



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ϵ -カプロラクトンとアンモニア水との反応による ϵ -カプロラクタムの合成 (第1報)
Author(s)	丹, 一夫; Tan, Kazuo; 石橋, 耀一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 66, 97-104
Issue Date	1973-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41108
Type	departmental bulletin paper
File Information	66_97-104.pdf



ε-カプロラクトンとアンモニア水との反応による ε-カプロラクタムの合成 (第1報)

丹 一 夫 石 橋 耀 一 高 田 善 之
高 橋 謙 二 松 田 政 雄

(昭和47年9月30日受理)

Die synthetische Herstellung von ε-Caprolactam nach der Reaktion des ε-Caprolactons mit wässriger Ammoniaklösung

Kazuo TAN, Kenji TAKAHASHI, Yoichi ISHIBASHI, Toshio MATSUDA, Yoshiyuki TAKADA
(Eingegangen am 31. August 1972)

Zusammenfassung

Die Katalysatoren für die Herstellung von ε-Caprolactam nach der Reaktion des ε-Caprolactons mit wässriger Ammoniaklösung wurde untersucht. Dabei zeigte sich, daß Halogenammonium und andere Ammoniumsalze von der starken Säure, wie Sulfaminsäure, Schwefelsäure, β-Naphthalinsulfonsäure, Ueberchlorsäure usw. die hoch katalytische Wirkung haben.

Bei der Reaktion von ε-Caprolacton mit wässriger Ammoniaklösung unter höherer Temperatur ergab sich die höhere Ausbeute.

Beim Ammoniumchlorid-Katalysator ergab sich die höchste Ausbeute, wenn das Molverhältnis von Ammoniumchlorid gegenüber ε-Caprolacton 0.75 war. Das Ammoniumsalz von Schwefelsäure, Sulfaminsäure, β-Naphthalinsulfonsäure oder Ueberchlorsäure hat bei seiner wenigen Gegenwart von Ammoniumsalz gegenüber ε-Caprolacton wie 0.0025 ε-Caprolactam erhalten wurde mit 20-25% Ausbeute der Theorie.

1. 緒 言

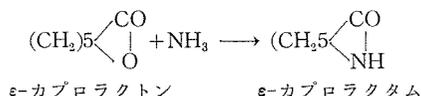
ε-カプロラクタムは6-ナイロンの直接原料として極めて重要な化合物である。ε-カプロラクタムの工業的製造法としてはシクロヘキサノンとヒドロキシルアミンとの反応で得られるシクロヘキサノンオキシムを発煙硫酸で処理して ε-カプロラクタムにする方法、光照射下にシクロヘキサノンに塩化ニトロシルを作用させてシクロヘキサノンオキシム-塩酸塩にし、発煙硫酸で処理する方法等が主要なものである。いずれの方法も多量の硫酸アンモニウムを副生し、ε-カプロラクタム1トンに対して3-5トンの硫酸を副生する。硫酸は最近肥料としての需要が激減している為に硫酸の副生は好ましいことではなく、ε-カプロラクタムの製造にとって大きな障害になっている。その為に硫酸を副生しないε-カプロラクタムの製造法の開発が望まれているが、未だ良い方法は開発されていない。

硫酸を副生しない方法の一つとして、ε-カプロラクトンとアンモニアとの反応によるカプロラクトン法がある。

UCC社は1961年にε-カプロラクトンとアンモニア水とを加熱してε-カプロラクタムを製造する方法を開発した。しかし此の方法は約400°Cの高温と高圧とを必要とし、しかもε-カプロ

ラクタムの収率は良好とはいえない欠点がある^{1,2)}。此の方法は硫安を副生しない方法として注目されて、種々な触媒の添加により穏やかな条件下に反応させようとする改良法が提案されている。

