

明 細 書

発明の名称：

シクロヘキシレンジアミニウム塩、その用途及びそれにより得られるMSE型ゼオライト

技術分野

[0001] 本開示は、新規なシクロヘキシレンジアミニウム塩、その用途及びそれにより得られるMSE型ゼオライトに関する。

背景技術

[0002] ゼオライトは、各種の有機構造指向剤（以下、「SDA」ともいう。）を含む組成物の結晶化により製造されている。含酸素12員環により形成される細孔が最大細孔であるゼオライト（以下、「大細孔ゼオライト」ともいう。）を製造するための公知の有機構造指向剤として、N, N, N', N'-テトラエチルピシクロ[2. 2. 2]オクトー7-エン-2, 3: 5, 6-ジピロリジニウム（以下、「TEBOP」ともいう。）、テトラアルキルアンモニウムカチオンなどの塩が知られている（特許文献1及び非特許文献1）。特に、1次元の含酸素12員環細孔と2次元の含酸素10員環細孔から構成される3次元細孔構造を有するMSE型ゼオライトでは、軽質オレフィン合成触媒（非特許文献2）、ヒドロキノン合成触媒（非特許文献3）および炭化水素吸着剤（特許文献2）として報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：US2010/0081775号

特許文献2：日本国特開2022-068871号

非特許文献

[0004] 非特許文献1：J. Phys. Chem. B2006年，110巻、5号，2045-2050頁

非特許文献2：Chem. Commun. 2010年，46号，2662-2

664頁

非特許文献3：ACS Catal. 2014年, 4号, 2653-2657
頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来、ゼオライト製造に適したテトラアルキルアンモニウム塩は知られている。一方、ゼオライト製造用有機構造指向剤として適したシクロヘキシレンジアミニウム塩は報告されていない。また、該シクロヘキシレンジアミニウム塩をSDAとして得られるMSE型ゼオライトに関する報告もない。

[0006] 本開示では、新規のシクロヘキシレンジアミニウム塩、その製造方法とその用途、及びそれを用いて得られるMSE型ゼオライト少なくともいずれか一つを提供することを目的とする。特に、本開示ではゼオライト製造用の有機構造指向剤として利用可能な新規のシクロヘキシレンジアミニウム塩、その製造方法、並びに、これを原料として得られる新規なゼオライト及びその製造方法の少なくともいずれか一つを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 発明者らは、ゼオライト製造用の有機構造指向剤として作用するシクロヘキシレンジアミニウム塩を見出し、該シクロヘキシレンジアミニウム塩をSDAとして用いることで新規なMSE型ゼオライトが得られることを合わせて見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明は特許請求の範囲に記載の通りであり、また、本開示の要旨は以下のとおりである。

[1] 以下の粉末X線回折ピークを有する、MSE型ゼオライト。

[表1]

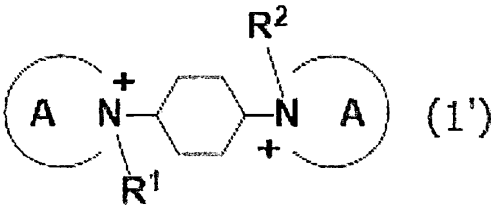
d (Å)	相対ピーク強度 (%)
9.18±0.21	30～400
4.45±0.04	10～100
4.32±0.08	10～70
4.12±0.03	50～500
4.05±0.03	84～200
3.97±0.04	50～150
3.84±0.08	100

[2] アルミナに対するシリカのモル比が10以上40以下である前記[1]に記載のMSE型ゼオライト。

[3] 平均結晶粒径が0.005μm以上1.0μm以下である前記[1]又は[2]に記載のMSE型ゼオライト。

[4] 下記式(1')で示されるシクロヘキシレンジアミニウムカチオンを含むMSE型ゼオライト。

[化1]



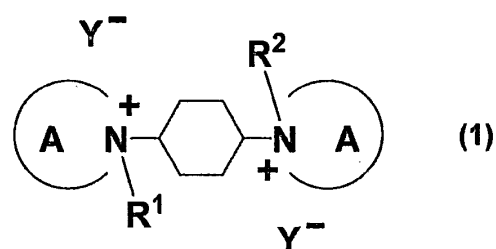
[式(1')]中、R¹及びR²は、各々独立して、炭素数1～4のアルキル基を表し、当該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基及び炭素数2～8のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

式(1')中、環Aは、各々独立して、架橋又は縮環を有していてもよい5～7員の含窒素複素環を表し、当該含窒素複素環は、ハロゲン原子；水酸基；オキソ基；水酸基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていても

よい炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 1～6 のハロアルキル基；炭素数 1～6 のアルコキシ基；炭素数 6～12 のアリール基；炭素数 7～13 のアラルキル基；炭素数 6～12 のアリールオキシ基；炭素数 1～6 のアルキルオキシカルボニル基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアシルアミノ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で 1 つ以上置換されていてもよい炭素数 1～9 のアミノカルボニル基；炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルオキシ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で一つ以上置換されていてもよいウレイド基；炭素数 2～12 のジアルキルアミノ基；及び、炭素数 12～24 のジアリールアミノ基の群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい。]

[5] 下記式 (1) で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[化2]



[式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数 1～4 のアルキル基を表し、当該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1～4 のアルコキシ基及び炭素数 2～8 のジアルキルアミノ基の群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい。

式 (1) 中、環 A は、各々独立して、架橋又は縮環を有していてもよい 5～7 員の含窒素複素環を表し、当該含窒素複素環は、ハロゲン原子；水酸基；オキソ基；水酸基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 1～6 のハロアルキル基；炭素数 1～6 のアルコキシ基；炭素数 6～12 のアリール基；炭素数 7～13 のアラル

キル基；炭素数6～12のアリールオキシ基；炭素数1～6のアルキルオキシカルボニル基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～8のアシルアミノ基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で1つ以上置換されていてもよい炭素数1～9のアミノカルボニル基；炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルオキシ基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で一つ以上置換されていてもよいウレイド基；炭素数2～12のジアルキルアミノ基；及び、炭素数12～24のジアリールアミノ基の群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

式(1)中、Y⁻は、各々独立して、陰イオンを表す。)

[6] 前記式(1)における、R¹及びR²が、いずれも、炭素数1～4のアルキル基である、上記[5]に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[7] 前記式(1)において、Aが、いずれも、架橋又は縮環を有していてもよい5から6員の含窒素複素環であり、当該含窒素複素環はメチル基；エチル基；メトキシ基；エトキシ基；水酸基；及びハロゲン原子からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、前記[5]又は[6]に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[8] 前記式(1)において、R¹及びR²が、いずれも、メチル基又はエチル基である、前記[5]乃至[7]のいずれかひとつに記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[9] 前記式(1)において、Y⁻が、いずれも、Cl⁻(塩化物イオン)、Br⁻(臭化物イオン)、I⁻(ヨウ化物イオン)、CH₃OSO₂O⁻(硫酸メチルイオン)、CH₃CH₂OSO₂O⁻(硫酸エチルイオン)、CH₃OCO⁻O⁻(炭酸メチルイオン)、CH₃CH₂OCO⁻O⁻(炭酸エチルイオン)、C₆H₅SO₂O⁻(ベンゼンスルホン酸イオン)、p-CH₃C₆H₄SO₂O⁻(p-ートルエンスルホン酸イオン)、CH₃SO₂O⁻(メタンスルホン酸イオン)、CF₃SO₂O⁻(トリフルオロメタンスルホン酸イオン)又はOH⁻(水酸

化物イオン)である、前記〔5〕乃至〔8〕のいずれかひとつに記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

〔10〕 前記式(1)において、Aがいずれもピペリジン環である、前記〔5〕乃至〔9〕のいずれかひとつに記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

〔11〕 前記式(1)において、Aがいずれもピロリジン環である、前記〔5〕乃至〔9〕のいずれかひとつに記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

〔12〕 前記〔5〕乃至〔11〕のいずれかひとつに記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水を含む組成物を結晶化させる結晶化工程、を有することを特徴とするゼオライトの製造方法。

〔13〕 前記ゼオライトがMSE型ゼオライトである、〔12〕に記載のゼオライトの製造方法。

発明の効果

〔0009〕 本開示により、新規のシクロヘキシレンジアミニウム塩、その製造方法及びその用途の少なくともいずれか一つを提供することができる。さらに、本開示により、ゼオライト製造用シクロヘキシレンジアミニウム塩、更にはMSE型ゼオライト製造用のシクロヘキシレンジアミニウム塩、その製造方法及びこれを使用するゼオライトの製造方法の少なくともいずれか一つを提供することができる。また更に、本開示によりMSE型ゼオライト、その製造方法及びこれを含む吸着剤の少なくともいずれか一つを提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0010〕 [図1]実施例2-2のMSE型ゼオライトのXRDパターン

[図2]実施例2-2のMSE型ゼオライトのSEM観察図

発明を実施するための形態

〔0011〕 以下、本開示について、実施形態の一例を示して説明する。本実施形態に

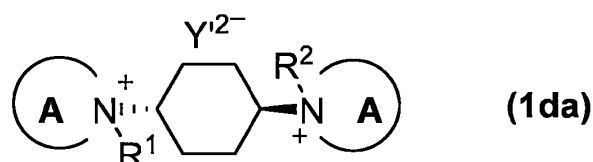
おける用語は以下のとおりである。

- [0012] R^1 及び R^2 は、各々独立して、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、及び、炭素数 2～8 のジアルキルアミノ基の群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、炭素数 1～4 のアルキル基を表す。
- [0013] 環 A は、各々独立して、架橋及び縮環の少なくともいずれかを有していてもよい 5～7 員の含窒素複素環を表し、該含窒素複素環は、ハロゲン原子；水酸基；オキシ基；水酸基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 1～6 のハロアルキル基；炭素数 1～6 のアルコキシ基；炭素数 6～12 のアリール基；炭素数 7～13 のアラルキル基；炭素数 6～12 のアリールオキシ基；炭素数 1～6 のアルキルオキシカルボニル基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアシルアミノ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で 1 つ以上置換されていてもよい炭素数 1～9 のアミノカルボニル基；炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルオキシ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で一つ以上置換されていてもよいウレイド基；炭素数 2～12 のジアルキルアミノ基；及び、炭素数 12～24 のジアリールアミノ基の群から選択される 1 つ以上で置換されていてもよい。
- [0014] Y^- は、各々独立して、陰イオンを表す。 Y^- における陰イオンとしては、ハロゲン化物イオン、 $R^3SO_2O^-$ で表されるスルホン酸イオン、 R^4COO^- で表されるカルボン酸イオン、炭素数 1～4 のアルコキシド、又は炭素数 1～4 のアルキル基で置換されてもよいリン酸イオンを例示することができる。 Y^- における炭素数 1～4 のアルキル基で置換されてもよいリン酸イオンにおいて、炭素数 1～4 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基などを例示することができる。 Y^- における炭素数 1～4 のアルコキシドで置換されて

もよいリン酸イオンにおいて、炭素数1～4のアルコキシドとしては、具体的には、メトキシドイオン、エトキシドイオン、プロポキシドイオン、イソプロポキシドイオン、又はブトキシドイオンなどを例示することができる。
 Y^- における陰イオンの中でも、 Y^- は、ハロゲン化物イオン、 $R^3SO_2O^-$ で表されるスルホン酸イオン又は R^4COO^- で表されるカルボン酸イオンであることが好ましく；塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、 $R^3SO_2O^-$ で表されるスルホン酸イオン、又は、 R^4COO^- で表されるカルボン酸イオンであることがより好ましい。

[0015] また、 Y^- は、1価の陰イオンに限定されるものではなく、2価の陰イオンであってもよい。式(1)において、 Y^- が2価の陰イオンのとき、カチオン部分1個に対して、 Y^- は1個となる。すなわち、式(1)中の Y^- を2価の陰イオンを表す Y'^{2-} として表したとき、式(1)で表される本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、下記式(1da)で表すことができる。
 なお、下記式(1da)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩は、以下、シクロヘキシレンジアミニウム塩(1da)ともいう。

[化3]



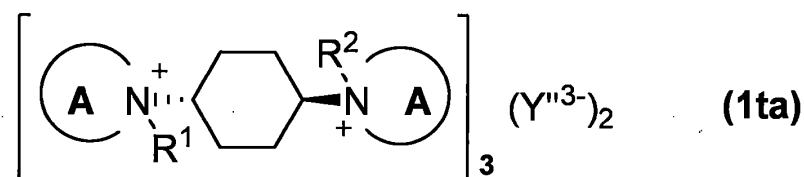
(式(1da)中、 Y'^{2-} は2価の陰イオンを表す。式(1da)中、 R^1 、 R^2 及び環Aは上述の通りである(式(1)中の R^1 、 R^2 及び環Aとそれぞれ同義である)。)

[0016] 式(1da)中の Y'^{2-} は、2価の陰イオンの中でも、硫酸イオン又は炭酸イオンであることが好ましく；硫酸イオンであることがより好ましい。

[0017] また、 Y^- は、1価の陰イオンに限定されるものではなく、3価の陰イオンであってもよい。式(1)において、 Y^- が3価の陰イオンのとき、カチオン部分3個に対して、 Y^- は2個となる。すなわち、式(1)中の Y^- を3価の

陰イオンを表す Y'^{3-} として表したとき、式 (1) で表される本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、下記式 (1 t a) で表することができる。なお、下記式 (1 t a) で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩は、以下、シクロヘキシレンジアミニウム塩 (1 t a) ともいう。

[化4]



(式 (1 t a) 中、 Y'^{3-} は3価の陰イオンを表す。式 (1 t a) 中、 R^1 、 R^2 及び環 A は上述の通りである (式 (1) 中の R^1 、 R^2 及び環 A とそれぞれ同義である)。)

[0018] Y'^{3-} は、3価の陰イオンの中でも、リン酸イオンであることが好ましい。

[0019] $Y a$ は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $R^3 S O_2 O^-$ で表されるスルホニルオキシ基、 $R^4 C O O^-$ で表されるカルボキシ基又は $(O=) P (R^5)_2 O^-$ で表されるリン酸基を表す。 $Y a^-$ は、 $Y a$ のイオン化物を表す。具体的には、 $Y a^-$ は、各々独立して、 $C l^-$ (塩化物イオン)、 $B r^-$ (臭化物イオン)、 I^- (ヨウ化物イオン)、 $R^3 S O_2 O^-$ で表されるスルホン酸イオン、 $R^4 C O O^-$ で表されるカルボン酸イオン又は $(O=) P (R^5)_2 O^-$ で表されるリン酸イオンである。

[0020] $Y a'$ は、 $-O S O_2 O^-$ で表されるスルホニルオキシ基、 $-O C (O) O^-$ で表されるカルボキシ基、又は $(O=) P (R^5) (O^-)_2$ で表されるリン酸イオンを表す。なお、 $Y a'^{2-}$ は、 $Y a'$ のイオン化物を表す。具体的には、 $Y a'^{2-}$ は、 $S O_4^{2-}$ で表されるスルホン酸イオン、 $C O_3^{2-}$ で表される炭酸イオン、又は $P (O R^5) (O^-)_2$ で表されるリン酸イオンである。

[0021] $Y a''$ は、 $(O=) P (O^-)_3$ で表されるリン酸基を表す。なお、 $Y a$

' ' ³⁻は、Y a' ' のイオン化物を表す。具体的には、Y a' ' ³⁻は、P O₃ ³⁻で表されるリン酸イオンである。

[0022] Y bは、ハロゲン原子、R³ S O₂ O⁻で表されるスルホニルオキシ基、R⁴ C O O⁻で表されるカルボキシ基又は (O=) P (R⁵)₂ O⁻で表されるリン酸基を表す。Y b⁻は、Y bのイオン化物を表す。具体的には、Y b⁻は、各々独立して、ハロゲンイオン、R³ S O₂ O⁻で表されるスルホン酸イオン、R⁴ C O O⁻で表されるカルボン酸イオン又は (O=) P (R⁵)₂ O⁻で表されるリン酸イオンである。

[0023] R³は、水素原子、水酸基 (—OH)、水酸基 (—OH) の水素原子がアルカリ金属原子で置換されたメタルオキシド基 (—OM)、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、又は、4-メチルフェニル基を表す。R³におけるメタルオキシド基 (—OM) 中のアルカリ金属原子Mとしては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、セシウム原子等を例示することができる。

[0024] R⁴は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。

[0025] R⁵は、水素原子、水酸基 (—OH)、水酸基 (—OH) の水素原子がアルカリ金属原子で置換されたメタルオキシド基 (—OM)、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フェニル基、又は、4-メチルフェニル基を表す。R⁵におけるメタルオキシド基 (—OM) 中のアルカリ金属原子Mとしては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、セシウム原子等を例示することができる。

[0026] 所定の置換基で「置換されていてもよい」とは、その構造上、2以上の置換基が置換可能なものについては、置換基の数を指定しない限り、1つ以上の置換基で置換されていてもよいことを意味する。また、「置換されていてもよい」と記載されていない置換基については、無置換の置換基を意味する

。

[0027] R^1 乃至 R^3 、環A及びY bにおけるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。

[0028] R^1 乃至 R^5 における炭素数1～4のアルコキシ基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれかのアルコキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、1-メチルプロポキシ基、2-メチルプロポキシ基、シクロプロポキシ基、tert-ブトキシ基又はシクロブトキシ基が例示できる。

[0029] R^1 及び R^2 における炭素数2～8のジアルキルアミノ基は、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ビス(2-メチルプロピル)アミノ基、ビス(2, 2-ジメチルプロピル)アミノ基、ビス(3-シクロプロピル)アミノ基、ジシクロプロピルアミノ基、ジ(tert-ブチル)アミノ基、ジシクロブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ビス(2-メチルペンチル)アミノ基、ジ(1-メチルブチル)アミノ基、ビス(1, 2-ジメチルブチル)アミノ基、ジ(1-エチルプロピル)アミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、N-エチル-N-メチルアミノ基、N-メチル-N-プロピル基、N-シクロプロピル-N-メチルアミノ基、N-ブチル-N-メチルアミノ基、N-シクロブチル-N-メチルアミノ基、N-メチル-N-ペンチル基、N-シクロペンチル-N-メチルアミノ基、N-ヘキシル-N-メチルアミノ基、N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ基、N-シクロヘプチル-N-メチルアミノ基、アゼチジル基、ピロリジニル基、ピペリジノ基、アゼパニル基、モルホリノ基又は2-モルホリニル基が例示できる。

[0030] R^3 及び R^4 における炭素数1～4のフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のフルオロアルキル基を表し、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、ペル

フルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1-ジフルオロプロピル基、ペルフルオロ(1-メチルプロピル)基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル基、ペルフルオロシクロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロプロピル基、ペルフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-(トリフルオロメチル)プロピル基、1-(トリフルオロメチル)プロピル基、1-メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ペルフルオロシクロブチル基又は2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロシクロブチル基が挙げられる。

[0031] R^1 及び R^2 における炭素数1~4のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基又はシクロブチル基を例示することが出来る。具体的な R^1 及び R^2 としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1-ジフルオロプロピル基、ペルフルオロ(1-メチルプロピル)基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル基、ペルフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-(トリフルオロメチル)プロピル基、1-(トリフルオロメチル)プロピル基、1-メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメ

チル基、2-クロロエチル基、3-ブロモプロピル、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、2-エトキシプロピル基、3-エトキシプロピル、4-エトキシブチル基、2-(ジメチルアミノ)エチル基、2-(ジエチルアミノ)エチル基、2-(ジプロピルアミノ)エチル基、2-(ジブチルアミノ)エチル基、2-(ジメチルアミノ)プロピル基等も例示することが出来る。

[0032] R^3 、 R^4 及び R^5 における炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基又はシクロブチル基を例示することが出来る。

[0033] 環Aにおける架橋及び縮環の少なくともいずれかを有していてもよい5～7員の含窒素複素環は、ピロリジン環、イミダゾリジン環、インドリン環、イソインドリン環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、テトラヒドロトリアジン環、又はデカヒドロキノリン環が例示できる。架橋を有する5～7員の含窒素複素環として、炭素数1～2の架橋を有する5～7員の含窒素複素環が例示でき、また、縮環を有する5～7員の含窒素複素環として、該含窒素複素環が2環状の縮合したものが例示できる。なお、架橋を有する含窒素複素環について、架橋を構成する原子の数は、含窒素複素環の員環数の換算に含めないものとする。例えば、架橋を有する含窒素複素環であるキヌクリジン環は、6員の含窒素複素環である。

[0034] 環Aにおける炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれかのアルキル基であればよく、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル

基、プロピル基、3-エトキシプロピル基、イソプロピル基、ブチル基、4-エトキシブチル基、4-ブトキシブチル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロペンチルエチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、3-シクロプロピルプロピル基、シクロプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルペンタン-2-イル基、2-エチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、シクロヘキシル基、又は4-メトキシシクロヘキシル基が例示できる。

[0035] 環Aにおける炭素数1～6のハロアルキル基は、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1-ジフルオロプロピル基、ペルフルオロ(1-メチルプロピル)基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル基、ペルフルオロシクロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロプロピル基、ペルフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-(トリフルオロメチル)プロピル基、1-(トリフルオロメチル)プロピル基、1-メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ペルフルオロシクロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロシクロブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンチル基、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンチル基、5, 5, 5-トリフルオロペンチル基、1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-(ペルフルオロエチル)プロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-

(ペルフルオロエチル) プロピル基、ペルフルオロシクロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロヘキシル基、5, 5, 6, 6, 6-ペンタフルオロヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、2-クロロエチル基又は3-ブロモプロピル基が例示できる。

[0036] 環Aにおける炭素数1～6のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、2, 2-ジメチルプロポキシ基、3-シクロプロピルプロポキシ基、シクロプロポキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メチルブトキシ基、tert-ブトキシ基、シクロブトキシ基、ペンチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、1-メチルブチルオキシ基、1, 2-ジメチルブトキシ基、1-エチルプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシル基又はシクロヘキシルオキシ基が例示できる。

[0037] 環Aにおける炭素数6～12のアリール基は、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2, 3-ジエチルフェニル基、2, 4-ジエチルフェニル基、2, 5-ジエチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、3, 4-ジエチルフェニル

基、3, 5-ジエチルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、4-プロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-シクロプロピルフェニル基、3-シクロプロピルフェニル基、4-シクロプロピルフェニル基、2-ブチルフェニル基、3-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、2-(1-メチルプロピル)フェニル基、3-(1-メチルプロピル)フェニル基、4-(1-メチルプロピル)フェニル基、2-(2-メチルプロピル)フェニル基、3-(2-メチルプロピル)フェニル基、4-(2-メチルプロピル)フェニル基、2-シクロブチルフェニル基、3-シクロブチルフェニル基、4-シクロブチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、又は4-ビフェニリル基が例示できる。

[0038] 環Aにおける炭素数7～13のアラルキル基は、例えば、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基、 α -メチルフェネチル基、 α , α -ジメチルベンジル基、 α , α -ジメチルフェネチル基、4-メチルフェネチル基、4-メチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-フェニルベンジル基、ジフェニルメチル基、1-ナフチルメチル基、又は2-ナフチルメチル基が挙げられる。

[0039] 環Aにおける炭素数6～12のアリールオキシ基は、フェニルオキシ基、2-メチルフェニルオキシ基、3-メチルフェニルオキシ基、4-メチルフェニルオキシ基、2, 3-ジメチルフェニルオキシ基、2, 4-ジメチルフェニルオキシ基、2, 5-ジメチルフェニルオキシ基、2, 6-ジメチルフェニルオキシ基、3, 4-ジメチルフェニルオキシ基、3, 5-ジメチルフェニルオキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェニルオキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェニルオキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェニルオキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェニルオキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェニルオキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェニルオキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニルオキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニルオ

キシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニルオキシ基、2-エチルフェニルオキシ基、3-エチルフェニルオキシ基、4-エチルフェニルオキシ基、2, 3-ジエチルフェニルオキシ基、2, 4-ジエチルフェニルオキシ基、2, 5-ジエチルフェニルオキシ基、2, 6-ジエチルフェニルオキシ基、3, 4-ジエチルフェニルオキシ基、3, 5-ジエチルフェニルオキシ基、2-プロピルフェニルオキシ基、3-プロピルフェニルオキシ基、4-プロピルフェニルオキシ基、2-イソプロピルフェニルオキシ基、3-イソプロピルフェニルオキシ基、4-イソプロピルフェニルオキシ基、2-シクロプロピルフェニルオキシ基、3-シクロプロピルフェニルオキシ基、4-シクロプロピルフェニルオキシ基、2-ブチルフェニルオキシ基、3-ブチルフェニルオキシ基、4-ブチルフェニルオキシ基、2-(1-メチルプロピル)フェニルオキシ基、3-(1-メチルプロピル)フェニルオキシ基、4-(1-メチルプロピル)フェニルオキシ基、2-(2-メチルプロピル)フェニルオキシ基、3-(2-メチルプロピル)フェニルオキシ基、4-(2-メチルプロピル)フェニルオキシ基、2-シクロブチルフェニルオキシ基、3-シクロブチルフェニルオキシ基、4-シクロブチルフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基又は2-ナフチルオキシ基が例示できる。

[0040] 環Aにおける炭素数1～6のアルキルオキシカルボニル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、tert-ブチル基又はシクロブチル基を有するオキシカルボニル基が例示できる。

[0041] 環Aにおける炭素数1～8のアシルアミノ基、炭素数1～9のアミノカルボニル基、炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基及びウレイド基の各々の窒素原子は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。該アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基のいずれでもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基、シク

ロプロピル基又はシクロブチル基を例示できる。

[0042] 環Aにおける窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～8のアシルアミノ基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピルメチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロプロピル基、tert-ブチル基又はシクロブチル基で置換されてもよい炭素数1～8のアシルアミノ基が例示でき、更には、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基又はプロパノイルアミノ基が例示できる。

[0043] 環Aにおける窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で1つ以上置換されていてもよい炭素数1～9のアミノカルボニル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピルメチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロプロピル基、tert-ブチル基又はシクロブチル基で置換されてもよい炭素数1～9のアミノカルボニル基が例示できる。

[0044] 環Aにおける炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルオキシ基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロペンチルエチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、3-シクロプロピルプロピル基、シクロプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、tert-ブチル基又はシクロブチル基を有する炭素数1～5のオキシカルボニルオキシ基が例示できる。

[0045] 環Aにおける窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基において、炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピルメチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロプロピル基、tert-ブチル基又はシクロブチル基で置換されてもよい炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基が例示できる。更には、環Aにおける窒素原子が炭素数1～4のアルキル

基で置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基において、炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基の炭素数 1～5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピルメチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロプロピル基、tert-ブチル基又はシクロブチル基で置換されてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロブチルメチル基、2-シクロプロピルエチル基、2-メチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、3-シクロプロピルプロピル基、シクロプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルブタン-2-イル基、tert-ブチル基又はシクロブチル基が例示できる。

[0046] 環 A における炭素数 2～12 のジアルキルアミノ基は、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ビス(3-シクロプロピル)アミノ基、ジシクロプロピルアミノ基、N-エチル-N-メチルアミノ基、N-メチル-N-プロピル基、N-シクロプロピル-N-メチルアミノ基、N-ブチル-N-メチルアミノ基、N-シクロブチル-N-メチルアミノ基、N-メチル-N-ペンチル基、N-シクロペンチル-N-メチルアミノ基、アゼチジル基、ピロリジニル基、ペペリジノ基、アゼパニル基、モルホリノ基又は 2-モルホリニル基が例示できる。

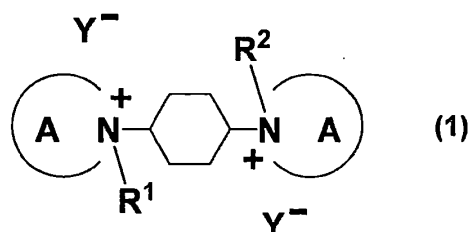
[0047] 環 A における炭素数 12～24 のジアリールアミノ基は、特に限定するものではないが、例えば、ジフェニルアミノ基、ビス(2-メチルフェニル)アミノ基、ビス(3-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ビス(2, 3-ジメチルフェニル)アミノ基、ビス(2, 4-ジメチルフェニル)アミノ基、ビス(2, 5-ジメチルフェニル)アミノ基、ビス(2, 6-ジメチルフェニル)アミノ基、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミノ基、ビス(3, 5-ジメチルフェニル)アミノ基、ビス(2, 3, 4-トリメチルフェニル)アミノ基、ビス(2, 3, 5-トリメチルフェニル)アミノ基、ビス(2, 3, 6-トリメチルフェニル)アミノ基

、ビス（２，４，５－トリメチルフェニル）アミノ基、ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）アミノ基、ビス（３，４，５－トリメチルフェニル）アミノ基、ビス（２，３，４，５－テトラメチルフェニル）アミノ基、ビス（２，３，４，６－テトラメチルフェニル）アミノ基、ビス（２，３，５，６－テトラメチルフェニル）アミノ基、ビス（２－エチルフェニル）アミノ基、ビス（３－エチルフェニル）アミノ基、ビス（４－エチルフェニル）アミノ基、ビス（２，３－ジエチルフェニル）アミノ基、ビス（２，４－ジエチルフェニル）アミノ基、ビス（２，５－ジエチルフェニル）アミノ基、ビス（２，６－ジエチルフェニル）アミノ基、ビス（３，４－ジエチルフェニル）アミノ基、ビス（３，５－ジエチルフェニル）アミノ基、ビス（２－プロピルフェニル）アミノ基、ビス（３－プロピルフェニル）アミノ基、ビス（４－プロピルフェニル）アミノ基、ビス（２－イソプロピルフェニル）アミノ基、ビス（３－イソプロピルフェニル）アミノ基、ビス（４－イソプロピルフェニル）アミノ基、ビス（２－シクロプロピルフェニル）アミノ基、ビス（３－シクロプロピルフェニル）アミノ基、ビス（４－シクロプロピルフェニル）アミノ基、ビス（２－ブチルフェニル）アミノ基、ビス（３－ブチルフェニル）アミノ基、ビス（４－ブチルフェニル）アミノ基、ビス〔２－（１－メチルプロピル）フェニル〕アミノ基、ビス〔３－（１－メチルプロピル）フェニル〕アミノ基、ビス〔４－（１－メチルプロピル）フェニル〕アミノ基、ビス〔２－（２－メチルプロピル）フェニル〕アミノ基、ビス〔３－（２－メチルプロピル）フェニル〕アミノ基、ビス〔４－（２－メチルプロピル）フェニル〕アミノ基、ビス（２－シクロブチルフェニル）アミノ基、ビス（３－シクロブチルフェニル）アミノ基、ビス（４－シクロブチルフェニル）アミノ基、ジ（１－ナフチル）アミノ基、ジ（２－ナフチル）アミノ基、Ｎ－（２－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ基、Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ基、Ｎ－（４－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ基、Ｎ－（２，３－ジメチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ基、Ｎ－（２，４－ジメチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ基、

N-(2,5-ジメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(2,6-ジメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(3,4-ジメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(3,5-ジメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(2,3,4-トリメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(2,3,5-トリメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(2,3,6-トリメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(2,4,5-トリメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(2,4,6-トリメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(3,4,5-トリメチルフェニル)-N-フェニルアミノ基、N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ基又はN-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ基が例示できる。

[0048] 本実施形態は、式(1)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩(以下、「本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩」ともいう。)である。

[化5]



[式中、R¹、R²、環A及びY⁻は上述の通りである。]

[0049] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩において、式(1)中のR¹及びR²は、いずれも、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基及び炭素数2～4のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。また、式(1)において、R¹及びR²は、いずれも、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく；いずれも、メチル基又はエチル基であることがより好ましく；いずれも、メチル基であることが更に好ましい。

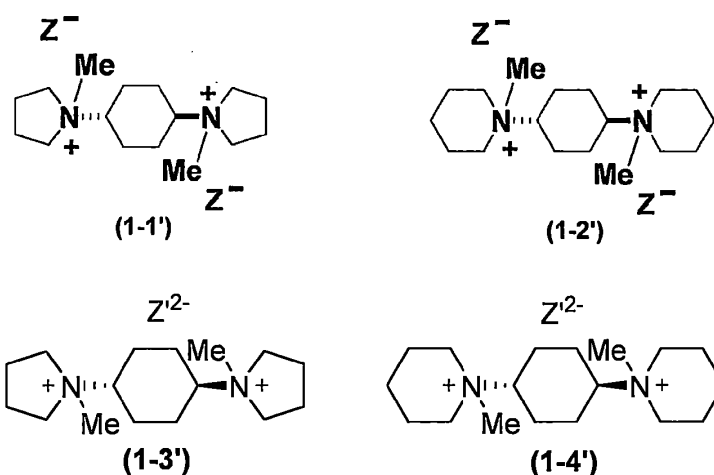
[0050] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩において、式（１）中の環 A は、いずれも、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、水酸基、オキソ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアシルアミノ基、炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基、炭素数 1～9 のアミノカルボニル基及び炭素数 2～6 のジアルキルアミノ基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、架橋又は縮環を有していてもよい 5 員又は 6 員の含窒素複素環であることが好ましく；いずれも、ハロゲン原子、及び炭素数 1 から 4 のアルキル基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、架橋又は縮環を有していてもよい 5 員又は 6 員の含窒素複素環であることがより好ましく；いずれも、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、水酸基、及びハロゲン原子からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、5 員又は 6 員の含窒素複素環であることがより好ましく；いずれも、無置換の架橋又は縮環を有していてもよい 5 員又は 6 員の含窒素複素環であることが更に好ましく；いずれも、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、水酸基、オキソ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアシルアミノ基、炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基、炭素数 1～9 のアミノカルボニル基及び炭素数 2～6 のジアルキルアミノ基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、ピロリジン環又はペリジン環であることが更に好ましく；いずれも、ハロゲン原子及び炭素数 1～4 のアルキル基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよいピロリジン環又はペリジン環であることが更により好ましく；いずれも、無置換のピロリジン環又は無置換のペリジン環であることが特に好ましい。

- [0051] なお、式(1)で表される本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩には、式(1)中の Y^- を2価の陰イオンである Y'^{2-} として表したシクロヘキシレンジアミニウム塩(1da)や、式(1)中の Y^- を3価の陰イオンである Y''^{3-} として表したシクロヘキシレンジアミニウム塩(1ta)が含まれおり、式(1)中の R^1 、 R^2 及び環Aの上述した好ましい形態は、式(1da)及び式(1ta)にも同様に適用することができる。
- [0052] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩において、式(1)中の Y^- は、いずれも、塩化物イオン(Cl^-)、臭化物イオン(Br^-)、ヨウ化物イオン(I^-)、スルホン酸イオン、硫酸メチルイオン($CH_3OSO_2O^-$)、硫酸エチルイオン($CH_3CH_2OSO_2O^-$)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン($CH_3SO_2O^-$)、ベンゼンスルホン酸イオン($C_6H_5SO_2O^-$)、p-トルエンスルホン酸イオン($p-CH_3C_6H_4SO_2O^-$)、フルオロスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($CF_3SO_2O^-$)、フェニル硫酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、安息香酸イオン、4-メチル安息香酸イオン、炭酸メチルイオン($CH_3OCO_2O^-$)、炭酸エチルイオン($CH_3CH_2OCO_2O^-$)、硫酸イオン、炭酸イオン又は水酸化物イオン(OH^-)であることが好ましく；いずれも、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸メチルイオン、硫酸エチルイオン、炭酸メチルイオン、炭酸エチルイオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン又は水酸化物イオンであることがより好ましく；いずれも、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸メチルイオン、硫酸イオン又は水酸化物イオンであることが更に好ましい。
- [0053] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩の好ましい形態としては、式(1)中、 R^1 及び R^2 がいずれもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はブチル基であり、環Aがいずれもピロリジン環、2-メチルピロリジン環、3,4-ジメチルピロリジン環、2,5-ジメチルピロリジ

ン環、3-ヒドロキシピロリジン環、ピペリジン環、4-メチルピペリジン環、4-メチルピペラジン環又はモルホリン環であり、且つ、Y⁻がいずれも塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、硫酸メチルイオン、硫酸エチルイオン、硫酸イオン、炭酸イオン、炭酸メチルイオン、炭酸エチルイオン又は水酸化物イオンであるシクロヘキシレンジアミニウム塩を挙げることができる。また、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩のより好ましい形態としては、式(1)中、R¹及びR²がいずれもメチル基又はエチル基であり、環Aがいずれもピロリジン環、ピペリジン環、4-メチルピペリジン環、又はモルホリン環であり、且つ、Y⁻がいずれも塩化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸メチルイオン、硫酸イオン又は水酸化物イオンであるシクロヘキシレンジアミニウム塩を挙げることができる。

[0054] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式(1-1')、式(1-2')、式(1-3')及び式(1-4')の少なくともいずれかで表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であることが好ましい。なお、本明細書において、それぞれ、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、TsO⁻はp-トルエンスルホン酸イオン、TsO⁻はp-トルエンスルホン酸イオン、TfO⁻はトリフルオロメタンスルホン酸イオン、PhSO₂O⁻はベンゼンスルホン酸イオン、MeSO₂O⁻はメタンスルホン酸イオン、MeCOO⁻は酢酸イオン、CF₃COO⁻はトリフルオロ酢酸イオン、PhCOO⁻は安息香酸イオン、MeOSO₂O⁻は硫酸メチルイオン、及び、EtOSO₂O⁻は硫酸エチルイオンを表す。

[化6]



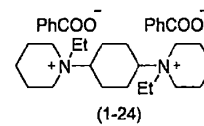
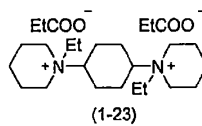
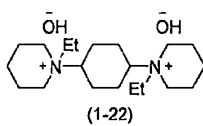
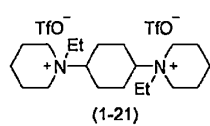
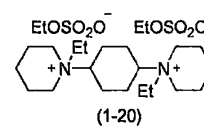
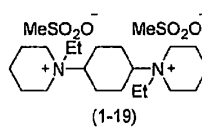
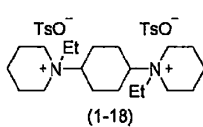
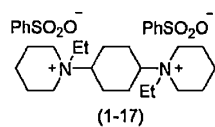
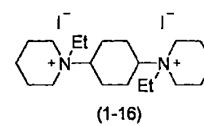
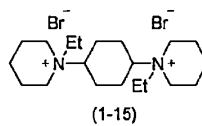
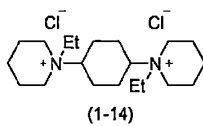
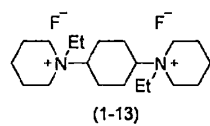
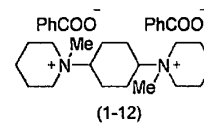
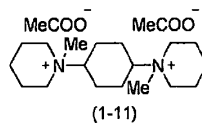
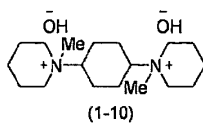
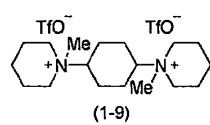
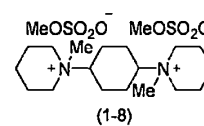
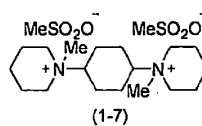
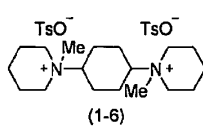
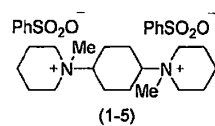
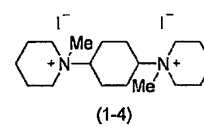
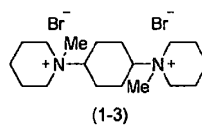
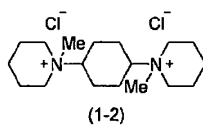
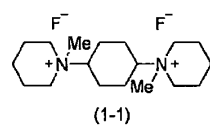
[式(1-1')及び式(1-2')中、Z⁻は、各々独立して、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸メチルイオン又は水酸化物イオンを表す。式(1-3')及び式(1-4')中、Z'²⁻は、硫酸イオンを表す。]

[0055] 式(1-1')及び式(1-2')中のZ⁻は、いずれも、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸メチルイオン又は水酸化物イオンであることが好ましい。

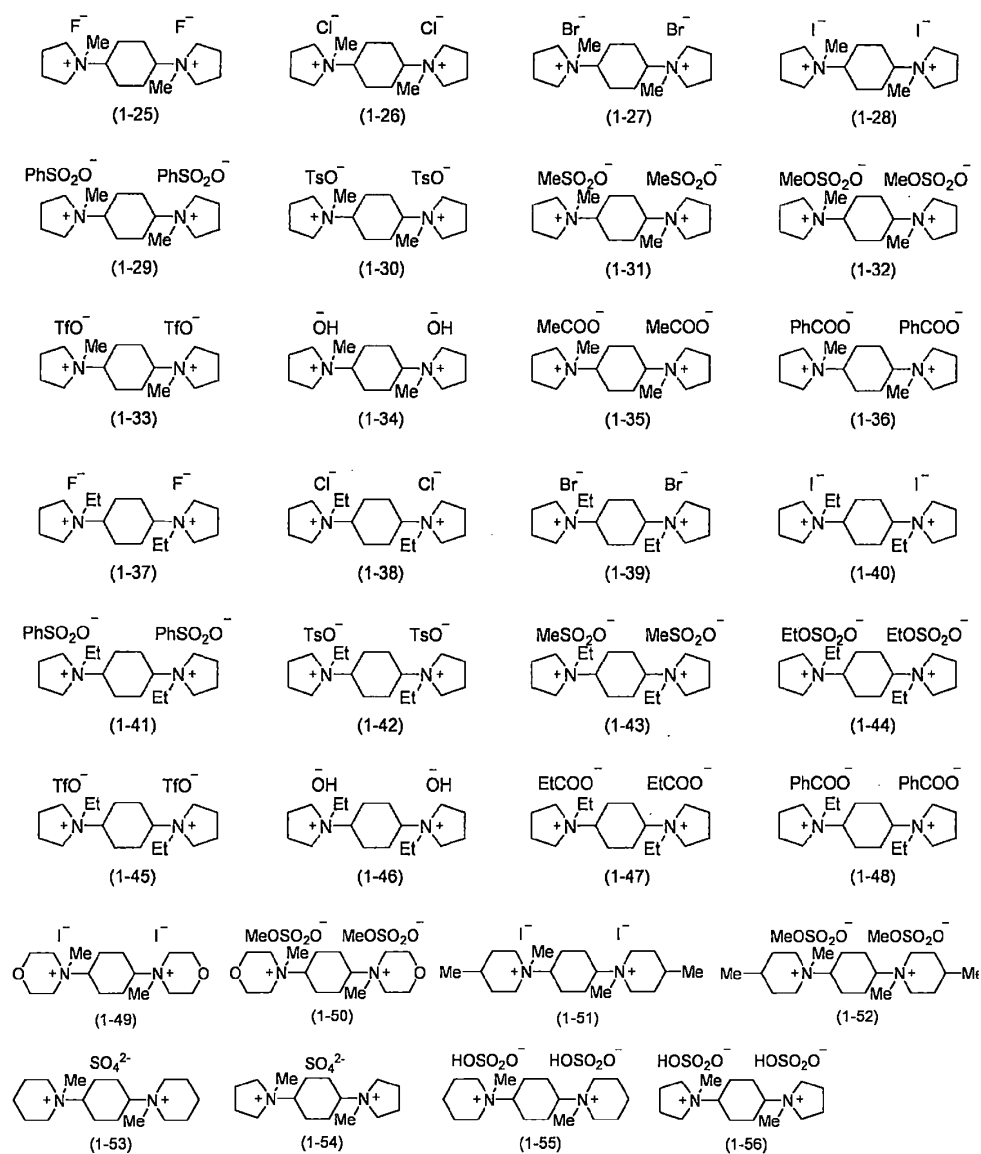
[0056] さらに、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式(1-1')又は式(1-3')で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩よりも、式(1-2')又は式(1-4')で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であることが好ましく；式(1-2')で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であることがより好ましい。

[0057] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、以下の式(1-1)乃至(1-56)の群から選ばれる1以上で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であることが好ましい。

[化7]



[化8]

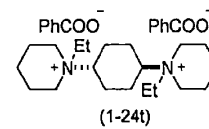
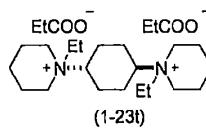
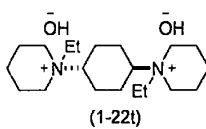
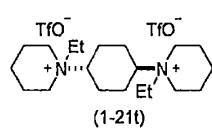
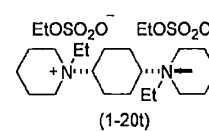
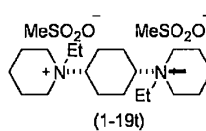
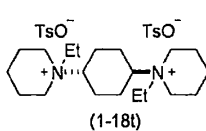
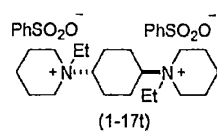
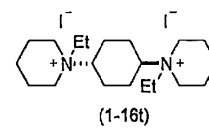
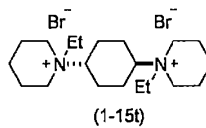
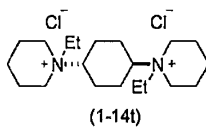
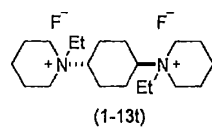
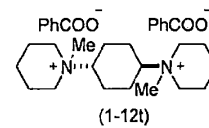
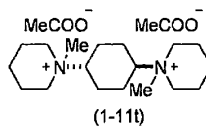
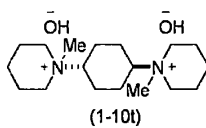
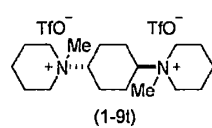
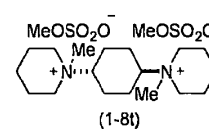
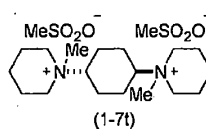
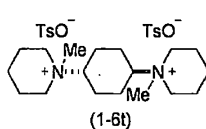
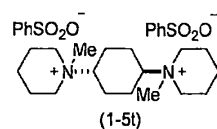
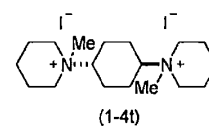
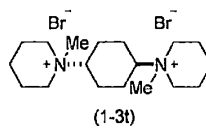
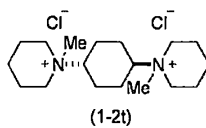
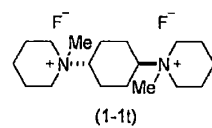


