t/年、日本で50万t/年の規模に達している。

1. 工業的製法

カプロラクタムは7員環アミドという比較的複雑な構造のため、これまで数多くの製法プロセスが提案されてきたが、これら大部分は経済性あるいは要求される高度な製品純度において問題があり、現在工業化されているものは下図に示したように非常に限られたものである。

現在カプロラクタム生産の90%強はアノン-アミン経

由法であり、残り10%弱がPNC法(東レ社)とSNIA法(イタリアのSNIA社)である。また、ほとんどの製造プロセスは大量に工程へ投入されるアンモニア、硫酸がその量にほぼ相当する硫酸として回収されるため(1.5t/t-ラクタム~4.1t/t-ラクタム)硫酸需要動向に大きく影響を受ける特徴を持っている。

1.1. アノン-アミン経由法 シクロヘキサノンとヒドロキシルアミンをオキシム化反応させシクロヘキサノンオキシムを作る。これを硫酸の存在下でベックマン転位を行いカプロラクタムを得る方法である。中間原料であるシクロヘキサノンとヒドロキシルアミンを製造するプロセスにはいくつかの方法がある。

* 宇部興産(株)化学事業本部開発部 ()

* ()

1.1.1. シクロヘキサノン製造法 フェノール水素化法とシクロヘキサノン直接酸化法がある。フェノール水素化法は最も古い方法であり、フェノールを水素化してシクロヘキサノールを作りこれを脱水素してシクロヘキサノンを得る方法である。収率、安全性、品質面では優れているが、フェノールが高価であり現在米国とヨーロッパで稼動している。

シクロヘキサノン直接酸化法はシクロヘキサノンに金属触媒を用い液相で空気酸化を行いシクロヘキサノンとシクロヘキサノールを得る方法である。収率が約80%と低いことが欠点である。触媒としてホウ酸を用い収率を高めた改良プロセスも一部採用されている (Inventa, BASF, DSM, IFP 法)。

1.1.2. ヒドロキシルアミン製造法 古くはラシッヒ法で製造されていたがオキシム化反応時に副生する硫酸量が多く、それを減少する目的でNO還元法、NO₃還元法が開発された。

ラシッヒ法は古典的な方法であり、亜硝酸アンモニウムをSO₂を用いて還元しヒドロキシルアミン硫酸塩を得る方法である。使用するSO₂は全て硫酸となるためシクロヘキサノンオキシム製造時の硫酸副生量が2.5 t/t-ラクタムと多い (Inventa, DSM, Allied 法)。

NO還元法は硫酸中でNOを貴金属触媒を用いH₂還元しヒドロキシルアミン硫酸塩を得る方法である。高純度のO₂, H₂, 硫酸を必要とする、シクロヘキサノンオキシム製造時の硫酸副生量は0.7 t/t-ラクタム (Inventa, BASF 法)である。

NO₃還元法は硝酸アンモニウムをリン酸塩緩衝溶液中で貴金属触媒を用いH₂還元しヒドロキシルアミン・リン酸塩を得る。この方法ではシクロヘキサノンオキシム製造時の硫酸副生はない (DSM 法)。

1.2. PNC 法 東レ社によって開発された方法で、シクロヘキサノンに光化学反応により塩化ニトロシルと反応させシクロヘキサノンオキシム塩酸塩を得る。これを硫酸存在下ベックマン転位を行いカプロラクタムを得る方法である。この方法もシクロヘキサノンオキシム製造時の硫酸副生はない。

1.3. SNIA 法 トルエンを出発原料とする方法である。トルエンを金属触媒を用いて空気酸化し安息香酸とし、さらに水素化してシクロヘキサノールカルボン酸を作る。これをニトロシル硫酸と反応させてカプロラクタムを得る方法である。硫酸副生量は4.1 t/t-ラクタムである。

2. 性 質

白色粉末または白色フレーク状の固体である。

物理的性質は次の通りである。

分子量	113.16
融点	69.2°C
蒸気圧	2 mmHg 110°C 5 mmHg 125°C 10 mmHg 139°C 50 mmHg 180°C 760 mmHg 260~270°C
屈折率	n_D^{25} 1.4965
比熱	0.542 kcal/kg (at 80°C)
蒸発熱	116 kcal/kg
溶融熱	29 kcal/kg
密度	0.6~0.7 (固体) 1.014 (80°C)
粘度	8.5 cp (85°C)
引火点	125°C
燃焼点	140°C
燃焼熱	7500 kcal/kg

水に対して安定、酸アルカリで加水分解され ϵ -アミノカプロン酸となる。

水、アルコール、ベンゼン等に易溶、飽和炭化水素化合物には比較的難溶である。

水、アルカリ金属の存在下開環重合してポリアミド (ナイロン6) となる。

3. 規 格

規格を下記に示す。出荷形態は20~30 kg入りフレーク包装または溶融ローリーで行われている。

カプロラクタムの規格 (宇部興産・株)