帝人は水素添加触媒 (Pt, Pd, Ni, Co, Os, Rh, Ru 等)³⁾ の存在下に ϵ -カプロラクトンとアンモニア水とを反応させる方法及びホウ酸イオンを触媒にする方法⁴⁾ について特許を出願している。ソリエテ・ロジアセタは強酸のアンモニウム塩を触媒にする方法について特許を出願している⁵⁾。それによると過剰のアンモニア水の存在下に 300-350°C, 90 kg/cm², 触媒として塩化アンモニウムを用いた時には 34%, 臭化アンモニウム触媒では 37%, ヨウ化アンモニウム触媒では 41%, 硫安触媒では 30.8% の収率で ϵ -カプロラクタムを得た旨述べている。アンモニア水の代わりにアンモニアガスを使用する方法もあり, ϵ -カプロラクトン, アンモニア, 窒素の混合物を 250-275°C でアルミナ等の脱水触媒上に通す方法⁶⁾ や ϵ -カプロラクトン, アンモニア, 水素の混合物を 180-250°C で銅クロマイト触媒上に通す方法⁷⁾ 等の提案もある。



我々は硫安を副生しない ϵ -カプロラクタムの製造方法の開発を目的として、先にシクロヘキサノンオキシムの気相 Beckmann 転位による ϵ -カプロラクタムの生成について検討⁸⁾ したが、今回は ϵ -カプロラクトンとアンモニア水との反応によるカプロラクタムの製造について検討したので報告する。

2. 実験と結果

予備実験として硝子封管中で ϵ -カプロラクトン (以後ラクトンと称する) とアンモニア水とを反応させ、多数の化合物について触媒作用の有無を調べた。即ち封管中にラクトン, アンモニア水, 触媒作用を試験する試料をいれ、270°C に所定時間加熱、冷後に開封、クロロホルムで抽出、クロロホルム溶液をガスクロマトグラフィーにより分析して ϵ -カプロラクタム (以後ラクタムと称する) の生成量を求めた。その結果ハロゲン化アンモニウム, スルファミン酸アンモニウム等が比較的強い触媒作用を示すことを認めた⁹⁾。しかし硝子管中での実験結果とオートクレーブ中での実験結果とは可なり異なることが多いことを認めた。これは反応条件が異なる為と考えられるので、予備実験で強い触媒作用を認めた化合物について、オートクレーブを用いて反応条件の詳細な検討を行なった。更にその結果にもとづいて、予備実験では必ずしも良い結果を示さなかった硫安、更にナフタリンスルホン酸アンモニウムと過塩素酸アンモニウムについても検討した。

使用したオートクレーブは内容積 100 ml, 振盪式, 材質は SUS 27, パッキングには厚さ 0.3 mm のアルミニウム板を使用した。

所定量のラクトン, 28%アンモニア水, 触媒をオートクレーブ中に仕込み、振盪下に加熱して約 90 分で所定温度に達するようにし、所定時間加熱した。加熱終了後に成る可く速やかに冷却した。内容物は褐色に着色しており、樹脂状物*や金属水酸化物らしい物が混入していることもあった。必要な場合には反応液を濾過し、各 30 ml のクロロホルムで 5 回抽出、クロロホルム溶液を分離、塩化カルシウムで乾燥、クロロホルムを留去した後に減圧下にクロロホルムを除去した。残留物の収量を求め、ガスクロマトグラフィーにより純度を求めてラクタムの収率を求め

* 硝子管中での実験では固い樹脂状物の生成量が非常に多かった。

た。

ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-3AH 型，カラム：内径 3 mm，長さ 2 m，充填剤：ポリエチレングリコール 6000 (25%)，担体 Shimalite (60-80 メッシュ)，温度：180°C，キャリアガス：水素。

2.1 ハロゲン化アンモニウム触媒

ハロゲン化アンモニウムとして塩化，臭化及びヨウ化アンモニウムについて触媒作用を試験したが，いずれも非常に類似した触媒作用を示したので，極めて安価な塩化アンモニウムの触媒作用について主に述べる。

2.1.1 反応時間とラクタムの収率

ラクトン 4.55 g (0.04 モル)，28%アンモニア水 24 ml (0.36 モル)，塩化アンモニウム 1.6 g (0.03 モル) をオートクレーブに仕込み 300°C に所定時間加熱した。加熱時間を 1/2-8 時間の範囲で変えて反応させ，反応時間とラクタムの収率との関係を調べた。その結果を表 1 に示す。