[0058] 式(1-1)乃至(1-56)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩の中でも、より好ましい本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-7)、(1-8)、(1-9)、(1-10)、(1-14)、(1-15)、(1-16)、(1-19)、(1-20)、(1-22)、(1-26)、(1-27)、(1-28)、(1-31)、(1-32)、(1-33)、(1-34)、

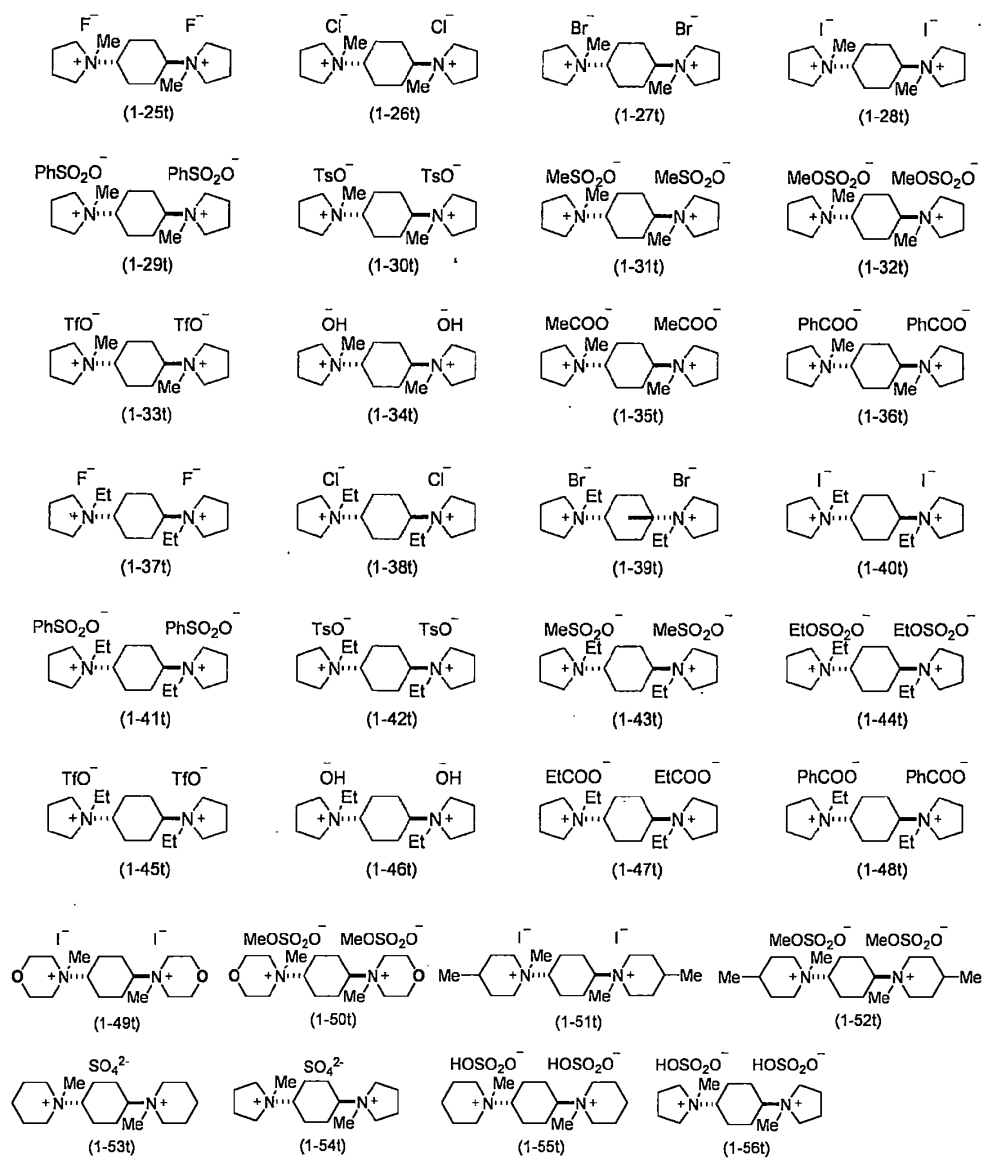
(1-38)、(1-39)、(1-40)、(1-43)、(1-44)、
(1-46)、(1-49)、(1-50)、(1-51)、(1-52)、
(1-53)又は(1-54)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩である。更に好ましい本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-7)、(1-8)、(1-10)、(1-14)、(1-15)、(1-16)、(1-19)、(1-20)、(1-22)、(1-26)、(1-27)、(1-28)、(1-31)、(1-32)、(1-34)、(1-38)、(1-39)、(1-40)、(1-43)、(1-44)、(1-46)、(1-49)、(1-51)、(1-53)又は(1-54)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であり、特に好ましい本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は式(1-2)、(1-4)、(1-8)、(1-10)、(1-16)、(1-26)、(1-28)、(1-32)、(1-34)、(1-40)、(1-49)、(1-51)、又は(1-54)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩である。

[0059] 更に好ましくは、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、(1-1 t)乃至(1-56 t)の群から選ばれる1つ以上で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩である。

[化9]



[化10]



[0060] 式(1-1t)乃至(1-56t)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩の中でも、更により好ましくは、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は式(1-2t)、(1-3t)、(1-4t)、(1-7t)、(1-8t)、(1-9t)、(1-10t)、(1-14t)、(1-15t)、(1-16t)、(1-19t)、(1-20t)、(1-22t)、(1-26t)、(1-27t)、(1-28t)、(1-31t) (

1-32 t)、(1-33 t)、(1-34 t)、(1-38 t)、(1-39 t)、(1-40 t)、(1-43 t)、(1-44 t)、(1-46 t)、(1-49 t)、(1-50 t)、(1-51 t)、(1-52 t)、(1-53 t)又は(1-54 t)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩である。更に好ましい本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式(1-2 t)、(1-3 t)、(1-4 t)、(1-7 t)、(1-8 t)、(1-10 t)、(1-14 t)、(1-15 t)、(1-16 t)、(1-19 t)、(1-20 t)、(1-22 t)、(1-26 t)、(1-27 t)、(1-28 t)、(1-31 t)、(1-32 t)、(1-34 t)、(1-38 t)、(1-39 t)、(1-40 t)、(1-43 t)、(1-44 t)、(1-46 t)、(1-49 t)、(1-51 t)、(1-53 t)又は(1-54 t)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩である。

[0061] 特に好ましくは、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は式(1-2 t)、(1-4 t)、(1-8 t)、(1-10 t)、(1-16 t)、(1-26 t)、(1-28 t)、(1-32 t)、(1-34 t)、(1-40 t)、(1-49 t)、(1-51 t)、又は(1-54 t)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩である。

[0062] <シクロヘキシレンジアミニウム塩(1)の製造方法>

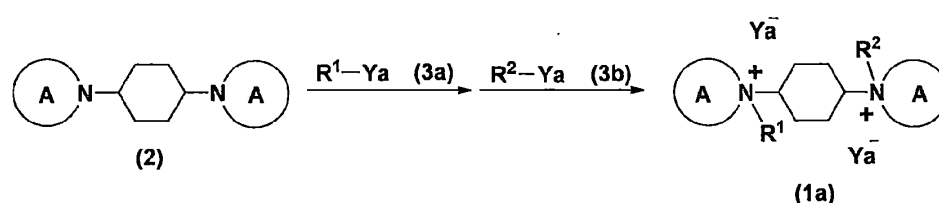
次に、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩の製造方法(以下、「本実施形態の製造方法」ともいう)について説明する。

[0063] <製造方法の実施形態1>

本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式(2)で表されるジアミン化合物(以下、「ジアミン(2)」ともいう。)、式(3a)で表されるアルキル化剤(以下、「アルキル化剤(3a)」ともいう。)、及び、式(3b)で表されるアルキル化剤(以下、「アルキル化剤(3b)」ともいう。)を反応させる工程、を有する製造方法により製造することができる。

[0064] 本実施形態の製造方法は、ジアミン (2)、アルキル化剤 (3 a)、及び、アルキル化剤 (3 b) を反応させる工程 (以下、「反応工程 1」ともいう。) を有する。これにより、式 (1 a) で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩 (以下、「シクロヘキシレンジアミニウム塩 (1 a)」ともいう。) を含む反応生成物が得られる。反応工程 1 における反応は、下記反応式で表すことができる。

[化11]



[式 (2) 中、環 A は上述の通りである。式 (3 a) 中、 R^1 及び Ya は上述の通りである。式 (3 b) 中、 R^2 及び Ya は上述の通りである。式 (1 a) 中、 R^1 、 R^2 、環 A 及び Ya^- は上述の通りである。]

[0065] ジアミン (2) は、式 (2) で表されるジアミン化合物であればよく、式 (2) において環 A は、いずれも、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、水酸基、オキソ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアシルアミノ基、炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基、炭素数 1～9 のアミノカルボニル基及び炭素数 2～6 のジアルキルアミノ基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、架橋又は縮環を有していてもよい 5 員又は 6 員の含窒素複素環であることが好ましく；いずれも、ハロゲン原子及び炭素数 1 から 4 のアルキル基からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、架橋又は縮環を有していてもよい 5 員又は 6 員の含窒素複素環であることがより好ましく；いずれも、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、水酸基、及びハ

ロゲン原子からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、5員又は6員の含窒素複素環であることがより好ましく；いずれも、無置換の架橋又は縮環を有していてもよい5員又は6員の含窒素複素環であることが更に好ましく；いずれも、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、水酸基、オキソ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～8のアシルアミノ基、炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基、炭素数1～9のアミノカルボニル基及び炭素数2～6のジアルキルアミノ基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、ピロリジン環又はピペリジン環であることが更に好ましく；いずれも、ハロゲン原子及び炭素数1～4のアルキル基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されてもよいピロリジン環又はピペリジン環であることが更に好ましく；いずれも、無置換のピロリジン環又は無置換のピペリジン環であることが更に好ましい。また、ジアミン(2)は、後述する式(2)で表されるジアミン化合物の製造方法で得られるジアミン化合物であることが好ましい。

[0066] アルキル化剤(3a)及びアルキル化剤(3b)は、各々式(3a)及び式(3b)で表される化合物であり、式(3a)及び式(3b)において、 R^1 及び R^2 は、いずれも、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基及び炭素数2～4のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。また、式(3a)及び式(3b)において、 R^1 及び R^2 は、いずれも、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく；いずれも、メチル基又はエチル基であることがより好ましく；いずれも、メチル基であることが更に好ましい。アルキル化剤(3a)と、アルキル化剤(3b)とは相異なっているとしてもよいが、同一のアルキル化剤であることが好ましい。

[0067] 上述した反応工程1のうちの好ましい形態としては、式(2)中の環Aが

いずれも、ピロリジン環、2-メチルピロリジン環、3,4-ジメチルピロリジン環、2,5-ジメチルピロリジン環、3-ヒドロキシピロリジン環、ピペリジン環、4-メチルピペリジン環、4-メチルピペラジン環又はモルホリン環であるジアミン(2)と、式(3a)中、R¹がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はブチル基であり、且つ、Y_aが塩化物原子、臭素原子、ヨウ化素原子、MeSO₂O-で表されるスルホニルオキシ基、CF₃SO₂O-で表されるスルホニルオキシ基、PhSO₂O-で表されるスルホニルオキシ基、MeOSO₂O-で表されるスルホニルオキシ基、EtOSO₂O-で表されるスルホニルオキシ基、MeCOO-で表されるカルボキシ基又はEtCOO-で表されるカルボキシ基であるアルキル化剤(3a)と、当該アルキル化剤(3a)と同じ物質であるアルキル化剤(3b)と、を反応させる工程である。また、上述した反応工程1のうちのより好ましい形態としては、式(2)中の環Aがいずれもピロリジン環、ピペリジン環、4-メチルピペリジン環、又はモルホリン環であるジアミン(2)と、式(3a)中、R¹がメチル基又はエチル基であり、Y_aがヨウ素原子又はMeOSO₂O-で表されるスルホニルオキシ基であるアルキル化剤(3a)と、当該アルキル化剤(3a)と同じ物質であるアルキル化剤(3b)と、を反応させる工程である。

[0068] 反応工程1に供するジアミン(2)、アルキル化剤(3a)及びアルキル化剤(3b)の量は、上述した反応工程1のいずれの場合であっても、ジアミン(2)の物質質量[mol]に対し、アルキル化剤(3a)及びアルキル化剤(3b)の合計物質質量[mol]が、1.0以上となるようにすることができる。シクロヘキシレンジアミニウム塩(1a)の収率が高くなる傾向があるため、ジアミン(2)の物質質量に対する、アルキル化剤(3a)及びアルキル化剤(3b)の合計物質質量[mol]の割合の範囲は、上述したいずれの反応工程1であっても、1.0以上200以下であることが好ましく、1.0以上40以下であることがより好ましく、2.0以上10以下であることがさらに好ましい。

[0069] ジアミン（２）、アルキル化剤（３ a）及びアルキル化剤（３ b）の反応は、上述した反応工程１のいずれの場合であっても、溶媒中行うことが好ましい。反応工程１で用いることができる溶媒は、該反応を阻害しないものであればよく、例えば、芳香族炭化水素溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、ハロゲン溶媒、アミド溶媒、ウレア溶媒、ケトン溶媒、ニトリル溶媒、含硫黄化合物溶媒、アルコール及び水の群から選ばれる１以上の溶媒が挙げられる。具体的な溶媒には、芳香族炭化水素溶媒としてトルエン又はキシレン、エーテル溶媒としてジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、１，２-ジメトキシエタン又は１，４-ジオキサン、エステル溶媒として酢酸エチル又は酢酸ブチル、ハロゲン溶媒としてクロロホルム、四塩化炭素又はクロロベンゼン、アミド溶媒として N,N -ジメチルホルムアミド又は N,N -ジメチルアセトアミド、ウレア溶媒として１，３-ジメチル-２-イミダゾリジノン又は１，３-ジメチル-３，４，５，６-テトラヒドロピリミジン-２（１ H）-オン、ケトン溶媒としてアセトン又はメチルエチルケトン、ニトリル溶媒としてアセトニトリル、プロピオニトリル又はベンゾニトリル；含硫黄化合物溶媒としてジメチルスルホキシド又はスルホラン、アルコールとしてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール又はイソプロパノール等が、例示できる。これら溶媒を単独、又は二種類以上を任意の比率で混合して用いることもできる。

[0070] シクロヘキシレンジアミニウム塩（１ a）の収率が高くなりやすいため、反応工程１で用いることができる溶媒は上記ハロゲン溶媒、上記ニトリル溶媒又は上記アルコールが好ましく、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトニトリル、エタノール又はメタノールがより好ましい。

[0071] ジアミン（２）、アルキル化剤（３ a）及びアルキル化剤（３ b）の反応温度は、上述した反応工程１のいずれの場合であっても、上述の反応が進行する温度であればよく、例えば、 -80°C 以上、 -20°C 以上、 0°C 以上又は 20°C 以上であり、かつ、 200°C 以下又は 80°C 以下であることが挙げ

られる。ジアミン（２）、アルキル化剤（３ a）及びアルキル化剤（３ b）の反応温度の範囲は、上述した反応工程１のいずれの場合であっても、－８０℃以上２００℃以下、－２０℃以上８０℃以下、又は０℃以上８０℃以下が例示できる。

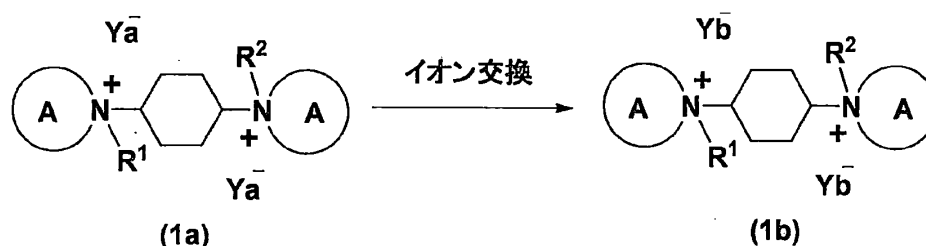
[0072] ジアミン（２）、アルキル化剤（３ a）及びアルキル化剤（３ b）の反応時間は、上述した反応工程１のいずれの場合であっても、反応に供するジアミン（２）、アルキル化剤（３ a）及びアルキル化剤（３ b）の量などに応じて適宜調整すればよく、例えば、１時間以上１００時間以下であることが挙げられる。

[0073] 本実施形態の製造方法は、上述した反応工程１に加え、シクロヘキシレンジアミニウム塩（１ a）を単離する工程（以下、「単離工程１」ともいう。）、及び、シクロヘキシレンジアミニウム塩（１ a）をイオン交換する工程（以下、「イオン交換工程１」ともいう。）の少なくともいずれか、をさらに有していてもよい。

[0074] 単離工程１は、反応工程１により得られる反応生成物からシクロヘキシレンジアミニウム塩（１ a）を単離する。単離方法は、該反応生成物からシクロヘキシレンジアミニウム塩（１ a）が単離である方法であればよく、公知の単離方法により単離すればよい。単離方法として、例えば、ろ過、デカンテーション、遠心分離、溶媒抽出、カラムクロマトグラフィー、分取薄層クロマトグラフィー、分取液体クロマトグラフィー、再結晶、再沈殿等の当業者が有機アンモニウム塩を精製する汎用的な手法が挙げられる。

[0075] イオン交換工程１は、反応工程１により得られるシクロヘキシレンジアミニウム塩（１ a）又は単離工程１により得られるシクロヘキシレンジアミニウム塩（１ a）をイオン交換することにより、式（１ b）で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩（以下、「シクロヘキシレンジアミニウム塩（１ b）」ともいう。）が得られる。

[化12]



[式(1a)中、 R^1 、 R^2 、環A、及び Ya^- は上述の通りである。式(1b)中、 R^1 、 R^2 、環A、及び Yb^- は上述の通りである。]

[0076] シクロヘキシレンジアミニウム塩(1a)のイオン交換方法は、シクロヘキシレンジアミニウム塩(1a)が所望のイオン交換体となる方法であればよく、公知のイオン交換方法であればよい。シクロヘキシレンジアミニウム塩(1a)のイオン交換方法として、例えば、イオン交換樹脂、若しくは、塩化水素及び臭化水素の溶液の少なくともいずれか(以下、「イオン交換溶液」ともいう。)と、シクロヘキシレンジアミニウム塩(1a)と、を接触させる方法が挙げられる。

[0077] イオン交換樹脂は所望の交換基 Yb^- を有するイオン交換樹脂であればよく、例えば、アンバーライトIRA-400、アンバーライトIRA-402、アンバーライトIRA-404、アンバーライトIRA-900、アンバーライトIRA-904、アンバーライトIRA-458、アンバーライトIRA-958、アンバーライトIRA-420、アンバーライトIRN-78、アンバーライトIRA-411、アンバーライトIRA-910、アンバーセップ900等が例示でき、アンバーライトIRA-900又はアンバーセップ900が好ましい。

[0078] シクロヘキシレンジアミニウム塩(1a)のイオン交換に用いるイオン交換溶液は所望の交換基 Yb^- を有する溶液であればよく、例えば、塩酸、塩化水素-酢酸エチル溶液、塩化水素-1,4-ジオキサン溶液、塩化水素-シクロペンチルメチルエーテル溶液、塩化水素-2-プロパノール溶液、塩化水素-メタノール溶液、塩化水素-酢酸溶液、臭化水素酸、又は臭化水素-

酢酸溶液が例示でき、塩酸又は塩化水素－酢酸エチルが好ましい。

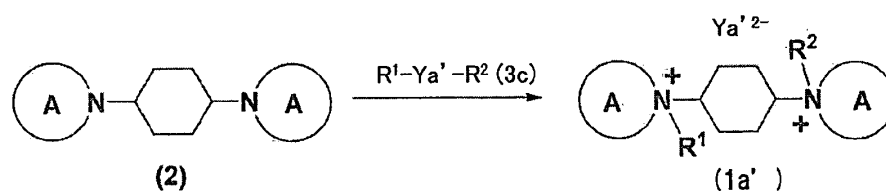
[0079] シクロヘキシレンジアミニウム塩（1 a）のイオン交換は溶媒中行うことが好ましい。シクロヘキシレンジアミニウム塩（1 a）のイオン交換に用いる溶媒は、該イオン交換を阻害しないものであればよく、例えば上記の反応工程 1 の説明にて例示したエーテル溶媒、エステル溶媒、ケトン溶媒、ニトリル溶媒、アルコール溶媒又は水が挙げられる。

[0080] <製造方法の実施形態 2>

本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、上述した実施形態 1 の製造方法に限定されるものではなく、その他の製造方法で製造されてもよい。例えば、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式（2）で表されるジアミン化合物（以下、「ジアミン（2）」ともいう。）、及び下記式（3 c）で表されるアルキル化剤（以下、「アルキル化剤（3 c）」ともいう。）を反応させる工程、を有する製造方法により製造することもできる。

[0081] 本実施形態の製造方法は、ジアミン（2）、及びアルキル化剤（3 c）を反応させる工程（以下、「反応工程 2」ともいう。）を有する。これにより、下記式（1 a'）で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩（以下、「シクロヘキシレンジアミニウム塩（1 a'）」ともいう。）を含む反応生成物が得られる。反応工程 2 における反応は、下記反応式で表すことができる。

[化13]



[式（2）中、環 A は上述の通りである。式（3 c）中、 R^1 、 R^2 及び Ya' は上述の通りである。式（1 a'）中、 R^1 、 R^2 、環 A 及び Ya'^{2-} は上述の通りである。]

- [0082] ジアミン (2) は、式 (2) で表されるジアミン化合物であればよく、好ましいジアミン (2) は、上述した実施形態 1 の反応工程 1 における好ましいジアミン (2) と同じである。
- [0083] アルキル化剤 (3 c) は、式 (3 c) で表される化合物であり、式 (3 c) において、 R^1 及び R^2 は、いずれも、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基及び炭素数 2 ～ 4 のジアルキルアミノ基の群から選択される 1 つ以上で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることが好ましい。また、式 (3 c) において、 R^1 及び R^2 は、いずれも、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることが好ましく；いずれも、メチル基又はエチル基であることがより好ましく；いずれも、メチル基であることが更に好ましい。
- [0084] 上述した反応工程 2 のうちの好ましい形態としては、式 (2) 中の環 A がいずれも、ピロリジン環、2-メチルピロリジン環、3, 4-ジメチルピロリジン環、2, 5-ジメチルピロリジン環、3-ヒドロキシピロリジン環、ピペリジン環、4-メチルピペリジン環、4-メチルピペラジン環又はモルホリン環であるジアミン (2) と、式 (3 c) 中の R^1 及び R^2 が、いずれもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はブチル基であり、且つ、 $Y a'$ が $-OSO_2O-$ で表されるスルホニルオキシ基、又は $-COO-$ で表されるカルボキシ基であるアルキル化剤 (3 c) と、を反応させる工程である。また、上述した反応工程 2 のうちのより好ましい形態としては、式 (2) 中の環 A がいずれもピロリジン環、又はピペリジン環であるジアミン (2) と、式 (3 c) 中、 R^1 及び R^2 がいずれもメチル基であり、且つ、 $Y a'$ が $-OSO_2O-$ で表されるスルホニルオキシ基であるアルキル化剤 (3 c) と、を反応させる工程である。
- [0085] 反応工程 2 に供するジアミン (2)、及びアルキル化剤 (3 c) の量は、上述した反応工程 2 のいずれの場合であっても、ジアミン (2) の物質量 [mol] に対する、アルキル化剤 (3 c) の物質量 [mol] の割合が、0.2 以上となるようにすることができる。シクロヘキシレンジアミニウム塩