融点	MIN 69°C
色度 (APHA 溶融状態)	Max 5
過マンガン酸カリ数 (1%溶液)	MIN 10,000 sec
水分	Max 0.1%
鉄	Max 0.5 ppm
遊離酸度	Max 0.1 meq/kg
遊離塩基度	Max 0.5 meq/kg

4. 用 途

カプロラクタイム生産量の大部分は、ナイロン-6の原料として繊維および樹脂、フィルム用に使用されている。

分子内にアミド結合 $\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \quad \text{N} \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right)$ を持っているため反応性に富み、この特性を利用してエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム等の改質材や、医薬業等の中間原料として一部使用されている。

5. 取り扱い上の注意

[保存] フレーク状のものを保存するときは、吸湿を防止するため破袋のないように取り扱い、乾燥した室内に

保管すること。溶融状態のものは、酸化着色しやすいので N_2 シールをし温度は $100^\circ C$ 以下で保存すること。

[取り扱い] カプロラクタムは毒物、危険物などの法的規制は受けない。蒸気、粉じんの吸入は有害であり許容濃度は 1 mg/m^3 (粉じん), $5\text{ ppm}=20\text{ mg/m}^3$ (蒸気)であり取り扱いは防塵マスク、保護眼鏡、保護手袋を使用すること。万一眼や皮膚についたときは多量の水で洗い流すこと。

毒性データは LD_{50} の値として、 1660 mg/kg (経口-ラット), 1150 mg/kg (腹腔内-ラット), 480 mg/kg (静脈-マウス), 575 mg/kg (腹腔内-マウス)が報告されている。

CAS Res. No.	No.105-60-2
輸出統計品目番号	2933.79-000
輸入統計品目番号	2933.79-000
消防法	規制を受けない
毒・劇物取締法	規制を受けない
悪臭防止法	規制を受けない
労働安全衛生法	規制を受けない
危規則	規制を受けない
IMDGコード	設定されていない
国連番号	設定されていない

6. 識別名番号・適用法規・その他

既存化学物質番号 5-1097

書 評

有機化学実験のてびき, 2 一構造解析一

後藤俊夫, 芝 哲夫,
松浦輝男 監修
化学同人発行
146 ページ; 1,340 円

本書は、序に書かれているように、入門者向きの「機器分析のてびき」の続編として、大学院の学生や一般の研究者を対象として書かれた「有機化学実験のてびき」(全五冊)の第二分冊である。すでに、第一分冊「物質取扱法と分離精製法」が発行されており、読まれた方も多いと思います。この本も同様な編集姿勢を貫き、構造解析を初めて学ぼうとする研究者を対象として書かれている。

目次を見ると、1章FT-NMRスペクトル、2章FT-IRスペクトル、3章質量スペクトル、4章X線結晶解析、5章旋光とCDスペクトル、6章分子力学計算による立体構造解析、7章ESRスペクトルシミュレーションおよび8章分子グラフィクスからなっている。

まず、FT-NMRスペクトルを読んでみると、FT-NMRの原理も器機の説明も省き、各測定法ごとに、目的、スペクトル、測定、注意に分けて箇条書きの説明がある。誰でも知っているCOSY、NOESYだけでなく、最近々と文献に発表され、どこに差があるのかわからない略号の中から基本的なNMRの測定法が説明されている。目的だけ比較しながら読むと、各測定法の差異が明確に理解できるようになっている。更に、測定上の注意が書かれているので、実際にすぐ一人でNMRの測定が無理な

く出来そうである。

以下同様に、分析原理は「機器分析のてびき」で勉強し、実際にFT-IR、質量、X線、CD、ESRの測定をすぐ出来るように説明されている。また、5章には、測定のためのベンゾエートやMPA誘導体の合成法も、親切に書かれている。

更に、従来の機器分析の本の項目以外に、最近流行のコンピューターを利用した分子力学計算、立体構造解析や分子グラフィクスが6章と8章にある。6章には分子力学計算のプログラムの入手方法、入力データの作り方、計算結果の説明が簡潔に述べられており、初めての人にも簡単に利用出来るように書かれている。8章には分子グラフィクスがあるが、説明されているシステムが特殊であり、どのようなことが出来るかの参考にされたい。

薄い本でありながら、最初に略号表が2ページ、索引が8ページもあるので、わからない言葉も瞬間に探すことが出来て大変便利である。小型で読みやすい本なので、大学院学生や構造解析の入門者だけでなく、ベテランの研究者の方々も、最近の機器分析の現状を眺めるつもりで、お読みになることをお勧めしたい。

(成戸俊二)