反応時間が長くなるとともにラクタムの収率は増加し，5 時間で約 24% の収率を示した。それ以上に反応時間が長くなるとラクタムの収率は稍低下する傾向を示した。

2.1.2 触媒量とラクタムの収率

ラクトン 4.55 g (0.04 モル)，28%アンモニア水 24 ml (0.36 モル)，塩化アンモニウムの所定量を 300°C に 2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱して反応させた。塩化アンモニウムの量を 0.5-2.7 g の範囲で変え

表 1 反応時間と ε-カプロラクタムの収率

反 応 時 間 (時間)	1/2	1	1 $\frac{1}{2}$	2	2 $\frac{1}{2}$	3	5	6 $\frac{1}{2}$	8
ラクタムの収率 (%)	4.0	8.9	10.7	12.5	14.1	19.2	24.4	22.3	21.8

ε-カプロラクトン 4.55 g (0.04 モル)，28%アンモニア水 24 ml，塩化アンモニウム 1.6 g を 300°C に加熱。

表 2 塩化アンモニウム触媒の量と ε-カプロラクタムの収率

塩化アンモニウム (g)	0	0.5	1.1	1.6	2.1	2.7
	(モル)					
	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
ラクタムの収率 (%)	6.2	10.2	12.0	14.1	12.9	9.9

ε-カプロラクトン 4.55 g (0.04 モル)，28%アンモニア水 24 ml (0.36 モル)，塩化アンモニウムを 300°C に 2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱。

表 3 臭化アンモニウム触媒の量と ε-カプロラクタムの収率

臭化アンモニウムの量 (g)	1.0	2.0	3.0	4.0
	(モル)			
	0.01	0.02	0.03	0.04
ラクタムの収率 (%)	9.5	10.7	11.0	10.5

カプロラクトン 4.55 g，28%アンモニア水 24 ml，臭化アンモニウムを 300°C に 2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱。

表 4 ヨウ化アンモニウム触媒の量と ε-カプロラクタムの収率

ヨウ化アンモニウムの量 (g)	1.5	2.9	4.4
	(モル)		
	0.01	0.02	0.03
ラクタムの収率 (%)	10.7	10.0	10.7

カプロラクトン 4.55 g，28%アンモニア水 24 ml，ヨウ化アンモニウムを 300°C に 2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱。

て反応させ、触媒量とラクタムの収率との関係を調べた。その結果を表2に示す。

塩化アンモニウムの量が増加するとともにラクタムの収率を増加し、塩化アンモニウムが 1.6 g (0.03 モル)、即ち塩化アンモニウムとラクトンとのモル比が 0.75 の場合に 14% の最高収率を示した。モル比がそれ以上に大きくなるとラクタムの収率は低下の傾向を示した。

同じ条件下に臭化アンモニウムとヨウ化アンモニウムを触媒にした時の結果を表3と表4に示す。ともに塩化アンモニウムに類似した作用を示した。

2.1.3 反応温度とラクタムの収率

2.1.2 の実験で最も良い収率を示した処方、即ちラクトン 4.55 g、アンモニア水 24 ml、塩化アンモニウム 1.6 g を 275°C、290°C、320°C* と変えて 2 $\frac{1}{2}$ 時間反応させて、反応温度とラクタムの収率との関係を調べた。その結果を表5に示す。

反応温度が 275°C では 4.5%、320°C では 20.4% と温度の上昇とともに急激にラクタムの収率が増加しており、反応温度が高いとラクタムの収率が良くなった。

2.1.4 反応液の反復使用とラクタムの収率

ラクトンとアンモニア水とを反応させた反応液からクロロホルムでラクタムを抽出した残液中には、使用したラクトンの約 70-80% に相当する化合物が残留している。この残留物の組成は不明であるが、ラクタム生成の中間生成物と副生物と考えられ、それ等の中の若干の化合物はラクタムと平衡にあるものと推定される。もし平衡にあれば、消費されたラクトンとアンモニアとを補充して再度反応させると、補充したラクトンに対して可なり良い収率でラクタムが得られる筈である。このような考えから、反応液からラクタムを抽出した残液にラクトンとアンモニアとを補充して反応させる実験を試みた。