(1 a') の収率が高くなる傾向があるため、ジアミン (2) の物質量に対する、アルキル化剤 (3 c) の物質量 [mol] の割合の範囲は、上述したいずれの反応工程 2 であっても、0.2 以上 1.0 以下であることが好ましく、0.3 以上 0.5 以下であることがより好ましく、0.5 以上 2.0 以下であることがさらに好ましい。

[0086] ジアミン (2)、及びアルキル化剤 (3 c) の反応は、上述した反応工程 2 のいずれの場合であっても、溶媒中行うことが好ましい。反応工程 2 で用いることができる溶媒は、上述した実施形態 1 の反応工程 1 で用いることができる溶媒と同じである。反応工程 2 におけるジアミン (2)、及びアルキル化剤 (3 c) の反応温度と反応時間についても、上述した実施形態 1 の反応工程 1 における反応温度と反応時間とそれぞれ同じである。

[0087] 本実施形態の製造方法は、上述した反応工程 2 に加え、シクロヘキシレンジアミニウム塩 (1 a') を単離する工程（以下、「単離工程 2」ともいう。）、及び、シクロヘキシレンジアミニウム塩 (1 a') をイオン交換する工程（以下、「イオン交換工程 2」ともいう。）の少なくともいずれか、をさらに有していてもよい。単離工程 2 及びイオン交換工程 2 は、上述した実施形態 1 の単離工程 1 及びイオン交換工程 1 とそれぞれ同じである。

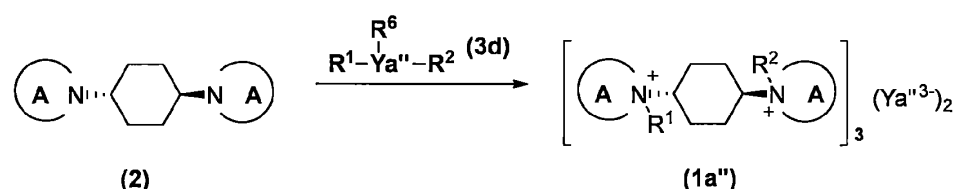
[0088] <製造方法の実施形態 3>

本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、上述した実施形態 1 の製造方法に限定されるものではなく、その他の製造方法で製造されてもよい。例えば、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、式 (2) で表されるジアミン化合物（以下、「ジアミン (2)」ともいう。）、及び下記式 (3 d) で表されるアルキル化剤（以下、「アルキル化剤 (3 d)」ともいう。）を反応させる工程、を有する製造方法により製造することもできる。

[0089] 本実施形態の製造方法は、ジアミン (2)、及びアルキル化剤 (3 d) を反応させる工程（以下、「反応工程 3」ともいう。）を有する。これにより、下記式 (1 a'') で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩（以下、

「シクロヘキシレンジアミニウム塩（1 a' '）」ともいう。）を含む反応生成物が得られる。反応工程3における反応は、下記反応式で表すことができる。

[化14]



[式(2)中、環Aは上述の通りである。式(3d)中、 R^1 、 R^2 及び $Y^{a''}$ は上述の通りである。式(1a'')中、 R^1 、 R^2 、環A及び $Y^{a''3}$ は上述の通りである。 R^6 は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、及び、炭素数2～8のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、炭素数1～4のアルキル基を表す。]

[0090] なお、式(1a'')中の R^6 は、式(1)中の R^1 及び R^2 と同義であり、具体的な置換基や好ましい置換基についても、上述した式(1)中の R^1 及び R^2 の具体的な置換基や好ましい置換基と同様である。

[0091] ジアミン(2)は、式(2)で表されるジアミン化合物であればよく、好ましいジアミン(2)は、上述した実施形態1の反応工程1における好ましいジアミン(2)と同じである。

[0092] アルキル化剤(3d)は、式(3d)で表される化合物であり、式(3d)において、 R^1 、 R^2 及び R^6 は、いずれも、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基及び炭素数2～4のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。また、式(3d)において、 R^1 、 R^2 及び R^6 は、いずれも、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく；いずれも、メチル基又はエチル基であることがより好ましく；いずれも、メチル基であることが更に好ましい。

- [0093] 上述した反応工程3のうちの好ましい形態としては、式(2)中の環Aがいずれも、ピロリジン環、2-メチルピロリジン環、3,4-ジメチルピロリジン環、2,5-ジメチルピロリジン環、3-ヒドロキシピロリジン環、ピペリジン環、4-メチルピペリジン環、4-メチルピペラジン環又はモルホリン環であるジアミン(2)と、式(3d)中の R^1 、 R^2 及び R^6 が、いずれもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はブチル基であり、且つ、 $Y a''$ が $O=P(O_3-)$ で表されるリン酸基であるアルキル化剤(3d)と、を反応させる工程である。また、上述した反応工程3のうちのより好ましい形態としては、式(2)中の環Aがいずれもピロリジン環、又はピペリジン環であるジアミン(2)と、式(3d)中、 R^1 、 R^2 及び R^6 がいずれもメチル基であり、且つ、 $Y a''$ が $O=P(O_3-)$ で表されるリン酸基であるアルキル化剤(3d)と、を反応させる工程である。
- [0094] 反応工程3に供するジアミン(2)、及びアルキル化剤(3d)の量は、上述した反応工程3のいずれの場合であっても、ジアミン(2)の物質質量[mol]に対する、アルキル化剤(3d)の物質質量[mol]の割合が、0.1以上となるようにすることができる。シクロヘキシレンジアミニウム塩(1a'')の収率が高くなる傾向があるため、ジアミン(2)の物質質量に対する、アルキル化剤(3d)の物質質量[mol]の割合の範囲は、上述したいずれの反応工程3であっても、0.2以上1.0以下であることが好ましく、0.25以上5.0以下であることがより好ましく、0.34以上2.0以下であることがさらに好ましい。
- [0095] ジアミン(2)、及びアルキル化剤(3d)の反応は、上述した反応工程3のいずれの場合であっても、溶媒中行うことが好ましい。反応工程3で用いることができる溶媒は、上述した実施形態1の反応工程1で用いることができる溶媒と同じである。反応工程3におけるジアミン(2)、及びアルキル化剤(3d)の反応温度と反応時間についても、上述した実施形態1の反応工程1における反応温度と反応時間とそれぞれ同じである。
- [0096] 本実施形態の製造方法は、上述した反応工程3に加え、シクロヘキシレン

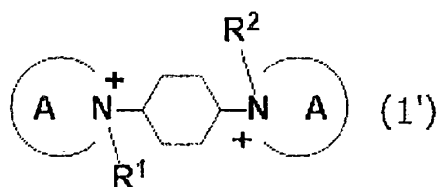
ジアミニウム塩（ $1a''$ ）を単離する工程（以下、「単離工程3」ともいう。）、及び、シクロヘキシレンジアミニウム塩（ $1a''$ ）をイオン交換する工程（以下、「イオン交換工程3」ともいう。）の少なくともいずれか、をさらに有していてもよい。単離工程3及びイオン交換工程3は、上述した実施形態1の単離工程1及びイオン交換工程1とそれぞれ同じである。

[0097] <ゼオライトの製造方法>

本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、公知の四級アンモニウム塩の用途に適用できる。このような用途として、例えば、遷移金属触媒の配位子及びゼオライト製造用の有機構造指向剤（以下、「SDA」ともいう。）の少なくともいずれかが挙げられる。本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、ゼオライト製造用シクロヘキシレンジアミニウム塩として使用することができ、更には大細孔ゼオライト製造用のSDAとして使用されることが好ましく、また更にはMSE型ゼオライト製造用のSDAとして使用されることがより好ましい。

[0098] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩を使用するゼオライトの製造方法（以下、「本実施形態のゼオライト製法」ともいう。）としては、式（1）で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を含む有機構造指向剤源、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水を含む組成物を結晶化させる結晶化工程、を有するゼオライトの製造方法が挙げられる。これにより、下記（1'）式で示されるシクロヘキシレンジアミニウムカチオンを含むゼオライト、更には下記（1'）式で示されるシクロヘキシレンジアミニウムカチオンを含むMSE型ゼオライトが得られる。さらに、本実施形態のゼオライト製法により、吸着剤用途に適したゼオライト、更には炭化水素吸着用途に適したゼオライトが得られる。

[化15]

[式中、 R^1 、 R^2 は及び環Aは上述の通りである]

[0099] 「アルミノシリケート」は、アルミニウム（Al）とケイ素（Si）とが酸素（O）を介したネットワークの繰返しからなる構造を有する複合酸化物である。アルミノシリケートのうち、その粉末X線回折（以下、「XRD」ともいう。）パターンにおいて、結晶性のXRDピークを有するものが「結晶性アルミノシリケート」であり、結晶性のXRDピークを有さないものが「非晶質アルミノシリケート」である。

[0100] 本実施形態におけるXRDパターンはCuK α 線を線源として測定され、測定条件として、以下の条件が挙げられる。

加速電流・電圧	: 50 mA・40 kV
線源	: CuK α 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)
測定モード	: 連続スキャン
スキャン条件	: 50° / 分
測定範囲	: $2\theta = 5^\circ$ から 45°
発散縦制限スリット	: 10 mm
発散／入射スリット	: 1°
受光スリット	: open
受光ソーラーズスリット	: 5°
検出器	: 半導体検出器 (D／tex Ultra)
フィルター	: Ni フィルター

[0101] 結晶性のXRDピークは、一般的な解析ソフト（例えば、SmartLab Studio II、リガク製）を使用したXRDパターンの解析においてピークトップの 2θ が特定され検出されるピークである。結晶性のXRD

ピークの半値幅（半値全幅）として $2\theta = 0.50^\circ$ 以下が例示できる。XRD パターンの解析条件として、以下の条件が挙げられる。

フィッティング条件	: 自動、バックグラウンドを精密化 分散型擬 Voigt 関数（ピーク形状）
バックグラウンド除去方法	: フィッティング方式
$K\alpha 2$ 除去方法	: $K\alpha 1 / K\alpha 2$ 比 = 0.497
平滑化方法	: B-Spline 曲線
平滑化条件	: 二次微分法、 σ カット値 = 3、 χ 閾値 = 1.5

[0102] アルミナに対するシリカのモル比等、本実施形態における組成は、一般的な誘導結合プラズマ発光分析装置（例えば、OPTIMA 7300 DV、PERKIN ELMER 社製）による ICP 分析により測定できる。

[0103] 「ゼオライト」とは、骨格原子（以下、「T 原子」ともいう。）が酸素（O）を介した規則的構造を有する化合物であり、T 原子が金属原子である化合物である。ゼオライトには、T 原子として、2 以上の金属原子が含有されていてもよい。なお、本実施形態において金属原子は、金属元素及び半金属元素の少なくともいずれかの原子である。金属元素としては、鉄（Fe）、チタン（Ti）、マンガン（Mn）及びアルミニウム（Al）の群から選ばれる 1 以上が例示でき、アルミニウムが好ましい。半金属元素としては、ホウ素（B）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）及びテルル（Te）の群から選ばれる 1 以上が例示でき、ケイ素が好ましい。なお、T 原子がアルミニウム（Al）とケイ素（Si）からなるゼオライトは、結晶性アルミノシリケートに該当する。結晶性アルミノシリケートには、T 原子がアルミニウムとケイ素のみからなる非置換型の結晶性アルミノシリケートと、T 原子を構成するアルミニウムとケイ素の一部が他の金属原子に置換した置換型の結晶性アルミノシリケートが含まれる。

[0104] 「ゼオライト類似物質」とは、T 原子が酸素を介した規則的構造を有する

化合物であり、T原子として少なくとも金属原子以外の原子（以下、「非金属原子」ともいう。）を含む化合物である。一例としては、ゼオライト類似物質には、T原子として、金属原子と非金属原子が含有される。具体的なゼオライト類似物質として、アルミノフォスフェート（A I P O）やシリコアルミノフォスフェート（S A P O）など、T原子としてリン（P）を含む複合リン化合物が例示できる。本実施形態におけるゼオライトは、T原子としてリンを含まないことが好ましく、リンを含まないことがより好ましい。

[0105] ゼオライトやゼオライト類似物質における「規則的構造（以下、「ゼオライト構造」ともいう。）」とは、国際ゼオライト学会（International Zeolite Association）のStructure Commissionが定めている構造コード（以下、単に「構造コード」ともいう。）で特定される骨格構造である。例えば、MSE構造は構造コード「MSE」として特定される骨格構造である。Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Fifth revised edition（2007）に記載された各構造のXRDパターン（以下、「参照パターン」ともいう。）との対比によって、ゼオライト構造は同定できる。例えば、当該文献に記載（p. 290、MCM-68）のMSEの参照パターンについて、 d （Å）が2以上、14以下であり、かつ相対強度（ I_{rel} ）が20以上のピークを抽出し（ d （Å）= 13.559、12.930、10.891、10.104、9.143、4.089）、抽出した各ピーク（以下、「参照ピーク」ともいう。）の80%以上について、各 d （Å）の相対誤差4%以下の範囲に試料の実測ピークが存在することで、試料の構造がMSEであると同定できる。なお、ある参照ピークの d （Å）の相対誤差4%以下の範囲に複数の実測ピークがある場合は、相対誤差がより小さい実測ピークを対応させる。ゼオライト構造に関し、骨格構造、結晶構造又は結晶相はそれぞれ同義で使用される。

[0106] 本実施形態において、「MSE型ゼオライト」など、「～型ゼオライト」

は、当該構造コードのゼオライト構造を有するゼオライトを意味し、好ましくは当該構造コードのゼオライト構造のみを有するゼオライトを意味し、より好ましくは当該構造コードのゼオライト構造を有する結晶性アルミノシリケートを意味する。

[0107] 以下、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩をS D Aとして使用するゼオライトの製造方法として、M S E型ゼオライトの製造方法を一例に挙げ、説明する。

[0108] 本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩をS D Aとして使用するM S E型ゼオライトの製造方法（以下、「本実施形態のM S E型ゼオライト製法」ともいう。）は、式（１）で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を含む有機構造指向剤源、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水を含む組成物（以下、「原料組成物」ともいう。）を結晶化させる結晶化工程（以下、単に「結晶化工程」ともいう。）、を有する製造方法である。

[0109] 原料組成物に含まれるシリカ源は、シリカ（ SiO_2 ）又はその前駆体となるケイ素化合物であり、例えば、コロイダルシリカ、無定型シリカ、珪酸ナトリウム、テトラエチルオルトシリケート、沈殿法シリカ、ヒュームドシリカ、結晶性アルミノシリケート及び非晶質アルミノシリケートの群から選ばれる１以上が挙げられ、コロイダルシリカ、結晶性アルミノシリケート、非晶質アルミノシリケート及び珪酸ナトリウムの群から選ばれる１以上であることが好ましく、コロイダルシリカ、非晶質アルミノシリケート及び珪酸ナトリウムの群から選ばれる１以上であることがより好ましく、コロイダルシリカ及び非晶質アルミノシリケートの少なくともいずれかであることが更に好ましく、コロイダルシリカであることが更に好ましい。

[0110] 原料組成物に含まれるアルミナ源は、アルミナ（ Al_2O_3 ）又はその前駆体となるアルミニウム化合物であり、例えば、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムゲル、塩化アルミニウム、非晶質アルミノシリケート、結晶性アルミノシリケート及び金属アルミニウムの群から選ばれる１以上が挙げられ、水酸化アルミニウム、硫酸

アルミニウム、結晶性アルミノシリケート及び非晶質アルミノシリケートの群から選ばれる1以上であることが好ましく、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムゲル、硫酸アルミニウム及び非晶質アルミノシリケートの群から選ばれる1以上であることがより好ましく、水酸化アルミニウムゲル及び非晶質アルミノシリケートの少なくともいずれかが更に好ましく、水酸化アルミニウムゲルが更に好ましい。

[0111] 原料組成物に含まれる有機構造指向剤源は、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩を含む。有機構造指向剤源に含まれる本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩は、上述した本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩であれば、いずれのシクロヘキシレンジアミニウム塩であってもよい。

[0112] 原料組成物に含まれる有機構造指向剤源は、好ましくは、式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-7)、(1-8)、(1-9)、(1-10)、(1-14)、(1-15)、(1-16)、(1-19)、(1-20)、(1-22)、(1-26)、(1-27)、(1-28)、(1-31)、(1-32)、(1-33)、(1-34)、(1-38)、(1-39)、(1-40)、(1-43)、(1-44)又は(1-46)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を1つ以上含み、更に好ましくは、式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-7)、(1-8)、(1-10)、(1-14)、(1-15)、(1-16)、(1-19)、(1-20)、(1-22)、(1-26)、(1-27)、(1-28)、(1-31)、(1-32)、(1-34)、(1-38)、(1-39)、(1-40)、(1-43)、(1-44)、(1-46)、(1-49)、(1-50)、(1-51)、(1-52)、(1-53)又は(1-54)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を1つ以上含み、特に好ましくは、式(1-2)、(1-4)、(1-8)、(1-26)、(1-28)、(1-32)、(1-34)、(1-53)又は(1-54)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を1つ以上含む。

[0113] また、原料組成物に含まれる有機構造指向剤源は、好ましくは式(1-2 t)、(1-3 t)、(1-4 t)、(1-7 t)、(1-8 t)、(1-9 t)、(1-10 t)、(1-14 t)、(1-15 t)、(1-16 t)、(1-19 t)、(1-20 t)、(1-22 t)、(1-26 t)、(1-27 t)、(1-28 t)、(1-31 t)、(1-32 t)、(1-33 t)、(1-34 t)、(1-38 t)、(1-39 t)、(1-40 t)、(1-43 t)、(1-44 t)、(1-46 t)、(1-49 t)、(1-50 t)、(1-51 t)、(1-52 t)、(1-53 t)又は(1-54 t)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を1つ以上含み、より好ましくは、式(1-2 t)、(1-3 t)、(1-4 t)、(1-7 t)、(1-8 t)、(1-10 t)、(1-14 t)、(1-15 t)、(1-16 t)、(1-19 t)、(1-20 t)、(1-22 t)、(1-26 t)、(1-27 t)、(1-28 t)、(1-31 t)、(1-32 t)、(1-34 t)、(1-38 t)、(1-39 t)、(1-40 t)、(1-43 t)、(1-44 t)、(1-46 t)、(1-49 t)、(1-51 t)、(1-53 t)又は(1-54 t)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を含み、また更に好ましくは、式(1-2 t)、(1-4 t)、(1-8 t)、(1-26 t)、(1-28 t)、(1-32 t)、(1-34 t)、(1-53 t)又は(1-54 t)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩を含む。

[0114] 原料組成物に含まれる有機構造指向剤は、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩を含んでいればよく、また、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩のみをSDAとして含んでいてもよい。一方、原料組成物は、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩に加え、MSE型ゼオライトを指向する公知のSDAや他のアンモニウム塩をさらに含んでいてもよい。原料組成物に含まれる有機構造指向剤は、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩に加え、例えば、MSE型ゼオライトを指向する公知のSDAとして、TEBOPカチオン及びジメチルジプロピルアンモニウムカチオ

ンの少なくともいずれかをさらに含んでもよい。

- [0115] 原料組成物に含まれるアルカリ源は、アルカリ金属元素を含む化合物であればよく、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物の少なくともいずれかが挙げられる。アルカリ金属はナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムの群から選ばれる1以上、ナトリウム及びカリウムの少なくともいずれか、ナトリウム及びカリウム、若しくは、カリウムが好ましい。原料組成物に含まれる具体的なアルカリ源として、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、水酸化カリウム及び塩化カリウムの群から選ばれる1つ以上、更には水酸化カリウム及び塩化カリウムの少なくともいずれか、また更には水酸化カリウム、が例示できる。また、原料組成物に含まれるアルカリ源は、シリカ源等の他の出発物質に含まれる事があり、これを原料組成物に含まれるアルカリ源として用いてもよい。アルカリ源を含む出発原料としては、コロイダルシリカ、珪酸ナトリウム、珪酸カリウムが例示できる。
- [0116] 水は、純水（イオン交換水）、超純水、工業用水、水道水や、シリカ源等の他の出発物質の溶媒としての水や構造水であることが挙げられる。
- [0117] 本実施形態のMSE型ゼオライト製法において、原料組成物における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、8以上、又は10以上であることが好ましく、100以下、50以下、40以下又は30以下であることが好ましい。原料組成物における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の範囲については、8以上100以下、8以上50以下、8以上40以下、8以上30以下、又は10以上30以下であることが好ましく、15以上30以下であることが特に好ましい。
- [0118] 本実施形態のMSE型ゼオライト製法において、原料組成物における SDA/SiO_2 は、0.01以上、又は0.03以上であることが好ましく、1.0以下、0.25以下又は0.15以下であることが好ましい。原料組成物における SDA/SiO_2 の範囲については、0.01以上1.0以下、0.01以上0.25以下、0.01以上0.15以下、又は0.03以上0.15以下であることが好ましい。なお、 SDA/SiO_2 におけるSDAは、原料組成物に含まれる本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩であ

る。

[0119] 本実施形態のMSE型ゼオライト製法において、原料組成物における M/SiO_2 は、0.10以上、0.15以上、0.20以上、又は0.25以上であることが好ましく、1.0以下、0.60以下、又は0.50以下であることが好ましい。原料組成物における M/SiO_2 の範囲については、0.10以上1.0以下、0.10以上0.60以下、0.15以上0.50以下、0.20以上0.50以下、又は0.25以上0.50以下であることが好ましい。なお、 M/SiO_2 におけるMは原料組成物に含まれるアルカリ金属である。

[0120] 本実施形態のMSE型ゼオライト製法において、原料組成物における OH/SiO_2 は、0.10以上、0.20以上、又は0.30以上であることが好ましく、1.0以下、0.80以下、又は0.60以下であることが好ましい。原料組成物における OH/SiO_2 の範囲については、0.10以上1.0以下、0.10以上0.80以下、0.10以上0.60以下、0.20以上0.60以下、又は0.30以上0.60以下であることが好ましい。

[0121] 本実施形態のMSE型ゼオライト製法において、原料組成物における H_2O/SiO_2 は、5以上、8以上、又は10以上であることが好ましく、1000以下、200以下、80以下、60以下、又は40以下であることが好ましい。原料組成物における H_2O/SiO_2 の範囲については、5以上1000以下、5以上200以下、5以上80以下、8以上60以下、又は10以上40以下であることが好ましい。

[0122] 本実施形態のMSE型ゼオライト製法において、原料組成物は、以下に示すモル組成のいずれかの組合せを有することが好ましい。

SiO_2/Al_2O_3 : 8以上、又は10以上、かつ
100以下、50以下、40以下又は30

以下

SDA/SiO_2 : 0.01以上又は0.03以上、かつ、

1.0 以下、 0.25 以下又は 0.15 以下
 M/SiO_2 : 0.10 以上、 0.20 以上又は 0.25 以上、
 かつ、 1.0 以下、 0.60 以下又は 0.50 以下
 OH/SiO_2 : 0.10 以上、 0.15 以上、 0.20 以上又は
 0.30 以上、かつ、 1.0 以下、 0.80 以下又は 0.60 以下
 H_2O/SiO_2 : 5 以上、 8 以上又は 10 以上、かつ、
 1000 以下、 200 以下、 80 以下、 60 以下
 下又は 40 以下

上記組成において SDA は、原料組成物に含まれる本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩であり、M は、原料組成物に含まれるアルカリ金属である。原料組成物に含まれるアルカリ金属は、ナトリウム及びカリウムの少なくともいずれかであることが好ましく、カリウムであることがより好ましい。

[0123] 原料組成物の特に好ましい組成としては、以下に示すモル組成が例示できる。

SiO_2/Al_2O_3 : 15 以上 30 以下
 SDA/SiO_2 : 0.01 以上 0.15 以下
 M/SiO_2 : 0.10 以上 0.50 以下
 OH/SiO_2 : 0.10 以上 0.50 以下
 H_2O/SiO_2 : 10 以上 40 以下

上記組成において SDA は、原料組成物に含まれる本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩であり、M は、原料組成物に含まれるアルカリ金属である。原料組成物に含まれるアルカリ金属は、ナトリウム及びカリウムの少なくともいずれかであることが好ましく、カリウムであることが好ましい。

[0124] 本明細書において、 SiO_2/Al_2O_3 は原料組成物中のアルミナに対するシリカのモル比であり、 OH/SiO_2 、 M/SiO_2 、 SDA/SiO_2 及び H_2O/SiO_2 は、それぞれ、原料組成物中のシリカに対する、水酸化物イ

オン、アルカリ金属、SDA（本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩）又は水のモル比である。Mはアルカリ金属であり、アルカリ金属がカリウムである場合、又は、アルカリ金属がナトリウムとカリウムである場合、 M/SiO_2 は、それぞれ、 K/SiO_2 、又は $(Na+K)/SiO_2$ となる。また、SDAは前記式（1-1'）又は（1-2'）のいずれかの式で示されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であることが好ましく、式（1-2t）、（1-3t）、（1-4t）、（1-7t）、（1-8t）、（1-9t）、（1-10t）、（1-14t）、（1-15t）、（1-16t）、（1-19t）、（1-20t）、（1-22t）、（1-26t）、（1-27t）、（1-28t）、（1-31t）、（1-32t）、（1-33t）、（1-34t）、（1-38t）、（1-39t）、（1-40t）、（1-43t）、（1-44t）、（1-46t）、（1-49t）、（1-50t）、（1-51t）、（1-52t）、（1-53t）又は（1-54t）で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であることがより好ましく、式（1-2t）、（1-4t）、（1-8t）、（1-26t）、（1-28t）、（1-32t）、（1-34t）、（1-53t）又は（1-54t）で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩であることが更に好ましい。

[0125] 結晶化促進のため、原料組成物は種晶を含んでいてもよい。種晶を含む場合、原料組成物の種晶の含有量は、原料組成物（種晶を含まない）中のケイ素をシリカ（ SiO_2 ）換算した質量に対する種晶中のケイ素をシリカ換算した質量割合（以下、「種晶含有量」ともいう。）として、0質量%超又は0.5質量%以上であり、10質量%以下、5質量%以下又は3.5質量%以下であることが挙げられる。原料組成物における種晶含有量の範囲は、例えば、0質量%超10質量%以下であること、0質量%超5質量%以下であること、0.5質量%以上5質量%以下であること、0.5質量%以上3.5質量%以下であることが例示できる。一方、本実施形態においては、原料組成物は種晶を含んでないこと（すなわち、種晶含有量が0質量%であること

）又は、結晶化促進に影響を及ぼさない程度に種晶を含有すること（例えば、種晶含有量として0質量%超0.05質量%以下）も許容され得る。

[0126] 原料組成物に含有され得る種晶は、結晶構造中にMSE型ゼオライトと共通するCBUをもつゼオライトであればよく、例えば、MSE、MFI、MOR、*BEA、FER、MEL、MTW及びCONの群から選ばれるいずれかゼオライト構造を有するゼオライトであることが好ましく、MSE、MFI、MOR、*BEA及びFERの群から選ばれるいずれかのゼオライト構造を有するゼオライトであることがより好ましく、MSE型ゼオライトであることが更に好ましい。

[0127] 本実施形態において、結晶化工程では原料組成物を結晶化する。結晶化は、原料組成物を水熱処理すればよい。水熱処理は、原料組成物を密閉耐圧容器に入れ、これを加熱すればよい。

[0128] 原料組成物を水熱処理する処理温度としては、80℃以上又は140℃以上を例示することができ、190℃以下又は180℃以下を例示することができる。原料組成物を水熱処理する処理温度の範囲としては、80℃以上190℃以下、80℃以上180℃以下、120℃以上180℃以下、140℃以上180℃以下、又は140℃以下又は170℃以下を例示することができる。

[0129] 原料組成物を水熱処理する処理時間としては、2時間以上500時間以下、10時間以上300時間以下、20時間以上200時間以下、又は50時間以上100時間以下を例示することができる。

[0130] 原料組成物を水熱処理する処理圧力としては、自生圧を例示することができる。

[0131] 原料組成物を水熱処理する水熱処理条件としては、以下の組み合わせを挙げることができる。

処理温度 : 80℃以上又は140℃以上、かつ、190℃以下又は180℃以下

処理時間 : 2時間以上500時間以下

処理圧力 : 自生圧

- [0132] 原料組成物を水熱処理する好ましい水熱処理条件としては、以下の組み合わせが挙げられる。

処理温度 : 120℃以上180℃以下

処理時間 : 10時間以上300時間以下

処理圧力 : 自生圧

- [0133] 原料組成物を水熱処理するより好ましい水熱処理条件としては、以下の組み合わせが挙げられる。

処理温度 : 140℃以下又は170℃以下

処理時間 : 50時間以上100時間以下

処理圧力 : 自生圧

- [0134] 結晶化における原料組成物の状態は任意であり、静置下又は攪拌下のいずれでもよいが、攪拌下であることが好ましい。

- [0135] 本実施形態のMSE型ゼオライト製法は、上述した結晶化工程に加え、洗浄工程、乾燥工程、SDA除去工程、又は、アンモニウム処理工程などの後処理工程をさらに含んでもよい。

- [0136] 洗浄工程は、結晶化工程により得られたMSE型ゼオライトを洗浄する。洗浄工程における洗浄方法は任意であるが、MSE型ゼオライトを十分量の純水と接触させることが例示できる。

- [0137] 乾燥工程は、結晶化工程により得られたMSE型ゼオライト、又は洗浄工程で洗浄されたMSE型ゼオライトから水分を除去する。乾燥工程における乾燥方法は任意であるが、MSE型ゼオライトを、大気中、100℃以上、150℃以下で2時間以上処理することが例示できる。

- [0138] SDA除去工程は、結晶化工程により得られたMSE型ゼオライト、洗浄工程で洗浄されたMSE型ゼオライト、又は、乾燥工程で乾燥されたMSE型ゼオライトに残存するSDAを除去する。SDA除去工程におけるSDA除去は、処理に供するMSE型ゼオライトの量や、提供する除去方法及び操作により適宜条件を設定すればよいが、SDA除去方法として、大気中、4

00℃以上700℃以下で、1～2時間処理することが挙げられる。

[0139] アンモニウム処理工程は、結晶化工程により得られたMSE型ゼオライト、洗浄工程で洗浄されたMSE型ゼオライト、乾燥工程で乾燥されたMSE型ゼオライト、又はSDA除去工程でSDAが除去されたMSE型ゼオライトからのアルカリ金属の除去、及び、カチオンタイプをアンモニウム型（以下、「NH₄⁺型」とする。）にする。アンモニウム処理工程におけるアンモニウム処理方法は、アンモニウムイオンを含有する水溶液とゼオライトと接触させることが挙げられる。なお、アンモニウム処理工程によって得られるNH₄⁺型のゼオライトを、さらに熱処理し、カチオンタイプがプロトン型（以下、「H⁺型」とする。）のMSE型ゼオライトとしてもよい。アンモニウム処理工程によって得られるNH₄⁺型のゼオライトをプロトン型にするための具体的な熱処理条件としては、大気中、500～700℃で、1～2時間、アンモニウム処理工程によって得られるNH₄⁺型のゼオライトを加熱する条件が例示できる。

[0140] 以上、製造する大細孔ゼオライトとしてMSE型ゼオライトを例示して、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩（1）を使用したゼオライトの製造方法を説明したが、他の大細孔ゼオライト、すなわち最大細孔が酸素12員環のゼオライト構造を有するゼオライトであってMSE型ゼオライト以外のものの製造において、本実施形態のシクロヘキシレンジアミニウム塩（1）をSDAとして使用してもよい。この場合、上記の原料組成物の組成及び結晶化条件を適宜設定すればよい。

[0141] <ゼオライト>

次に、本実施形態のMSE型ゼオライト製法によって製造されるゼオライトについて説明する。本実施形態のMSE型ゼオライト製法により得られるゼオライトは任意であるが、例えば、MSE型ゼオライトが挙げられる。

[0142] まず、本実施形態のMSE型ゼオライト製法によって製造される第1実施形態のMSE型ゼオライトについて説明する。第1実施形態のMSE型ゼオライトは、CuK α 線を線源として測定されるXRDパターンにおいて、下

記表 2 に示す X R D ピークを有する。以下の X R D ピークを有する M S E 型ゼオライトは、S T Z - 1 (S a g a m i - T o s o h - Z e o l i t e - 1) と命名された。

[表2]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
9. 1 8 ± 0. 2 1	3 0 ~ 4 0 0
4. 4 5 ± 0. 0 4	1 0 ~ 1 0 0
4. 3 2 ± 0. 0 8	1 0 ~ 7 0
4. 1 2 ± 0. 0 3	5 0 ~ 5 0 0
4. 0 5 ± 0. 0 3	8 4 ~ 2 0 0
3. 9 7 ± 0. 0 4	5 0 ~ 1 5 0
3. 8 4 ± 0. 0 8	1 0 0

表中の相対ピーク強度は $d = 3. 8 4 \pm 0. 0 8$ のピーク強度に対する相対強度

[0143] なお、表に示す X R D ピークを有するとは、X R D パターンにおいて、表に示す格子面間隔 d (Å) の範囲に表に示す相対ピーク強度を有するピークが確認できることを意味する。また、表に示す格子面間隔 d (Å) の範囲にピークが確認できるとは、格子面間隔 d (Å) の範囲にピークトップを有するピークが確認できることを意味する。

[0144] 第 1 実施形態の M S E 型ゼオライトは、好ましくは、その X R D パターンにおいて下記表 3 の X R D ピークを有する。

[表3]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
9.18 ± 0.14	30 ~ 350
4.45 ± 0.03	25 ~ 90
4.32 ± 0.05	10 ~ 50
4.11 ± 0.02	60 ~ 450
4.05 ± 0.03	84 ~ 160
3.97 ± 0.04	60 ~ 120
3.86 ± 0.06	100

表中の相対ピーク強度は $d = 3.86 \pm 0.06$
のピーク強度に対する相対強度

[0145] 第1実施形態のMSE型ゼオライトは、より好ましくは、そのXRDパターンにおいて下記表4のXRDピークを有する。

[表4]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
9.18 ± 0.08	30 ~ 250
4.45 ± 0.02	30 ~ 60
4.32 ± 0.03	10 ~ 40
4.11 ± 0.02	110 ~ 360
4.05 ± 0.03	84 ~ 160
3.97 ± 0.04	72 ~ 120
3.87 ± 0.05	100

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87 \pm 0.05$
のピーク強度に対する相対強度

[0146] 第1実施形態のMSE型ゼオライトは、さらにより好ましくは、そのXRDパターンにおいて下記表5のXRDピークを有する。

[表5]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.98±0.18	10~350
10.92±0.14	10~200
10.14±0.21	10~150
9.18±0.08	30~250
4.45±0.02	30~60
4.32±0.03	10~40
4.11±0.02	110~360
4.05±0.03	84~160
3.97±0.04	72~120
3.87±0.04	100
3.41±0.03	10~50
3.24±0.02	20~80

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87 \pm 0.04$
のピーク強度に対する相対強度

[0147] 第1実施形態のMSE型ゼオライトは、そのXRDパターンにおいて、表2に示すXRDピーク有していれば、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を含むものであってもよく、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を含まないものであってもよい。第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得るシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')は、上述した式(1')で表されるシクロヘキシレンジアミニウムカチオンであれば、いずれのシクロヘキシレンジアミニウムカチオンであってもよい。

[0148] 第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得るシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')において、式(1')中の R^1 及び R^2 は、いずれも、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基及び炭素数2~4のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基であることが好ましい。また、第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得るシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')において、式(1')中の R^1 及び R^2 は、いずれも、炭素数1~4のアル

キル基であることが好ましく；各々独立して、メチル基又はエチル基であることがより好ましく；いずれも、メチル基であることが更に好ましい。

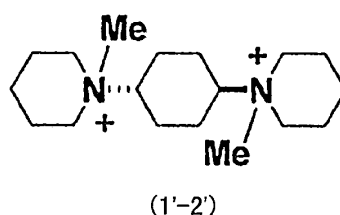
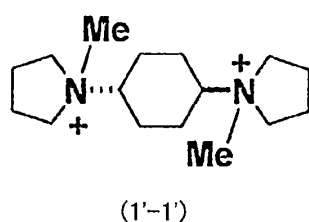
[0149] 第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得るシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')において、式(1')中の環Aは、いずれも、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、水酸基、オキソ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～8のアシルアミノ基、炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基、炭素数1～9のアミノカルボニル基及び炭素数2～6のジアルキルアミノ基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、架橋又は縮環を有していてもよい5員又は6員の含窒素複素環であることが好ましく；いずれも、ハロゲン原子及び炭素数1～4のアルキル基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、架橋又は縮環を有していてもよい5員又は6員の含窒素複素環であることがより好ましく；いずれも、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、水酸基、及びハロゲン原子からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、5員又は6員の含窒素複素環であることがより好ましく；いずれも、無置換の架橋又は縮環を有していてもよい5員又は6員の含窒素複素環であることが更に好ましく；いずれも、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、水酸基、オキソ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～8のアシルアミノ基、炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基、炭素数1～9のアミノカルボニル基及び炭素数2～6のジアルキルアミノ基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい、ピロリジン環又はピペリジン環であることが更に好ましく；いずれも、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよいピロリジン環

又はピペリジン環であることが更により好ましく；いずれも、無置換のピロリジン環又は無置換のピペリジン環であることが特に好ましい。

[0150] 第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得るシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')のうちの好ましい形態としては、式(1')中、 R^1 及び R^2 がいずれも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はブチル基であり、環Aがいずれも、ピロリジン環、2-メチルピロリジン環、3,4-ジメチルピロリジン環、2,5-ジメチルピロリジン環、3-ヒドロキシピロリジン環、ピペリジン環、4-メチルピペリジン環、4-メチルピペラジン環又はモルホリン環であるシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を挙げることができる。また、第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得るシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')のうちのより好ましい形態としては、式(1')中、 R^1 及び R^2 がいずれもメチル基であり、環Aがいずれもピロリジン環、又はピペリジン環であるシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を挙げることができる。

[0151] 第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得るシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')のうちの特に好ましい形態としては、下記式(1'-1')及び(1'-2')の少なくともいずれかで表されるシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を挙げることができる。

[化16]



[0152] 第1実施形態のMSE型ゼオライトにおいて、シリカに対するシクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')のモル比は、0以上0.2以下、又は0.001以上0.2以下であることが例示でき、0.02以上0.1以下であることが好ましい。なお、本明細書において、シリカに対するシクロヘ

キシレンジアミニウムカチオン（1'）のモル比が0とは、シクロヘキシレンジアミニウムカチオンが含まれていないことを意味する。

[0153] なお、第1実施形態のMSE型ゼオライトは、そのXRDパターンにおいて相対ピーク強度が10%未満のXRDピークを含んでいてもよく、このようなXRDピークはゼオライト構造の同定に考慮しなくてもよい。

[0154] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含まない第1実施形態のMSE型ゼオライトは、そのXRDパターンにおいて、下記表6に示すXRDピークを有することが好ましい。

[表6]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
9.18±0.14	50～400
4.45±0.03	10～100
4.32±0.05	10～25
4.11±0.02	50～300
4.05±0.03	84～120
3.97±0.04	50～100
3.86±0.06	100

表中の相対ピーク強度は $d = 3.86 \pm 0.06$
のピーク強度に対する相対強度

[0155] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含まない第1実施形態のMSE型ゼオライトは、そのXRDパターンにおいて下記表7に示すXRDピークを有することがより好ましい。

[表7]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
9.18±0.08	70~350
4.45±0.02	10~50
4.32±0.03	10~20
4.11±0.02	50~200
4.05±0.03	84~110
3.97±0.04	60~90
3.87±0.04	100

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87 \pm 0.04$
のピーク強度に対する相対強度

[0156] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含まない第1実施形態のMSE型ゼオライトは、そのXRDパターンにおいて、下記表8に示すXRDピークを有することがよりさらに好ましい。

[表8]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.98±0.18	20~200
10.92±0.14	30~100
10.14±0.21	30~80
9.18±0.08	70~350
4.45±0.02	10~50
4.32±0.03	10~20
4.11±0.02	50~200
4.05±0.03	84~110
3.97±0.04	60~90
3.87±0.04	100
3.41±0.03	20~40
3.24±0.02	40~70

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87 \pm 0.04$
のピーク強度に対する相対強度

- [0157] 本実施形態において、「シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）」を含まない」とは、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を実質的に含まなければよい。具体的には、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含まない第1実施形態のMSE型ゼオライトにおいて、シリカに対するシクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）のモル比は、0以上0.001以下であることが例示でき、0超0.001以下であることが好ましい。
- [0158] また、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含まない第1実施形態のMSE型ゼオライトは、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）に加え、他のSDAも含まないことがより好ましい。具体的には、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含まない第1実施形態のMSE型ゼオライトにおいて、シリカに対するSDA（シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含めた全てのSDA）のモル比が、0以上0.001以下であることが例示でき、0超0.001以下であることが好ましい。なお、シリカに対するSDAのモル比が0とは、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含めた全てのSDAが含まれていないことを意味する。
- [0159] 第1実施形態のMSE型ゼオライトにおいて、CuK α 線を線源とした場合の格子面間隔 $d = 3.84 \pm 0.08$ （Å）の範囲にピークトップを有するXRDピーク（以下、「基準ピーク」ともいう。）の半値幅は、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、 0.18° 以上又は 0.19° 以上であることが例示でき、また、 0.36° 以下又は 0.32° 以下が例示できる。第1実施形態のMSE型ゼオライトにおける基準ピークの半値幅の範囲としては、 0.18° 以上 0.36° 以下、 0.18° 以上 0.32° 以下、又は、 0.19° 以上 0.32° 以下が例示できる。
- [0160] 第1実施形態のMSE型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃比は、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、10以上又は

12以上であることが例示でき、また、40以下又は35以下であることが例示でき、また、その範囲は10以上40以下、12以上30以下、15以上30以下、16以上28以下、又は、17以上25以下が例示できる。

[0161] 第1実施形態のMSE型ゼオライトの平均結晶粒径は、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、0.005 μm 以上、0.008 μm 以上、0.01 μm 以上、0.05 μm 以上、0.07 μm 以上、0.09 μm 以上又は0.10 μm 超であることが例示でき、1.0 μm 以下、0.8 μm 以下、0.7 μm 以下、0.6 μm 以下、0.5 μm 以下又は0.3 μm 以下であること、が例示でき、またその範囲は0.01 μm 以上1.0 μm 以下、0.05 μm 以上0.8 μm 以下、0.07 μm 以上0.7 μm 以下、0.09 μm 以上0.5 μm 以下、又は、0.10 μm 超0.3 μm 以下が例示できる。

[0162] 第1実施形態のMSE型ゼオライトの平均結晶粒径は、上記の値において、小さいほど細孔内のイオンや分子の拡散がしやすくなり、優れた吸着材が得られることが期待できる。一方で平均結晶粒径が大きいほど、結晶構造が強固となり、耐熱性が高い吸着剤が得られることが期待できる。上記の理由から、第1実施形態のMSE型ゼオライトの平均結晶粒径は、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、好ましくは0.07 μm 以上0.7 μm 以下、より好ましくは0.09 μm 以上0.5 μm 以下、さらに好ましくは0.10 μm 超0.3 μm 以下である。

[0163] 本明細書において、「平均結晶径」とは、一次粒子の粒子径の平均値であり、また、一次粒子は、以下の条件による走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」ともいう。）観察で、独立して観察される最小単位の粒子である。SEM観察は、一般的な走査型電子顕微鏡（例えば、装置名：JSM-IT200、日本電子株式会社製）を使用して行えばよい。

加速電圧 : 6 mV

倍率 : 20,000 $\pm$ 5,000倍

[0164] 平均結晶径は、まず、SEM観察図において輪郭が途切れることなく観察

される一次粒子 100 ± 5 個を抽出し、抽出した一次粒子の最長径及び最短径を測定し、その平均値 $(= (\text{最長径} [\mu\text{m}] + \text{最短径} [\mu\text{m}]) \div 2)$ を求め、各一次粒子の結晶径とする。次に、各一次粒子の結晶径の平均値を求め、これを平均結晶径とすればよい。SEM観察図の数は、一次粒子が上述の個数観察できる数であればよく、1又は複数のSEM観察図を使用すればよい。複数のSEM観察図を用いる場合には、観察位置が異なる観察図を用いればよい。

[0165] 第1実施形態のMSE型ゼオライトは、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、任意のアルカリ金属を含んでいてもよく、第1実施形態のMSE型ゼオライトのアルミニウムに対するアルカリ金属元素のモル比（以下、「M/AI」ともいい、アルカリ金属元素がナトリウムである場合は「Na/AI」、カリウムである場合は「K/AI」ともいう。）は、例えば、0.1以上、0.2以上又は0.3以上であり、かつ、0.7以下又は0.6以下であることが挙げられ、その範囲として0.1以上0.7以下、0.2以上0.5以下、0.2以上0.4以下、又は、0.25以上0.3以下が例示できる。

[0166] 第1実施形態のMSE型ゼオライトは、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、セシウム(Cs)を有することが好ましい。これにより、炭化水素吸着剤等の用途に供したときに高い吸着特性を示しやすくなる。第1実施形態のMSE型ゼオライトのアルミニウムに対するセシウムのモル比（以下、「Cs/AI」ともいう。）は、例えば、0.2以上又は0.3以上であり、かつ、0.7以下又は0.6以下であることが挙げられ、その範囲として0.2以上0.7以下、又は0.3以上0.6以下が例示できる。一方で、第1実施形態のMSE型ゼオライトを触媒として用いる場合は、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、カチオンタイプがH⁺型であることが好ましく、細孔内にH⁺を残す観点で、セシウムを実質的に含まないことが好ましい。「セシウムを実質的に含まない」とは、第1実施形態のMSE型ゼオライトのアルミニウ

ムに対するセシウムのもル比（以下、「 Cs/AI 」ともいう）が0.1以下であればよい。なお、 Cs/AI が0とは、セシウムを含まれていないことを意味する。

[0167] 第1実施形態のMSE型ゼオライトは、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、公知のゼオライトの用途に適用することができ、例えば、吸着剤及び触媒の少なくともいずれか、並びに、これらの担体など、公知のゼオライトの用途に使用することができる。また、第1実施形態のMSE型ゼオライトは、上述した表2～8に示すいずれのXRDピークを有する場合であっても、炭化水素吸着剤及びその担体の少なくともいずれかとして使用することができる。

[0168] 第1実施形態のMSE型ゼオライトを用いた炭化水素の吸着は、炭化水素を含む流体と第1実施形態のMSE型ゼオライトとを接触させることで行うことができる。炭化水素を含む流体と第1実施形態のMSE型ゼオライトとの接触温度は、例えば、0℃以上500℃以下であることが例示できる。炭化水素を含む流体と第1実施形態のMSE型ゼオライトとの接触時間は、例えば、1時間～100時間であることが例示できる。第1実施形態のMSE型ゼオライトと接触させる流体には、炭化水素以外に水や窒素などの他の成分が含まれていてもよい。