ラクトン 4.55 g、28%アンモニア水 24 ml、塩化アンモニウム 1.6 g を 320°C で 2 $\frac{1}{2}$ 時間反応させ、クロロホルムで抽出した。抽出残液に分離したラクタムに相当するラクトンを加え、アンモニアを飽和させて 320°C で 2 $\frac{1}{2}$ 時間反応させた。反応液をクロロホルムで抽出、添加したラクトンに対するラクタムの収率を求めた。この操作を反復した。その結果を表6に示す。

反応液の第一回目の再使用の場合にはラクタムの収率は約 94% の高収率であったが、二回目の再使用の時から約 75% に低下した。

ヨウ化アンモニウム触媒を使用した時も同様な傾向を示した。その結果を表7に示す。

反応液の二回目の再使用の時からラクタムの収率が低下しているが、これは触媒が変化又は消失した為とも考えられるので、触媒も同時に補充する実験を行なった。

ラクトン 4.55 g (0.04 モル)、28%アンモニア水 24 ml (0.36 モル)、ヨウ化アンモニウム 4.4 g (0.03 モル) を 320°C で 2 $\frac{1}{2}$ 時間反応させた。ラクタムを抽出した後にラクトン 1.2 g、ヨウ化アンモニウム 4.4 g を加え、アンモニアを飽和させて、同様な条件で反応させた。その結果を表8に示す。

ヨウ化アンモニウムの追加によりラクタムの収率はかえって可なりに低下した。これは触媒の添加が過剰の為に副反応が起きたことによるとも考えられるので、触媒として塩化アンモニウム

表5 反応温度と ϵ -カプロラクタムの収率

反 応 温 度 (°C)	275	290	300	320
ラクタムの収率 (%)	4.5	9.5	14.1	20.4

カプロラクトン 4.55 g、28%アンモニア水 24 ml、塩化アンモニウム 1.6 g を 2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱。

* オートクレーブの仕様で、320°C 以上の高温での実験は行なわなかった。

表6 反応液の反復使用回数と ε-カプロラクタムの収率

反応液の反復回数	0*	1	2	3	4	5
ラクトン添加量 (g)	4.55	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
ラクタムの収率 (%)	22.0	94.3	72.5	73.7	76.2	61.0

カプロラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, 塩化アンモニウム 1.6 g を 320°C に 2½ 時間加熱。

表7 反応液の反復使用回数と ε-カプロラクタムの収率

反応液の反復回数	0*	1	2	3	4	5	6	7
ラクトン添加量 (g)	4.55	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
ラクタムの収率 (%)	29.1	93.5	87.2	72.2	67.1	64.3	65.0	56.0

* カプロラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, ヨウ化アンモニウム 4.4 g を 320°C に 2½ 時間加熱。

表8 反応液の反復使用回数と ε-カプロラクタムの収率

反応液の反復回数	0*	1	2	3	4
ラクトン添加量 (g)	4.55	1.4	1.4	1.4	1.4
ヨウ化アンモニウム (g)	4.4	4.4	4.4	2.2	2.2
ラクタムの収率 (%)	27.5	47.3	32.4	21.6	12.8

* ラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, ヨウ化アンモニウム 4.4 g を 320°C に 2½ 時間加熱。

表9 反応液の反復使用回数と ε-カプロラクタムの収率

反応液の反復回数	0*	1	2	3
ラクタムの収量 (g)	1.29	0.69	0.27	0.14

* カプロラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, ヨウ化アンモニウム 4.4 g, 320°C に 2½ 時間加熱。

を用い、反応液の第二回目の再使用の時に塩化アンモニウム 1.6 g を補充して反応させたが、収率は増加しなかった。この結果から、反応液の反復使用二回目からの収率低下は触媒の消失によるのではなく、ラクタムの生成を阻害する化合物の生成によるものと考えられる。

ラクタム生成の中間体とラクタムとの間に平衡が成立していれば、ラクタムを抽出した残液を再度加熱して反応させると再びラクタムを生成すると考えられる。この点を確かめる為に反応液からラクタムを抽出した残液にアンモニアのみを補充して再度反応させて、ラクタムの収率を求めた。その結果を表9に示す。

ラクタムを抽出した残液の再加熱によりラクタムを生成するが、反応の反復回数が増すとともにラクタムの収量に急激に低下し、反復4回の反応後の全収率は計算量の約50%であった。