[0169] 次に、本実施形態のMSE型ゼオライト製法によって製造される第2実施形態のMSE型ゼオライトについて説明する。第2実施形態のMSE型ゼオライトは、シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含む。

[0170] 第2実施形態のMSE型ゼオライトに含まれるシクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）は、式（1'）で表されるシクロヘキシレンジアミニウムカチオンであれば、いずれのシクロヘキシレンジアミニウムカチオンであってもよい。第2実施形態のMSE型ゼオライトに含まれる好ましいシクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）は、第1実施形態のMSE型ゼオライトに含まれ得る好ましいシクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）と同じである。

- [0171] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトにおいて、シリカに対するシクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）のモル比は、0.001超0.2以下であることが例示でき、0.02～0.1であることが好ましい。
- [0172] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトは、そのXRDパターンにおいて上記表2に示すXRDピークを有していることが好ましく、そのXRDパターンにおいて上記表3に示すXRDピークを有していることがより好ましく、そのXRDパターンにおいて上記表4に示すXRDピークを有していることがさらにより好ましい。
- [0173] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトにおいて、CuK α 線を線源とした場合の格子面間隔 $d = 3.87 \pm 0.04$ （Å）の範囲にピークトップを有するXRDピーク（以下、「基準ピーク」ともいう。）の半値幅は、 0.18° 以上又は 0.19° 以上であることが例示でき、また、 0.36° 以下又は 0.32° 以下が例示できる。第2実施形態のMSE型ゼオライトにおける基準ピークの半値幅の範囲としては、 0.18° 以上 0.36° 以下、 0.18° 以上 0.32° 以下、又は、 0.19° 以上 0.32° 以下が例示できる。
- [0174] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃比は、10以上又は12以上であることが例示でき、また、40以下又は35以下であることが例示でき、また、その範囲は10以上40以下、12以上30以下、15以上30以下、16以上28以下、又は、17以上25以下が例示できる。
- [0175] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン（1'）を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトの平均結晶粒径は、 $0.005 \mu\text{m}$ 以上、 $0.008 \mu\text{m}$ 以上、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上、 $0.09 \mu\text{m}$ 以上又は $0.10 \mu\text{m}$ 超であることが例示でき、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下又は 0.3

μm 以下であること、が例示でき、またその範囲は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下、 $0.07\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下、 $0.09\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下、又は、 $0.10\mu\text{m}$ 超 $0.3\mu\text{m}$ 以下が例示できる。

[0176] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトのMSE型ゼオライトの平均結晶粒径は、上記の値において、小さいほど細孔内のイオンや分子の拡散がしやすくなり、優れた吸着材が得られることが期待できる。一方で平均結晶粒径が大きいほど、結晶構造が強固となり、耐熱性が高い吸着剤が得られることが期待できる。上記の理由から、第2実施形態のMSE型ゼオライトの平均結晶粒径は、好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.09\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 超 $0.3\mu\text{m}$ 以下である。

[0177] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトは、任意のアルカリ金属を含んでいてもよく、第2実施形態のMSE型ゼオライトのアルミニウムに対するアルカリ金属元素のモル比(以下、「M/AI」ともいい、アルカリ金属元素がナトリウムである場合は「Na/AI」、カリウムである場合は「K/AI」ともいう。)は、例えば、 0.1 以上、 0.2 以上又は 0.3 以上であり、かつ、 0.7 以下又は 0.6 以下であることが挙げられ、その範囲として 0.1 以上 0.7 以下、 0.2 以上 0.5 以下、 0.2 以上 0.4 以下、又は、 0.25 以上 0.3 以下が例示できる。

[0178] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトは、セシウム(Cs)を有することが好ましい。これにより、炭化水素吸着剤等の用途に供したときに高い吸着特性を示しやすくなる。第2実施形態のMSE型ゼオライトのアルミニウムに対するセシウムのモル比(以下、「Cs/AI」ともいう。)は、例えば、 0.2 以上又は 0.3 以上であり、かつ、 0.7 以下又は 0.6 以下であることが挙げられ、その範囲として 0.2 以上 0.7 以下、又は 0.3 以上 0.6 以下が例示でき

る。一方で、第2実施形態のMSE型ゼオライトを触媒として用いる場合は、カチオンタイプがH⁺型であることが好ましく、細孔内にH⁺を残す観点で、セシウムを実質的に含まないことが好ましい。

[0179] シクロヘキシレンジアミニウムカチオン(1')を含む第2実施形態のMSE型ゼオライトは、公知のゼオライトの用途に適用することができ、例えば、吸着剤及び触媒の少なくともいずれか、並びに、これらの担体など、公知のゼオライトの用途に使用することができる。また、第2実施形態のMSE型ゼオライトは、炭化水素吸着剤及びその担体の少なくともいずれかとして使用することができる。

[0180] 第2実施形態のMSE型ゼオライトを用いた炭化水素の吸着は、炭化水素を含む流体と第2実施形態のMSE型ゼオライトとを接触させることで行うことができる。炭化水素を含む流体と第2実施形態のMSE型ゼオライトとの接触温度は、例えば、0℃以上500℃以下であることが例示できる。炭化水素を含む流体と第2実施形態のMSE型ゼオライトとの接触時間は、例えば、1時間～100時間であることが例示できる。第2実施形態のMSE型ゼオライトと接触させる流体には、炭化水素以外に水や窒素などの他の成分が含まれていてもよい。

実施例

[0181] 次に、本実施形態の実施例を示す。しかしながら、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0182] (¹H-NMR)

Ascend 400 (400MHz, Bruker製) 又はUltra Shield Plus 400 (400MHz, Bruker製) を使用して、試料の¹H-NMRペクトルを測定した。測定溶媒として、重クロロホルム(CDCI₃)、重メチルスルホキシド(DMSO-d₆) 又は重水(D₂O) を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)を用いて、試料の¹H-NMRスペクトルを測定した。測定データは、化学シフト、多重度、カップリング定数(Hz) 及び積分値の順に記載した。

[0183] (イオンクロマトグラフィー)

イオンクロマトグラフ（装置名：IC-2010，東ソー株式会社製）を使用し、試料の塩化物イオン濃度を以下の条件で測定を行った。

移動相：7.5 mmol/L NaHCO₃水溶液

+ 1.1 mmol/L Na₂CO₃水溶液

カラム：TSK gel Super IC AZ

(4.6 mm I.D. × 15 cm)

TSK gel guard column Super IC AZ

(4.6 mm I.D. × 1 cm)

カラム温度：40°C

流速：0.8 mL/min

注入量：30 µL

得られたピークから塩化物イオン濃度を定量し、イオン交換率を求めた。

[0184] (粉末X線回折)

一般的なX線回折装置（装置名：Ultima IV Protectus，リガク社製）を使用し、試料のXRDを測定した。測定条件は以下のとおりである。

加速電流・電圧：50 mA・40 kV

線源：Cu Kα線 (λ = 1.5405 Å)

測定モード：連続スキャン

スキャン条件：50°/分

測定範囲：2θ = 5° から 45°

発散縦制限スリット：10 mm

発散/入射スリット：1°

受光スリット：open

受光ソーラーズスリット：5°

検出器：半導体検出器 (D/tex Ultra)

フィルター：Niフィルター

試料測定の結果得られたXRDのパターンを、一般的な解析ソフト（例えば、SmartLab Studio II、リガク製）を使用して下記条件で解析し、参照パターンと比較することによって、試料のゼオライト構造を同定した。

フィッティング条件	: 自動、バックグラウンドを精密化 分散型擬Voigt関数（ピーク形状）
バックグラウンド除去方法	: フィッティング方式
$K\alpha 2$ 除去方法	: $K\alpha 1 / K\alpha 2$ 比 = 0.497
平滑化方法	: B-Spline曲線
平滑化条件	: 二次微分法、 σ カット値 = 3、 χ 閾値 = 1.5

[0185]（組成分析、ケイ素、アルミニウムの定量）

フッ酸（HF：48質量%）と硝酸（HNO₃：60質量%）を純水で混合希釈して調製した水溶液（HF：0.96質量%、HNO₃：1.2質量%）10mLに試料2mg（SiO₂/Al₂O₃、Na/Al、K/Alの算出）または10mg（Cs/Alの算出）を溶解して透明な試料溶液を調製した。一般的な誘導結合プラズマ発光分析装置（装置名：OPTIMA 3300 DV、PERKIN ELMER社製）を用いて、当該試料溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）で測定した。得られたケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、セシウム（Cs）のモル濃度から、試料のSiO₂/Al₂O₃、Na/Al、K/Al及びCs/Alを算出した。

[0186]（平均結晶径）

以下の条件で取得したSEM観察図において輪郭が途切れることなく観察される一次粒子100±5個を抽出し、抽出した一次粒子の最長径及び最短径を測定し、その平均値（=（最長径[μm] + 最短径[μm]）÷2）を求め、各一次粒子の結晶径を得た。次に、各一次粒子について、結晶径の平均値を求め、これを平均結晶径とした。なお、一つのSEM観察図で、一次

粒子が 100 ± 5 個抽出できない場合には、観察位置が異なる複数のSEM観察図を使用した。

[0187] (熱分析測定)

一般的な熱分析装置(装置名:EXSTRA6000 TG/DTA6200, 日立ハイテクサイエンス社製)を使用し、以下の条件で測定を行った。

測定温度, 昇温時間 : 30°C から 700°C , $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$

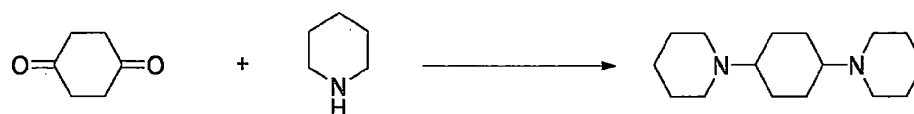
測定雰囲気, 流速 : 空気気流下, $50\text{ mL}/\text{分}$

測定試料質量 : 10 mg

得られた重量減少曲線のうち、 200°C 以上 700°C 以下の領域に該当する重量減少をSDAと帰属し、試料のSDA/Siモル比を算出した。

[0188] 合成例1

[化17]

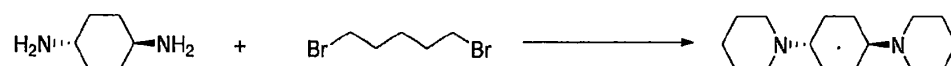


枝付きフラスコをアルゴン雰囲気下とした後、これに1,4-シクロヘキサジオン(8.08 g , 72.0 mmol)、1,2-ジクロロエタン(145 mL)を加えた。その後、氷浴で冷却し、ピペリジン(16.0 mL , 162 mmol)、酢酸(0.824 mL , 14.4 mmol)を順に加え、1時間攪拌した。その後、トリアセトキシ水素化ホウ素ナトリウム(45.8 g , 220 mmol)を添加し、室温で16時間攪拌した。その後 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液(420 mL)を加えて水層のpHが10以上であることを確認し、酢酸エチル($120\text{ mL} \times 3$)で抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、回転式エバポレーターで揮発成分を留去することで、1,1'-((1,4-シクロヘキサジイル)ジピペリジン(収量 18.5 g , 収率quant., シス:トランス比率=61:39)を赤褐色固体として得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) δ (ppm) :

2.52–2.46 (m, 3.1H, *trans* isomer), 2.46–2.37 (m, 4.9H, *cis* isomer), 2.24–2.10 (m, 2H), 1.97–1.78 (m, 4H), 1.63–1.50 (m, 8H), 1.47–1.22 (m, 8H)。

[0189] 合成例2

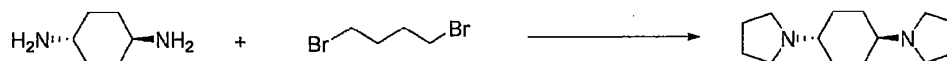
[化18]



枝付きフラスコをアルゴン雰囲気下とした後、これに *trans*-1,4-ジアミノシクロヘキサン (16.2g, 0.142mol)、炭酸カリウム (124g, 0.897mol)、アセトニトリル (500mL) 及び 1,5-ジブロモペンタン (40.5mL, 0.299mol) を加え、65時間加熱還流した。加熱還流後、室温へ放冷し、これにクロロホルム (700mL) を加え、白色不溶物をろ別した。回転式エバポレーターでアセトニトリルおよびクロロホルムを除去し、クロロホルムおよび水で分液抽出した後、再び回転式エバポレーターでクロロホルムを除去することで、*trans*-1,1'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ジピペリジン (収量34.2g, 収率96%) の淡橙色固体を得た。¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 2.49 (t, J=5.0Hz, 8H), 2.26–2.13 (m, 2H), 1.98–1.87 (m, 4H), 1.61–1.52 (m, 8H), 1.46–1.37 (m, 4H), 1.34–1.20 (m, 4H)。

[0190] 合成例3

[化19]

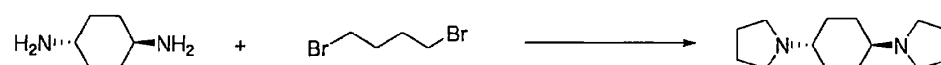


枝付きフラスコをアルゴン雰囲気下とした後、これに *trans*-1,4-

ージアミノシクロヘキサン (22.8 g, 0.200 mol)、炭酸カリウム (170 g, 1.23 mol)、アセトニトリル (800 mL) 及び 1, 4-ジブロモブタン (50.0 mL, 0.424 mol) を加え、18時間加熱還流した。加熱還流後、室温へ放冷し、これにクロロホルム (1.00 L) を加え、白色不溶物をろ別した。回転式エバポレーターでアセトニトリルおよびクロロホルムを除去し、クロロホルムおよび水で分液抽出した後、再び回転式エバポレーターでクロロホルムを除去することで、trans-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジン (収量17.4 g, 収率39%) の白色固体を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.65–2.52 (m, 8H), 2.10–1.90 (m, 6H), 1.84–1.72 (m, 8H), 1.36–1.22 (m, 4H)。

[0191] 合成例4

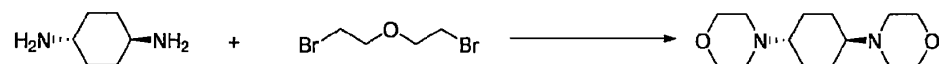
[化20]



枝付きフラスコをアルゴン雰囲気下とした後、trans-1, 4-ジアミノシクロヘキサン (75.0 g, 657 mmol)、アセトニトリル (300 mL)、水酸化ナトリウム水溶液 (約9.0M, 447 g, 2.96 mol)、1, 4-ジブロモブタン (157 mL, 1.31 mol) を加え、16時間加熱還流した。室温へ放冷後に析出した白色結晶をろ別し、純水 (600 mL) で洗浄することで、trans-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジン (収量84.0 g, 収率58%) の白色固体を得た。

[0192] 合成例5

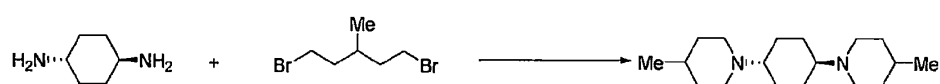
[化21]



200 mL 枝付きフラスコをアルゴン雰囲気下とした後、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン (2.05 g, 18.0 mmol)、炭酸カリウム (15.0 g, 109 mmol)、アセトニトリル (75.0 mL)、ビス(2-ブロモエチル)エーテル (5.00 mL, 40.1 mmol) を加え、17 時間加熱還流した。室温へ放冷後クロロホルム (100 mL) を加え、白色不溶物をろ別した。アセトニトリルおよびクロロホルムを減圧除去し、得られた粗生成物をクロロホルムおよび水で分液抽出した後、有機層を減圧濃縮し、ヘキサンで洗浄することで、trans-1,4-ジモルホリノシクロヘキサン (収量 4.09 g, 収率 90%) の薄茶色結晶を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3.74–3.68 (m, 8H), 2.59–2.51 (m, 8H), 2.20–2.09 (m, 2H), 2.07–1.94 (m, 4H), 1.31–1.16 (m, 4H)。

[0193] 合成例 6

[化22]

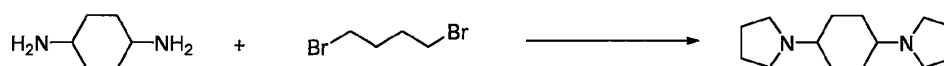


200 mL 枝付きフラスコをアルゴン雰囲気下とした後、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン (1.56 g, 13.7 mmol)、炭酸カリウム (11.4 g, 82.2 mmol)、アセトニトリル (44.0 mL)、1,5-ジブロモペンタン (3.50 mL, 28.9 mmol) を加え、17 時間加熱還流した。室温へ放冷後クロロホルム (100 mL) を加え、白色不溶物をろ別した。アセトニトリルおよびクロロホルムを減圧除去し、得られた粗生成物をクロロホルムおよび水で分液抽出した後、有機層を減

圧濃縮することで、1, 4-ビス(4-メチルピペリジン-1-イル)シクロヘキサン(ジアステレオマー混合物, 比率0.06:1, 収量3.95g, 収率quant.)の白色固体を得た。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.92–2.81(m, 4H), 2.26–1.87(m, 10H), 1.67–1.56(m, 4H), 1.40–1.14(m, 10H), 0.93(d, J=6.6Hz, 0.3H), 0.90(d, J=6.2Hz, 5.7H)。

[0194] 合成例7

[化23]



枝付きフラスコをアルゴン雰囲気下とした後、これに1, 4-ジアミノシクロヘキサン(trans/cis=66:34)(9.13g, 80.0mmol)、アセトニトリル(40mL)、水酸化ナトリウム水溶液(約9.0M, 56.0g, 400mmol)及び1, 4-ジブロモブタン(18.9mL, 160mmol)を加え、2時間加熱還流した。加熱還流後、室温へ放冷し、これに純水(100mL)を加え、析出してきた白色不溶物をろ取した。純水(約100mL)で洗浄した後に、加熱真空乾燥することで1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジン(収量8.17g, 収率46%, trans/cis=72:28)の白色固体を得た。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ(ppm): 2.63–2.52(m, 5.8H, trans isomer), 2.52–2.46(m, 2.2H, cis isomer), 2.10–1.86(m, 6H), 1.84–1.67(m, 8H), 1.58–1.42(m, 1.1H, cis isomer), 1.36–1.22(m, 2.90H, trans isomer)。

[0195] (シクロヘキシレンジアミニウム塩の合成)

実施例1-1

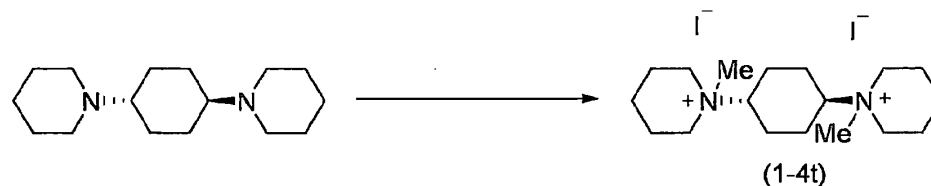
[化24]



ナスフラスコに1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジン (18.4 g, 72.0 mmol)、アセトニトリル (120 mL)、イソプロピルアルコール (120 mL)、ヨードメタン (18.3 mL, 290 mmol) を加え、50℃で16時間攪拌した。室温へ放冷後ろ過し、熱エタノール (20.0 mL) で3回洗浄することで、1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ビス (1-メチルピペリジニウム) = ジヨージド ((1-4) 式; 収量9.00 g, 収率25%、シス:トランス比率=15:85) の白色固体を得た。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 3.67 (m, 1.7 H, trans isomer), 3.50 (m, 0.3 H, cis isomer), 3.43-3.22 (m, 8 H), 2.87 (s, 0.9 H, cis isomer), 2.85 (s, 5.1 H, trans isomer), 2.43-2.29 (m, 3.4 H, trans isomer), 2.06-2.01 (m, 0.6 H, cis isomer), 1.85-1.46 (m, 16 H)。

[0196] 実施例 1-2

[化25]

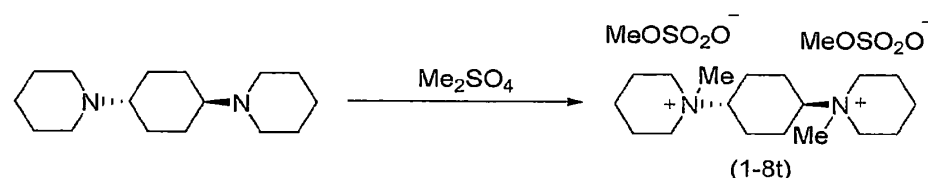


ナスフラスコに trans-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジン (1.31 g, 5.21 mmol)、クロロホルム (15.0 mL)、ヨードメタン (1.30 mL, 20.8 mmol) を加え、50

℃で16時間攪拌した。室温へ放冷後ろ過し、エタノール(15.0 mL)で2回洗浄することで、*trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ビス(1-メチルピペリジニウム)=ジヨージド((1-4t)式; 収量1.74 g, 収率62%)の淡橙色固体を得た。¹H-NMR(400 MHz, D₂O) δ(ppm): 3.57–3.46 (m, 2H), 3.43–3.25 (m, 8H), 2.86 (s, 6H), 2.40–2.30 (m, 4H), 1.87–1.50 (m, 16H)。

[0197] 実施例1-3

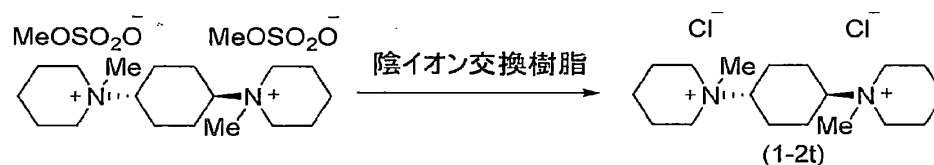
[化26]



ナスフラスコに*trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピペリジン(30.3 g, 0.121 mol)、アセトニトリル(250 mL)、硫酸ジメチル(24.1 mL, 0.254 mol)を加え、室温で24時間攪拌した。ろ過した後、酢酸エチル(100.0 mL×2)で洗浄することで、*trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ビス(1-メチルピペリジニウム)=ビス(メチルスルファート)((1-8t)式; 収量51.8 g, 収率85%)の淡橙色固体を得た。¹H-NMR(400 MHz, D₂O) δ(ppm): 3.65 (s, 6H), 3.53–3.43 (m, 2H), 3.41–3.22 (m, 8H), 2.85 (s, 6H), 2.40–2.29 (m, 4H), 1.86–1.49 (m, 16H)。

[0198] 実施例1-4

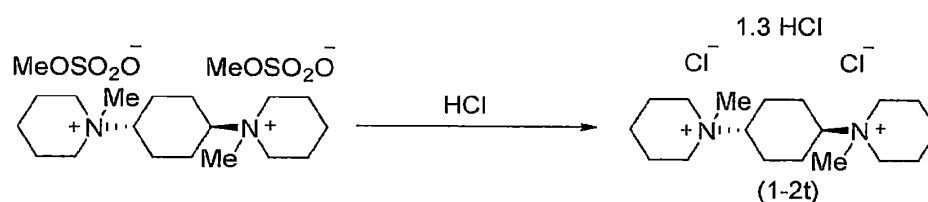
[化27]



trans-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジニウム=ビス(メチルスルファート) (3. 11 g, 6. 19 mmol) の水溶液 (100 mL) に対し、陰イオン交換樹脂 (オルガノ製, アンバーライト (登録商標) IRA-400J CL, 50 mL) を添加し、12時間静置した。ろ過により前記の陰イオン交換樹脂を分離した後、回転式エバポレーターで濃縮を行い、60℃で真空乾燥を行うことで、trans-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ビス(1-メチルピペリジニウム)=ジクロリド ((1-2t) 式; 収量 2. 35 g, 収率 quant.) の淡黄色固体を得た。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ (ppm) : 3. 55-3. 42 (m, 2H), 3. 42-3. 22 (m, 8H), 2. 84 (s, 6H), 2. 39-2. 27 (m, 4H), 1. 86-1. 47 (m, 16H)。

[0199] 実施例 1-5

[化28]

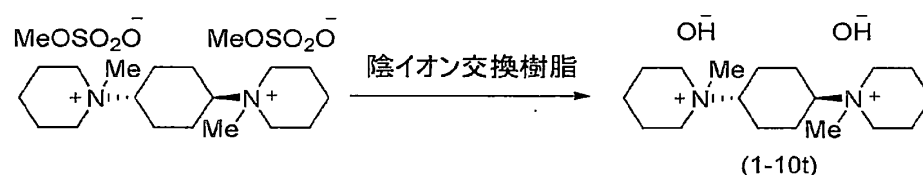


ナスフラスコに trans-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジニウム=ビス(メチルスルファート) (51. 8 g, 103 mmol)、酢酸エチル (210 mL)、塩化水素 (4. 0 M 酢酸エチル溶液, 260 mL, 1. 04 mol) を加え、室温で17時間攪拌した。ろ過した後、酢酸エチル (100 mL × 2) で洗浄することで、trans-1

, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ビス (1-メチルピペリジニウム) = ジクロリド 塩化水素付加物 ((1-2t) 式; 収量 41.7 g, 収率 quant.) の白色固体を得た。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 6.43 (br, 7.25 H), 3.84-3.70 (m, 2 H), 3.52-3.31 (m, 8 H), 2.88 (s, 6 H), 2.27-2.12 (m, 4 H), 1.91-1.49 (m, 16 H)。

[0200] 実施例 1-6

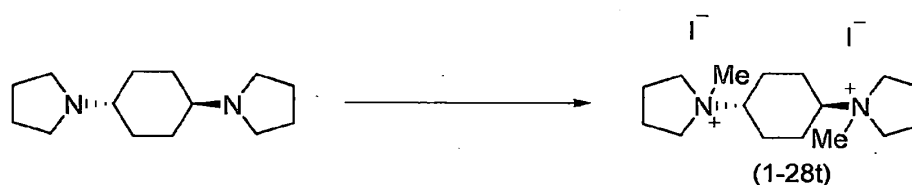
[化29]



trans-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジニウム = ビス (メチルスルファート) (3.92 g, 7.80 mmol) の水溶液 (100 mL) に対し、陰イオン交換樹脂 (シグマ-アルドリッチ製, アンバーセップ (登録商標) 900, OH 型, 100 mL) を添加し、12 時間静置した。ろ過により前記の陰イオン交換樹脂を分離した後、回転式エバポレーターで濃縮を行うことで、trans-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ビス (1-メチルピペリジニウム) = ジヒドロキシド ((1-10t) 式; 13.8 重量% 水溶液, 収量 14.1 g, 収率 79%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 3.52-3.38 (m, 2 H), 3.38-3.17 (m, 8 H), 2.80 (s, 6 H), 2.42-2.22 (m, 4 H), 1.86-1.41 (m, 16 H)。

[0201] 実施例 1-7

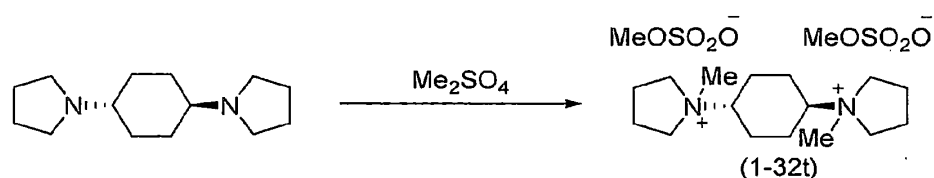
[化30]



ナスフラスコに *trans*-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピロリジン (1. 57 g, 7. 08 mmol)、クロロホルム (20. 0 mL)、ヨードメタン (2. 00 mL, 32. 1 mmol) を加え、55 °C で 16 時間攪拌した。室温へ放冷後ろ過し、アセトンで洗浄することで、*trans*-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ビス (1-メチルピロリジニウム) = ジヨージド ((1-28t) 式; 収量 3. 35 g, 収率 93 %) の淡橙色固体を得た。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ (ppm) : 3. 62-3. 51 (m, 4 H), 3. 43-3. 28 (m, 6 H), 2. 82 (s, 6 H), 2. 33-2. 22 (m, 4 H), 2. 21-2. 06 (m, 8 H) 1. 89-1. 75 (m, 4 H)。

[0202] 実施例 1-8

[化31]

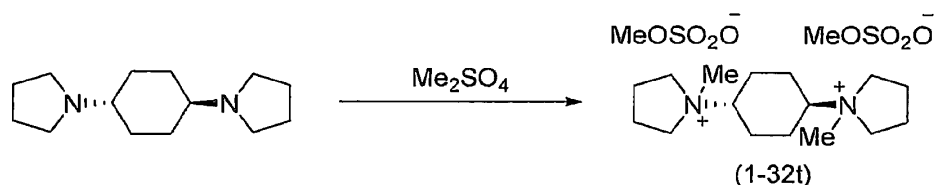


ナスフラスコに *trans*-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピロリジン (17. 0 g, 76. 5 mmol)、アセトニトリル (250 mL)、硫酸ジメチル (18. 0 mL, 0. 190 mol) を加え、室温で 16 時間攪拌した。ろ過した後、アセトンで洗浄することで、*trans*-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピロリジニウム = ビス (メチルスルファート) の白色固体を得た。また、ろ液を濃縮し、エタノールで洗浄することで、*trans*-1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピロリジニウム = ビス (メチルスルファート) の白色固体を得た。

ル)ビス(1-メチルピロリジニウム)=ビス(メチルスルファート)((1-32t)式)の白色固体を得た。これらの白色固体を統合することで、*trans*-1, 1'-((1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジニウム=ビス(メチルスルファート)(収量26.6g, 収率73%)を得た。¹
¹H-NMR(400MHz, D₂O) δ(ppm): 3.67(s, 6H), 3.60-3.53(m, 4H), 3.42-3.25(m, 6H), 2.83(s, 6H), 2.33-2.23(m, 4H), 2.22-2.09(m, 8H), 1.88-1.72(m, 4H)。

[0203] 実施例1-9

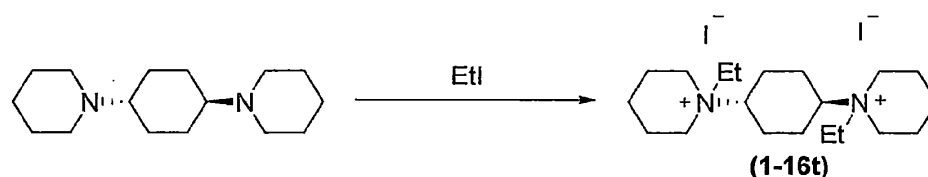
[化32]



ナスフラスコに *trans*-1, 1'-((1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジン)(129g, 581mmol)、アセトニトリル(650mL)、硫酸ジメチル(170mL, 1.74mol)を加え、室温で18時間攪拌した。固体をろ取した後、アセトンで洗浄することで、*trans*-1, 1'-((1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジニウム=ビス(メチルスルファート)の白色固体を得た。また、ろ液を静置することで生じた白色固体をアセトンで洗浄することで、*trans*-1, 1'-((1, 4-シクロヘキサンジイル)ビス(1-メチルピロリジニウム)=ビス(メチルスルファート)の白色固体を得た。これらの白色固体を統合することで、*trans*-1, 1'-((1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジニウム=ビス(メチルスルファート)((1-32t)式; 収量238g, 収率87%)を得た。

[0204] 実施例1-10

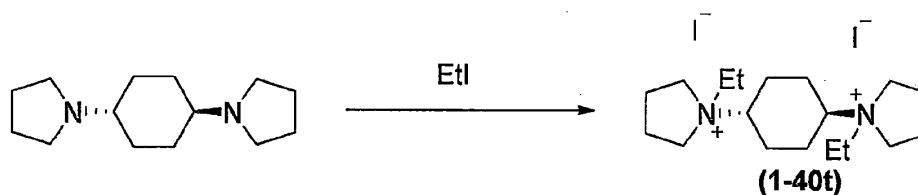
[化33]



ナスフラスコに *trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピペリジン (2. 62 g, 10. 5 mmol)、クロロホルム (10 mL)、ヨードエタン (3. 00 mL, 37. 3 mmol) を加え、55℃で88時間攪拌した。生じた固体をろ取した後、アセトンで洗浄することで、*trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ビス(1エチルピペリジニウム) = ジヨージド ((1-16t) 式; 収量3. 94 g, 収率67%) の白色固体を得た。¹H-NMR (400MHz, D₂O) δ (ppm): 3. 56-3. 45 (m, 2H), 3. 41 (q, J=7. 5 Hz, 4H), 3. 36-3. 18 (m, 8H), 2. 37-2. 23 (m, 4H), 1. 91-1. 44 (m, 16H), 1. 20 (t, J=7. 5 Hz, 6H)。

[0205] 実施例1-11

[化34]

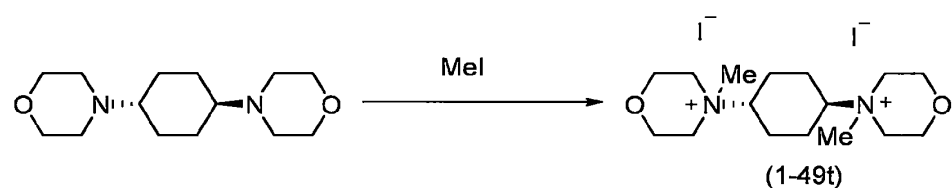


100mLナスフラスコに *trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジン (733 mg, 3. 30 mmol)、アセトニトリル (10. 0 mL)、ヨードメタン (1. 00 mL, 12. 4 mmol) を加え、60℃で18時間攪拌した。室温へ放冷後固体をろ取し、アセトンで洗浄することで、*trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ビス(1-エチルピロリジニウム) = ジヨージド ((1-40t) 式;

収量 1.73 g, 収率 98%) の白色固体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 3.58–3.32 (m, 10H), 3.35 (q, $J=7.1\text{ Hz}$, 4H), 2.32–2.23 (m, 4H), 2.08–1.97 (m, 8H), 1.79–1.64 (m, 4H), 1.24 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 6H)。

[0206] 実施例 1–12

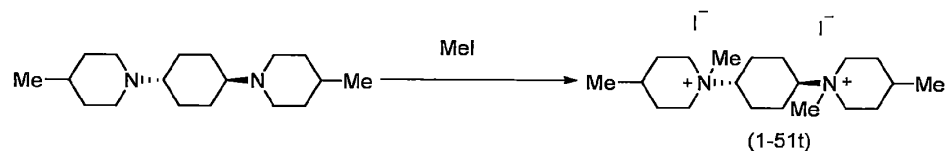
[化35]



100 mL ナスフラスコに *trans*-1,4-ジモルホリノシクロヘキサン (1.54 g, 6.07 mmol)、アセトニトリル (10.0 mL)、ヨードメタン (1.51 mL, 24.2 mmol) を加え、45℃で16時間攪拌した。室温へ放冷後固体をろ取し、アセトンで洗浄することで、*trans*-4,4'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ビス(4-メチル-4-モルホリウム)＝ジヨージド (1-49t) 式；収量 3.10 g, 収率 95%) の白色固体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 4.04–3.94 (m, 8H), 3.62–3.52 (m, 2H), 3.51–3.45 (m, 8H), 3.03 (s, 6H), 2.48–2.36 (m, 4H), 1.84–1.71 (m, 4H)。

[0207] 実施例 1–13

[化36]

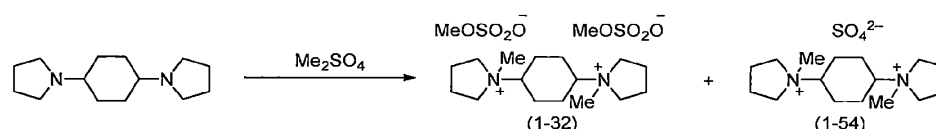


100 mL ナスフラスコに 1,4-ビス(4-メチルピペリジン-1-イ

ル) シクロヘキサン (2.00 g, 7.17 mmol)、クロロホルム (15.0 mL)、ヨードメタン (2.00 mL, 32.1 mmol) を加え、55℃で16時間攪拌した。室温へ放冷後固体をろ取し、クロロホルムで洗浄することで、trans-1,1'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ビス(1,4-ジメチルピペリジニウム)=ジヨージド((1-51 t)式) ; ジアステレオマー混合物, 収量3.82 g, 収率95%) の白色固体を得た。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ (ppm) : 3.70–3.09 (m, 10H), 2.85–2.79 (s, 6H), 2.47–2.15 (m, 4H), 1.86–1.47 (m, 14H), 1.93–1.85 (d, 6H)。

[0208] 実施例1-14

[化37]

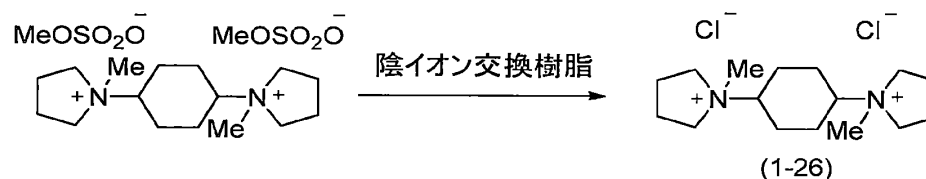


2 Lナスフラスコに1,1'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジン(trans/cis=80:20) (142 g, 639 mmol)、アセトニトリル(500 mL)、硫酸ジメチル(180 mL, 1.90 mmol)を加え、80℃で3時間攪拌した。ろ過した後、アセトンで洗浄することで、trans-1,1'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジニウム=ビス(メチルスルファート)((1-32 t)式)及びtrans-1,1'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ビス(1-メチルピロリジニウム)=スルファート((1-54 t)式)の混合物の白色固体((1-54 t)式を22モル%含む)を得た。また、ろ液から析出してきた白色固体をろ取し、アセトンで洗浄することで、1,1'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ビス(1-メチルピロリジニウム)=ビス(メチルスルファート)((1-32)式)及び1,1'-(1,4-シクロヘキサンジイル)ビス(1-メチルピロリジニウム)=スルファート((1-54)式

）の混合物の白色固体（*trans/cis* = 85 : 15, (1-54) 式を 28 モル%含む）を得た。これらの白色固体を統合することで、1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピロリジニウム=ビス（メチルスルファート）（(1-32) 式；*trans/cis* = 98 : 2, (1-54) 式を 24 モル%含む, 収量 204 g, (1-32) 式の収率 52%）を得た。(1-32) 式の $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ (ppm) : 3.67 (s, 6H), 3.60–3.53 (m, 4H), 3.42–3.25 (m, 6H), 2.88 (s, 0.1H, *cis isomer*), 2.83 (s, 5.9H, *trans isomer*), 2.33–2.23 (m, 4H), 2.22–2.09 (m, 8H), 1.88–1.72 (m, 4H)。

[0209] 実施例 1-15

[化38]

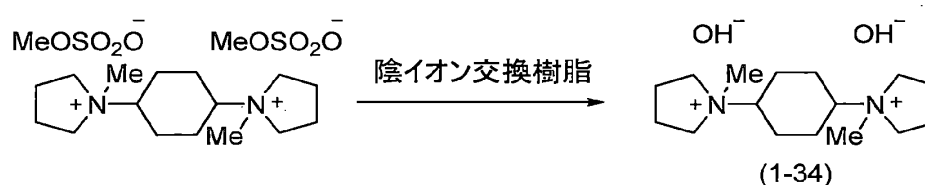


実施例 1-14 で得られた 1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ビス（1-メチルピロリジニウム）=ビス（メチルスルファート）（*trans/cis* = 98 : 2）（2.00 g, 4.21 mmol）の水溶液（10 mL）に対し、陰イオン交換樹脂（オルガノ製, アンバーライト（登録商標）IRA-400J CL, 40 mL）を添加し、5 時間静置した。ろ過により前記の陰イオン交換樹脂を分離した後、回転式エバポレーターで濃縮を行い、アセトンを加えることで生じた白色固体をろ過により回収した。アセトンで洗浄し、60℃で真空乾燥を行うことで、1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ビス（1-メチルピロリジニウム）=ジクロリド（(1-26) 式；収量 1.49 g, 収率 *quant.*, *trans/cis* = 98 : 2）の白色固体を得た。得られた固体をイオンクロマトグラフィーで

分析したところ、塩化物イオンのピークを確認し、その交換率は97%であった。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, D_2O) δ (ppm) : 3.59–3.51 (m, 4H), 3.41–3.25 (m, 6H), 2.87 (s, 0.16H, *cis* isomer), 2.81 (s, 5.84H, *trans* isomer), 2.32–2.21 (m, 4H), 2.20–2.02 (m, 8H) 1.87–1.72 (m, 4H)。

[0210] 実施例1–16

[化39]



実施例1–14で得られた1, 1' – (1, 4–シクロヘキサンジイル)ビス(1–メチルピロリジニウム) = ビス(メチルスルファート) (*trans/cis* = 98 : 2) (2.10g, 4.42mmol)の水溶液(10mL)に対し、陰イオン交換樹脂(シグマ–アルドリッチ製, アンバーライト(登録商標)IRN78, OH型, 50mL)を添加し、5時間静置した。ろ過により前記の陰イオン交換樹脂を分離した後、回転式エバポレーターで濃縮を行うことで、1, 1' – (1, 4–シクロヘキサンジイル)ビス(1–メチルピロリジニウム) = ジヒドロキシド((1–34)式; 12.6重量%水溶液, 収量10.2g, 収率quant., *trans/cis* = 98 : 2)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ およびイオンクロマトグラフィー分析により、イオン交換率は>99%であった。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, D_2O) δ (ppm) : 3.66–3.58 (m, 4H), 3.48–3.30 (m, 6H), 2.95 (s, 0.15H, *cis* isomer), 2.88 (s, 5.85H, *trans* isomer), 2.40–2.28 (m, 4H), 2.28–2.10 (m, 8H) 1.94–1.80 (m, 4H)。

[0211] (MSE型ゼオライトの合成)

実施例2-1

実施例1-1で得られた1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジニウム=ジヨージド、コロイダルシリカ (LUDOX HS-40、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=94$ (質量比))、水酸化アルミニウムゲル (Strem Chemicals社製)、48質量%水酸化カリウム水溶液及び純水を混合し、以下のモル組成を有する原料組成物を得た。なお、以下の組成におけるSDAは1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジニウムカチオン (以下、「CHDPip」ともいう。) である。

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 20.0 \\ \text{SDA}/\text{SiO}_2 &= 0.06 \\ \text{Na}/\text{SiO}_2 &= 0.021 \\ \text{K}/\text{SiO}_2 &= 0.375 \\ \text{OH}/\text{SiO}_2 &= 0.396 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 30\end{aligned}$$

[0212] 当該原料組成物を25mLの密閉容器内に充填し、当該容器を静置条件下で160℃で84時間反応させ結晶化物を得た。得られた結晶化物を固液分離し、純水で洗浄した後、大気中、110℃で一晩乾燥しMSE型ゼオライトを得た。本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト (非置換型の結晶性アルミノシリケート) の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.28° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が23.4、 Na/Al が0.02以下 (検出限界以下)、 K/Al が0.31及び平均結晶粒径が $0.094\mu\text{m}$ であった。

[表9]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.98	82
10.91	50
10.15	43
9.14	39
4.44	40
4.32	26
4.10	115
4.07	129
3.96	82
3.87	100
3.41	29
3.24	48

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87$
のピーク強度に対する相対強度

[0213] 実施例2-2

以下のモル組成を有する原料組成物を使用したこと、80mLの密閉容器を使用したこと、及び、240時間反応させたこと以外は実施例2-1と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の組成におけるSDAはCHDPipである。

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 20.0 \\ \text{SDA}/\text{SiO}_2 &= 0.10 \\ \text{Na}/\text{SiO}_2 &= 0.021 \\ \text{K}/\text{SiO}_2 &= 0.375 \\ \text{OH}/\text{SiO}_2 &= 0.396 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 30 \end{aligned}$$

[0214] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.27° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が19.4、 Na/Al が

0.02 以下（検出限界以下）、 K/Al が 0.28、及び平均結晶粒径が $0.094\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、本実施例の MSE 型ゼオライトは、SDA である CHDPip を含んでおり、シリカに対する CHDPip のモル比が 0.057 であった。

[表10]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.96	43
10.93	30
10.15	25
9.16	34
4.45	39
4.32	25
4.10	120
4.08	123
3.96	83
3.87	100
3.41	31
3.24	49

表中の相対ピーク強度は $d=3.87$ のピーク強度に対する相対強度

[0215] 実施例 2－3

以下のモル組成を有する原料組成物を使用したこと以外は実施例 2－1 と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の原料組成物の組成における SDA は CHDPip である。

$$\begin{aligned} SiO_2/Al_2O_3 &= 30.0 \\ SDA/SiO_2 &= 0.06 \\ Na/SiO_2 &= 0.021 \\ K/SiO_2 &= 0.375 \\ OH/SiO_2 &= 0.396 \\ H_2O/SiO_2 &= 30 \end{aligned}$$

[0216] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.20° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が27.3、 Na/Al が0.02以下（検出限界以下）、 K/Al が0.27であり、平均粒子径は $0.11\mu\text{m}$ であった。また、本実施例のMSE型ゼオライトは、SDAであるCHDPipを含んでおり、シリカに対するCHDPipのモル比が0.048であった。

[表11]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
13.00	46
10.90	24
10.20	30
9.16	39
4.44	38
4.32	25
4.10	176
4.07	129
3.96	82
3.87	100
3.40	24
3.24	42

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87$
のピーク強度に対する相対強度

[0217] 実施例2-4

以下のモル組成を有する原料組成物を用いたこと、及び、 $1, 1' - (1, 4\text{-シクロヘキサジイル})$ ジピペリジニウム＝ジヨージドの代わりに実施例1-7で得られた $\text{trans-}1, 1' - (1, 4\text{-シクロヘキサジイル})$ ジピロリジニウム＝ジヨージドを用いたこと以外は、実施例2-1と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の原料組成物の組成におけるSDAは $\text{trans-}1, 1' - (1, 4\text{-シクロヘキサジイル})$

）ジピロリジニウムカチオン（*t r a n s*－CHDPy r）である。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.0$$
$$\text{SDA}/\text{SiO}_2 = 0.06$$
$$\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0.021$$
$$\text{K}/\text{SiO}_2 = 0.375$$
$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.396$$
$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$$

[0218] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が0.21°、SiO₂/Al₂O₃が19.7、Na/Alが0.02以下（検出限界以下）、K/Alが0.30であり、平均粒子径は0.11 μmであった。

[表12]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.95	92
10.94	63
10.17	52
9.18	53
4.44	42
4.32	27
4.09	228
4.06	84
3.96	86
3.87	100
3.40	30
3.24	40

表中の相対ピーク強度はd＝3.87
のピーク強度に対する相対強度

[0219] 実施例2－5
以下のモル組成を有する原料組成物を使用したこと、及び、1，1′－（

1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジニウム=ジヨージドの代わりに実施例1-3で得られたtrans-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル) ジピペリジニウム=ビス(メチルスルファート)を使用したこと以外は、実施例2-1と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の原料組成物の組成におけるSDAはCHDPipである。