2.2 スルファミン酸アンモニウム及び硫酸アンモニウム

予備実験で触媒作用を認めたスルファミン酸アンモニウムについて、触媒量とラクタムの収率との関係を調べた。

触媒のスルファミン酸アンモニウムは反応系内にスルファミン酸を加えることにより生成させた。スルファミン酸は市販品を熱湯から再結晶して使用した。

表 10 スルファミン酸触媒の量と ϵ -カプロラクタムの収率

スルファミン酸の量 (g)	0.01	0.10	0.29	0.49	0.68	0.97	1.94	2.91	3.88
(モル)	0.001	0.001	0.003	0.005	0.007	0.01	0.02	0.03	0.04
ラクタムの収率 (%)	20.7	28.9	29.4	28.5	27.2	25.0	23.9	21.3	18.3

カプロラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, スルファミン酸を 320°C に 2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱。

表 11 硫酸アンモニウム触媒の量と ϵ -カプロラクタムの収率

硫酸アンモニウムの量 (g)	0.013	0.406	1.32	2.64	3.96
(モル)	0.0001	0.003	0.01	0.02	0.03
ラクタムの収率 (%)	23.4	27.0	27.3	24.8	24.9

カプロラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, 硫酸アンモニウムを 320°C に 2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱。

ラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, スルファミン酸の所定量をオートクレーブに仕込み, 320°C で 2 $\frac{1}{2}$ 時間反応させた。スルファミン酸の量を 0.01 g (0.0001 モル) から 3.88 g (0.04 モル) の範囲で変えて反応させた。冷後クロロホルムで抽出, ラクタムの収率を求めた。その結果を表 10 に示す。

スルファミン酸は 0.001 g (0.0001 モル) の少量でも 20.7%の良い収率を示し, 0.29 g (0.003 モル) では 29.4%の最高収率を示した。スルファミン酸の量がそれ以上多くなるとラクタムの収率は低下した。

スルファミン酸はハロゲン化アンモニウムに比較すると, 非常に少量で可なり強い触媒作用を発揮することが明らかになった。

スルファミン酸アンモニウムは反応系内で 300°C の高温に加熱される為に加水分解して硫酸アンモニウムを生成すると考えられる。硫酸アンモニウムは予備実験ではラクタムの収率が不良であったが, スルファミン酸アンモニウムが良い結果を示したので, 硫酸アンモニウムの触媒作用について再検討した。

ラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, 硫酸アンモニウムの所定量を 320°C で 2 $\frac{1}{2}$ 時間反応させた。硫酸アンモニウムの量を 0.013 g (0.0001 モル) から 3.96 g (0.03 モル) の範囲で変えて反応させ, ラクタムの収率を求めた。その結果を表 11 に示す。

硫酸アンモニウムは 0.013 g (0.0001 モル) の少量で 23.4%, 0.40 g (0.003 モル) では 27.0%の良い収率を示した。

硫酸アンモニウムもハロゲン化アンモニウムに比較すると遙かに少量で触媒作用を示し, 可なり強力な触媒である。

2.3 β -ナフタリンスルホン酸アンモニウム

硫酸アンモニウムが強力な触媒作用を示したので, 近縁化合物としてスルホン酸アンモニウムに着目した。スルホン酸アンモニウムとして β -ナフタリンスルホン酸アンモニウムについて触媒作用を調べた。

反応条件は 2.2 のスルファミン酸アンモニウムの場合と同様であり, β -ナフタリンスルホン酸アンモニウムの量を 0.02 g (0.0001 モル) から 11.31 g (0.05 モル) の範囲で変化させて反応させ, ラクタムの収率を求めた。その結果を表 12 に示す。

β -ナフタリンスルホン酸アンモニウムは 0.02 g (0.0001 モル) で約 26%, 6.75 g (0.03 モル) では 35%の最高収率を示した。 β -ナフタリンスルホン酸アンモニウムも強い触媒作用を有することが明らかになった。

表 12 β-ナフタリンスルホン酸アンモニウム触媒の量と ε-カプロラクタムの収率

β-ナフタリンスルホン酸 (g)	0.02	0.23	0.90	1.13	2.25	6.75	11.25
アンモニウムの量 (モル)	0.0001	0.001	0.004	0.005	0.01	0.03	0.05
ラクタムの収率 (%)	25.9	28.1	30.4	29.6	33.1	35.2	29.8

カプロラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, β-ナフタリンスルホン酸アンモニウムを 320°C に 2½ 時間加熱。

表 13 過塩素酸アンモニウム触媒の量と ε-カプロラクタムの収率

過塩素酸アンモニウムの量 (g)	0.01	0.18	0.23	0.35	0.59	1.18	2.35
(モル)	0.0001	0.001	0.002	0.003	0.005	0.01	0.02
ラクタムの収率 (%)	21.8	29.8	27.6	29.1	28.7	29.4	25.4

カプロラクトン 4.55 g, 28%アンモニア水 24 ml, 過塩素酸アンモニウムを 320°C に 2½ 時間加熱。

2.4 過塩素酸アンモニウム

ハロゲン化水素, 硫酸, スルホン酸等の強酸のアンモニウム塩がいずれも強い触媒作用を示したので, 同じく強酸である過塩素酸に着目し, 過塩素酸アンモニウムについて触媒作用を調べた。

反応条件は 2.2 のスルファミン酸の場合と同様で, 過塩素酸アンモニウムの量を 0.01 g (0.0001 モル) から 2.53 g (0.03 モル) の範囲で変えて反応させて, ラクタムの収率を求めた。その結果を表 13 に示す。

過塩素酸アンモニウムは 0.01 g (0.0001 モル) で約 22%, 0.12 g (0.001 モル) では約 30%の収率であった。過塩素酸アンモニウムも非常に少量で強い触媒作用を示すことが明らかになった。

3. ま と め

1. ε-カプロラクトンとアンモニア水との反応による ε-カプロラクタムの生成反応に対する触媒物質について調べた。

2. ハロゲン化アンモニウム及びスルファミン酸, 硫酸, β-ナフタリンスルホン酸, 過塩素酸のアンモニウム塩が可なり強い触媒作用を示した。スルファミン酸アンモニウムは反応系内で硫酸アンモニウムは反応系内で硫酸アンモニウムになって触媒作用を示すものと考えられる。

3. ε-カプロラクトンとアンモニア水との反応は, 反応温度が高い方がラクタムの収率が良好であった。

4. 塩化アンモニウム触媒は, ε-カプロラクトンとのモル比が 0.75 の時に最高収率を示した。他のハロゲン化アンモニウムにも類似の傾向があり, 触媒としての必要量に可なり多い。これに対してスルファミン酸, 硫酸, β-ナフタリンスルホン酸, 過塩素酸のアンモニウム塩は遙かに少量で触媒作用を示し, 酸のアンモニウム塩とラクトンとのモル比が 0.0025 の時でも 20-25%の収率を与えた。このようにハロゲン化アンモニウムと他の強酸のアンモニウム塩の間には, 触媒作用を示す量に大きな差が認められた。この理由はハロゲン化アンモニウム触媒がラクトンと反応して不活性化するか又はラクタムを生成し得ない副生物を主成する為と考えられるが, 詳細は研究中である。

5. 塩化アンモニウムを触媒としてラクトンとアンモニア水とを反応させた反応液からラクタムを抽出して除いた反応液に, 分離したラクタムに相当するラクトンを補充し, アンモニアを飽

和させて反応させると、一回目は94%，二回目からは約75%の収率でラクタムを得た。

文 献

- 1) 特許公告：昭 38-26358.
- 2) 特許公告：昭 44-2711.
- 3) 特許公告：昭 41-88, 89, 4703, 4704, 8225, 9296, 1147, 12908, 14983.
- 4) 特許公告：昭 43-24428.
- 5) 特許公告：昭 41-17969.
- 6) 英国特許：821982.
- 7) 特許公告：昭 44-4985.
- 8) 松田敏雄，本橋忠一，高橋謙二，土屋史郎，高田善之：工学部研究報告，55号(昭45)，p. 129.
- 9) 高橋謙二，丹 一夫，松田敏雄，高田善之：未発表。