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 25.0 \\ \text{SDA}/\text{SiO}_2 &= 0.05 \\ \text{Na}/\text{SiO}_2 &= 0.021 \\ \text{K}/\text{SiO}_2 &= 0.375 \\ \text{OH}/\text{SiO}_2 &= 0.396 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 30\end{aligned}$$

[0220] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト(非置換型の結晶性アルミノシリケート)の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.21° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が29.1、 Na/Al が0.02以下(検出限界以下)、 K/Al が0.27であり、平均粒子径は $0.22\mu\text{m}$ であった。また、本実施例のMSE型ゼオライトは、SDAであるCHDPipを含んでおり、シリカに対するCHDPipのモル比が0.044であった。

[表13]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.98	62
10.90	27
10.15	31
9.19	44
4.45	42
4.32	22
4.10	196
4.06	96
3.96	85
3.87	100
3.40	26
3.24	40

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87$
のピーク強度に対する相対強度

[0221] 実施例 2－6

1, 1'－(1, 4－シクロヘキサンジイル)ジピペリジニウム＝ジヨージドの代わりに実施例 1－3 で得られた *trans*－1, 1'－(1, 4－シクロヘキサンジイル)ジピペリジニウム＝ビス(メチルスルファート)を使用したこと以外は、実施例 2－1 と同様な方法で以下のモル組成を有する原料組成物を得た。なお、原料組成物の以下の組成における SDA は CHD Pip である。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.0$$
$$\text{SDA}/\text{SiO}_2 = 0.05$$
$$\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0.021$$
$$\text{K}/\text{SiO}_2 = 0.375$$
$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.396$$
$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$$

[0222] 当該原料組成物を密閉容器内に充填し、当該容器を 55 rpm で回転攪拌

しながら160℃で66時間反応させた。得られた結晶化物を固液分離し、脱イオン水で洗浄した後、大気中、110℃で一晩乾燥した。本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が0.26°、SiO₂/Al₂O₃が23.0、Na/Alが0.02以下（検出限界以下）、K/Alが0.31であり、平均粒子径は0.20μmであった。

[表14]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
13.00	91
10.92	41
10.14	43
9.19	59
4.44	41
4.32	27
4.10	149
4.07	105
3.96	84
3.87	100
3.41	26
3.24	45

表中の相対ピーク強度はd=3.87
のピーク強度に対する相対強度

[0223] 実施例2-7

以下のモル組成を有する原料組成物を用いたこと、および1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピペリジニウム=ジヨージドの代わりに実施例1-7で得られたtrans-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジニウム=ジヨージドを用いたこと以外は、実施例2-6と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の原料組成物の組成におけるSDA2はtrans-CHDPyrである。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.0$$
$$\text{SDA2}/\text{SiO}_2 = 0.05$$
$$\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0.021$$
$$\text{K}/\text{SiO}_2 = 0.375$$
$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.396$$
$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$$

[0224] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が0.23°、SiO₂/Al₂O₃が20.3、Na/Alが0.02以下（検出限界以下）、K/Alが0.30であり、平均粒子径は0.18μmであった。

[表15]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.98	99
10.91	55
10.15	44
9.19	53
4.44	43
4.32	27
4.10	208
4.06	110
3.96	85
3.87	100
3.41	36
3.24	38

表中の相対ピーク強度はd = 3.87
のピーク強度に対する相対強度

[0225] 実施例2-8

以下のモル組成を有する原料組成物を用いたこと、および1, 1' - (1, 4-シクロヘキサジイル)ジピロリジニウム=ジヨージドの代わりに実

施例 1－9 で得られた *trans*-1, 1'-(1, 4-シクロヘキサンジ
イル)ジピロリジニウム=ビス(メチルスルファート)を用いたこと以外は
、実施例 2－6 と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の
原料組成物の組成における SDA 2 は *trans*-CHDPyr である。

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 25.0 \\ \text{SDA}2/\text{SiO}_2 &= 0.05 \\ \text{Na}/\text{SiO}_2 &= 0.021 \\ \text{K}/\text{SiO}_2 &= 0.375 \\ \text{OH}/\text{SiO}_2 &= 0.396 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 30\end{aligned}$$

[0226] 本実施例の MSE 型ゼオライトは、以下の XRD ピークを有する MSE 型
ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準
ピークの半値幅が 0.26° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 23.7、 Na/Al が
0.02 以下（検出限界以下）、 K/Al が 0.22 であり、平均粒子径は
 $0.24\ \mu\text{m}$ であった。

[表16]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.97	47
10.92	36
10.12	37
9.16	37
4.45	37
4.32	23
4.10	160
4.07	110
3.96	97
3.87	100
3.40	30
3.24	41

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87$ のピーク強度に対する相対強度

[0227] 実施例2－9

以下のモル組成を有する原料組成物を使用したこと、及び、144時間反応させたこと以外は実施例2－1と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の組成におけるSDAはCHDPipである。

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 20.0 \\ \text{SDA}/\text{SiO}_2 &= 0.06 \\ \text{Na}/\text{SiO}_2 &= 0.209 \\ \text{K}/\text{SiO}_2 &= 0.188 \\ \text{OH}/\text{SiO}_2 &= 0.397 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 30 \end{aligned}$$

[0228] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.22° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が19.6、 Na/Al が0.04、 K/Al が0.23、及び平均結晶粒径が $0.16\mu\text{m}$ であった

。

[表17]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
13.00	65
10.93	30
10.15	29
9.20	39
4.45	39
4.33	25
4.10	179
4.07	97
3.97	82
3.88	100
3.41	28
3.24	45

表中の相対ピーク強度はd = 3.88
のピーク強度に対する相対強度

[0229] 実施例2-10

以下のモル組成を有する原料組成物を用いたこと、および1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピペリジニウム=ジヨージドの代わりに実施例1-15で得られた1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジニウム=ジクロリドを用いたこと以外は、実施例2-6と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の原料組成物の組成におけるSDA3はCHDPyr (trans/cis=98:2)である。

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 20.0 \\ \text{SDA3}/\text{SiO}_2 &= 0.05 \\ \text{Na}/\text{SiO}_2 &= 0.021 \\ \text{K}/\text{SiO}_2 &= 0.375 \\ \text{OH}/\text{SiO}_2 &= 0.396 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 30 \end{aligned}$$

[0230] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.23° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が18.5、 Na/Al が0.02以下（検出限界以下）、 K/Al が0.21であり、平均粒子径は $0.11\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[表18]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.98	67
10.92	37
10.16	31
9.17	31
4.44	41
4.32	25
4.10	198
4.06	101
3.96	86
3.87	100
3.40	33
3.24	43

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87$ のピーク強度に対する相対強度

[0231] 実施例2-11

以下のモル組成を有する原料組成物を用いたこと、および1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピペリジニウム＝ジヨージドの代わりに実施例1-16で得られた1, 1' - (1, 4-シクロヘキサンジイル)ジピロリジニウム＝ジヒドロキシドを用いたこと、および追加のカリウム源としてヨウ化カリウムを用いたこと以外は、実施例2-6と同様な方法で本実施例のゼオライトを得た。なお、以下の原料組成物の組成におけるSDA3はCHD Pyr (trans/cis=98:2)である。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.0$$

$$\begin{aligned} \text{SDA3} / \text{SiO}_2 &= 0.06 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.021 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.375 \\ \text{OH} / \text{SiO}_2 &= 0.396 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 30 \end{aligned}$$

[0232] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.21° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が18.8、 Na/Al が0.02以下（検出限界以下）、 K/Al が0.20であり、平均粒子径は $0.11\mu\text{m}$ であった。

[表19]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.87	46
10.88	36
10.12	32
9.11	34
4.44	41
4.31	24
4.09	208
4.05	96
3.95	82
3.86	100
3.40	33
3.24	43

表中の相対ピーク強度は $d = 3.86$
のピーク強度に対する相対強度

[0233] 実施例2-12

実施例2-1のMSE型ゼオライトを、乾燥空气中、 600°C 、2時間焼成し、焼成体のMSE型ゼオライト得た。

[0234] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型

ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.27° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が23.4、 Na/Al が0.02以下（検出限界以下）、 K/Al が0.31及び平均結晶粒径が $0.094\mu\text{m}$ であった。本実施例のMSE型ゼオライトは、SDAを含んでいなかった（シリカに対するCHDPipのモル比が0.001以下であった。）。

[表20]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
13.01	48
10.92	47
10.11	45
9.15	119
4.44	32
4.31	15
4.09	156
4.05	87
3.94	72
3.85	100
3.41	30
3.24	47

表中の相対ピーク強度は $d=3.85$
のピーク強度に対する相対強度

[0235] 実施例2-13

実施例2-6のMSE型ゼオライトを、乾燥空气中、 600°C 、2時間焼成し、焼成体のMSE型ゼオライトを得た。

[0236] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.29° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が23.0、 Na/Al が0.02以下（検出限界以下）、 K/Al が0.31であり、平均粒子径は $0.20\mu\text{m}$ であった。本実施例のMSE型ゼオライトは、SDAを含んで

いなかった（シリカに対するCHDPipのモル比が0.001以下であった。）。

[表21]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.97	45
10.89	45
10.08	42
9.15	102
4.44	26
4.32	13
4.10	136
4.05	86
3.94	65
3.85	100
3.41	26
3.24	50

表中の相対ピーク強度はd=3.85
のピーク強度に対する相対強度

[0237] 実施例2-14

実施例2-7のMSE型ゼオライトを、乾燥空气中、600℃、2時間焼成し、焼成体のMSE型ゼオライトを得た。

[0238] 本実施例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が0.29°、SiO₂/Al₂O₃が20.3、Na/Alが0.02以下（検出限界以下）、K/Alが0.30であり、平均粒子径は0.18μmであった。本実施例のMSE型ゼオライトは、SDAを含んでいなかった（シリカに対するtrans-CHDPyrのモル比が0.001以下であった。）。

[表22]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
13.01	48
10.92	47
10.11	45
9.17	103
4.45	27
4.32	14
4.09	160
4.06	92
3.94	65
3.85	100
3.41	29
3.24	56

表中の相対ピーク強度は $d = 3.85$
のピーク強度に対する相対強度

[0239] 実施例 2－15

実施例 2－8 の MSE 型ゼオライトを、乾燥空气中、600℃、2時間焼成し、焼成体の MSE 型ゼオライトを得た。

[0240] 本実施例の MSE 型ゼオライトは、以下の XRD ピークを有する MSE 型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.29°、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 23.7、 Na/Al が 0.02 以下（検出限界以下）、 K/Al が 0.22 であり、平均粒子径は 0.24 μm であった。本実施例の MSE 型ゼオライトは、SDA を含んでいなかった（シリカに対する trans-CHDPyr のモル比が 0.001 以下であった。）。

[表23]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.96	61
10.94	51
10.10	47
9.17	115
4.44	34
4.32	17
4.10	158
4.06	92
3.94	83
3.85	100
3.41	29
3.24	51

表中の相対ピーク強度は $d = 3.85$
のピーク強度に対する相対強度

[0241] 実施例 2-16

実施例 2-10 の MSE 型ゼオライトを、乾燥空气中、 600°C 、2 時間焼成し、焼成体の MSE 型ゼオライトを得た。

[0242] 本実施例の MSE 型ゼオライトは、以下の XRD ピークを有する MSE 型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.27° であり、平均粒子径は $0.11\ \mu\text{m}$ であった。本実施例の MSE 型ゼオライトは、SDA を含んでいなかった（シリカに対する CHDPyr (trans/cis = 98:2) のモル比が 0.001 以下であった。)。

[表24]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.95	112
10.89	62
10.07	60
9.14	123
4.44	34
4.32	19
4.10	141
4.05	88
3.94	72
3.85	100
3.41	29
3.24	51

表中の相対ピーク強度は $d = 3.85$
のピーク強度に対する相対強度

[0243] 実施例 2－17

実施例 2－11 の MSE 型ゼオライトを、乾燥空气中、600℃、2時間
焼成し、焼成体の MSE 型ゼオライトを得た。

[0244] 本実施例の MSE 型ゼオライトは、以下の XRD ピークを有する MSE 型
ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準
ピークの半値幅が 0.26° であり、平均粒子径は $0.11\mu\text{m}$ であった。
本実施例の MSE 型ゼオライトは、SDA を含んでいなかった（シリカに対
する CHDPyr (trans/cis = 98 : 2) のモル比が 0.001
以下であった。)。

[表25]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.96	103
10.91	59
10.11	55
9.19	118
4.45	34
4.32	16
4.09	115
4.06	96
3.94	75
3.85	100
3.41	32
3.24	60

表中の相対ピーク強度はd = 3.85
のピーク強度に対する相対強度

[0245] 比較例1

Nipsil LP（東ソー・シリカ社製）、Y型ゼオライト（製品名：HSZ-350HUA、東ソー社製）、ケイ酸ナトリウム水溶液（SiO₂：28.9質量%、Na₂O：9.3質量%）、ケイ酸カリウム水溶液（SiO₂：29.5wt%、K₂O：17.6質量%）、ジメチルジプロピルアンモニウム（以下「DMDPA」ともいう。）水酸化物水溶液及び純水を混合し、以下のモル組成を有する原料組成物を得た。なお、以下の組成におけるSDAはジメチルジプロピルアンモニウムである。

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 36 \\ \text{SDA} / \text{SiO}_2 &= 0.17 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.15 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.15 \\ \text{OH} / \text{SiO}_2 &= 0.47 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 5.0 \end{aligned}$$

[0246] 原料組成物の SiO_2 に対し5質量%の種晶を加えた。得られた原料組成物をオートクレーブに充填し、 160°C 、自生圧下、3日間（72時間）、55 rpmの回転条件で結晶化した。得られた結晶化物を固液分離し、脱イオン水で洗浄した後、大気中、 110°C で一晩乾燥した。本比較例のゼオライトは以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.15° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が18.6、 Na/Al が0.08、 K/Al が0.28、及び平均結晶粒径が $1.3\mu\text{m}$ であった。本比較例のMSE型ゼオライトは、SDAとしてDMDPAカチオンを含んでおり、シリカに対するDMDPAカチオンのモル比が0.101であった。

[表26]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
13.03	47
10.96	26
10.16	40
9.21	63
4.46	24
4.33	18
4.11	139
4.07	82
3.96	70
3.87	100
3.42	28
3.25	37

表中の相対ピーク強度は $d = 3.87$
のピーク強度に対する相対強度

[0247] 比較例2

比較例1のMSE型ゼオライトを、乾燥空气中、 600°C 、2時間焼成し、焼成体のゼオライトを得た。

[0248] 本比較例のゼオライトは以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト

(非置換型の結晶性アルミノシリケート)の単一相であり、基準ピークの半値幅が 0.15° 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が18.6、 Na/Al が0.08、 K/Al が0.28、及び平均結晶粒径が $1.3\mu\text{m}$ であった。本比較例のMSE型ゼオライトは、SDAを含んでいなかった(シリカに対するDMDPAカチオンのモル比が0.001以下であった。)

[表27]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
13.03	37
10.93	36
10.13	35
9.19	60
4.46	21
4.33	11
4.11	104
4.07	73
3.95	71
3.86	100
3.41	29
3.25	43

表中の相対ピーク強度は $d=3.86$ のピーク強度に対する相対強度

[0249] 比較例3

コロイダルシリカ(LUDOX HS-40、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=94$ (質量比))、水酸化アルミニウムゲル(Strem Chemicals社製)、48質量%水酸化カリウム水溶液及び純水を混合し、次いでN, N, N', N'-テトラエチルピシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2, 3:5, 6-ジピロリジニウム(以下、「TEBOP」ともいう。)ジヨージドを添加、混合し、以下のモル組成を有する原料組成物を得た。なお、以下の組成におけるSDAはTEBOPである。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.0$$

$\text{SDA} / \text{SiO}_2$

Na / SiO_2

K / SiO_2

OH / SiO_2

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$

= 0.10

= 0.021

= 0.375

= 0.396

= 30

[0250] 当該原料組成物を80mLの密閉容器内に充填し、当該容器を静置条件下で160℃で288時間反応させ結晶化物を得た。得られた結晶化物を固液分離し、純水で洗浄した後、大気中、110℃で一晩乾燥しMSE型ゼオライトを得た。本比較例のMSE型ゼオライトは、以下のXRDピークを有するMSE型ゼオライト（非置換型の結晶性アルミノシリケート）の単一相であり、基準ピークの半値幅が0.40°、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ が21.5、 Na / Al が0.02以下（検出限界以下）、 K / Al が0.22及び平均結晶粒径が0.086μmであった。

[表28]

d (Å)	相対ピーク強度 (%)
12.99	32
10.96	25
10.23	20
9.15	27
4.45	40
4.32	22
4.10	227
4.07	126
3.98	66
3.89	100
3.41	25
3.25	38

表中の相対ピーク強度はd=3.89
のピーク強度に対する相対強度

[0251] 実施例3

(炭化水素吸着剤の作製)

実施例 2－2 の M S E 型ゼオライト及び比較例 1 の M S E 型ゼオライトを、それぞれ、乾燥空气中、6 0 0℃、2 時間焼成し、焼成体を得た。焼成体に対し 2 0 質量％塩化アンモニウム水溶液を流通させた後、2 質量％の塩化セシウム水溶液を接触させ、十分量の温水で洗浄した。洗浄後の各ゼオライトを 1 1 0℃、大気中で乾燥した後、加圧成形及び粉碎し、凝集径 2 0 ～ 3 0 メッシュの不定形の成形体を得、これを炭化水素吸着剤とした。得られた炭化水素吸着剤の組成を以下に示す。

[表29]

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Cs/Al	K/Al
実施例 2－2	19.4	0.59	0.11
比較例 1	18.6	0.62	0.14

[0252] (炭化水素吸着特性の評価)

実施例又は比較例の炭化水素吸着剤 0. 1 g をそれぞれ常圧固定床流通式反応管に充填し、窒素流通下、5 0 0℃で 3 0 分間処理した後、5 0℃まで降温することで前処理とした。

[0253] 前処理後の各炭化水素吸着剤に炭化水素含有ガスを流通させた。炭化水素含有ガスの組成及び流通条件を以下に示す。

炭化水素含有ガス : トルエン 3 0 0 0 体積 p p m C (メタン換算濃度)

	水	3 体積%
	窒素	残部
ガス流量	: 2 0 0 m L / 分	
測定温度	: 5 0 ～ 6 0 0℃	
昇温速度	: 1 0℃ / 分	

[0254] 常圧固定床流通式反応管の入口及び出口の炭化水素濃度 (メタン換算濃度) を、F I D を使用して測定し、測定温度 5 0℃から 2 0 0℃の範囲におけ

る入口濃度の積分値を流通前HC量 [$\mu\text{mol C}$] とし、出口濃度の積分値を流通後HC量 [$\mu\text{mol C}$] とした。炭化水素浄化率は、流通前HC量及び流通後HC量から、下式を用いて算出した。

炭化水素浄化率 [%] =

$$\{ (\text{流通前HC量} - \text{流通後HC量}) / \text{流通前HC量} \} \times 100$$

[0255] また、測定温度の上昇に伴う、炭化水素吸着剤の質量当たりの炭化水素脱離量の変化を測定し、該脱離量が $0 \mu\text{mol C/g}$ となる最低温度を脱離開始温度とした。炭化水素吸着剤の質量当たりの炭化水素脱離量は、炭化水素吸着剤の質量 [g] に対する、流通前HC量と流通後HCとの差 (= 流通前HC量 - 流通後HC量) [$\mu\text{mol C}$] から求めた。

[0256] [表30]

	脱離開始温度 ℃	炭化水素浄化率 %
実施例 2-2	221	89
比較例 1	210	72

[0257] 上表から、比較例のMSE型ゼオライトと比べ、実施例のMSE型ゼオライトを用いた炭化水素吸着剤は、炭化水素浄化率が高いことに加え、脱離開始温度が高く、吸着した炭化水素をより高温まで保持できることが確認できた。これより、実施例のMSE型ゼオライトは高温下で使用する炭化水素吸着剤として適していることがわかる。

[0258] 2022年3月29日に出願された日本国特許出願2022-54677号及び2022年11月30日に出願された日本国特許出願2022-190915号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本開示の明細書の開示として、取り入れる。

請求の範囲

[請求項1] 以下の粉末X線回折ピークを有する、MSE型ゼオライト。

[表1]

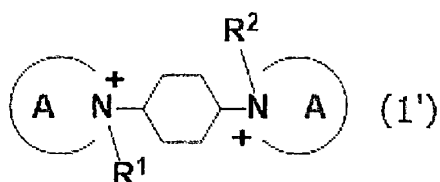
d (Å)	相対ピーク強度 (%)
9.18±0.21	30～400
4.45±0.04	10～100
4.32±0.08	10～70
4.12±0.03	50～500
4.05±0.03	84～200
3.97±0.04	50～150
3.84±0.08	100

[請求項2] アルミナに対するシリカのモル比が10以上40以下である請求項1に記載のMSE型ゼオライト。

[請求項3] 平均結晶粒径が0.005 μm以上1.0 μm以下である請求項1又は2に記載のMSE型ゼオライト。

[請求項4] 下記式(1')で示されるシクロヘキシレンジアミニウムカチオンを含むMSE型ゼオライト。

[化1]



[式(1')] 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1～4のアルキル基を表し、当該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基及び炭素数2～8のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

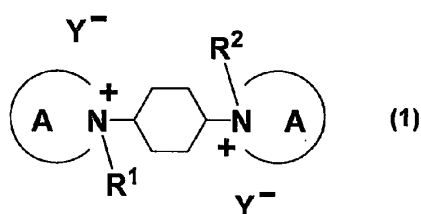
式(1') 中、環Aは、各々独立して、架橋又は縮環を有していてもよい5～7員の含窒素複素環を表し、当該含窒素複素環は、ハロゲ

ン原子；水酸基；オキシ基；水酸基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基；炭素数1～6のハロアルキル基；炭素数1～6のアルコキシ基；炭素数6～12のアリール基；炭素数7～13のアラルキル基；炭素数6～12のアリールオキシ基；炭素数1～6のアルキルオキシカルボニル基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～8のアシルアミノ基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で1つ以上置換されていてもよい炭素数1～9のアミノカルボニル基；炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルオキシ基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキルオキシカルボニルアミノ基；窒素原子が炭素数1～4のアルキル基で一つ以上置換されていてもよいウレイド基；炭素数2～12のジアルキルアミノ基；及び、炭素数12～24のジアリールアミノ基の群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい。]

[請求項5]

下記式(1)で表されるシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[化2]



[式(1)中、R¹及びR²は、各々独立して、炭素数1～4のアルキル基を表し、当該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基及び炭素数2～8のジアルキルアミノ基の群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

式(1)中、環Aは、各々独立して、架橋又は縮環を有していてもよい5～7員の含窒素複素環を表し、当該含窒素複素環は、ハロゲン原子；水酸基；オキシ基；水酸基又は炭素数1～6のアルコキシ基で

置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 1～6 のハロアルキル基；炭素数 1～6 のアルコキシ基；炭素数 6～12 のアリール基；炭素数 7～13 のアラルキル基；炭素数 6～12 のアリアルオキシ基；炭素数 1～6 のアルキルオキシカルボニル基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアシルアミノ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で 1 つ以上置換されていてもよい炭素数 1～9 のアミノカルボニル基；炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルオキシ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキルオキシカルボニルアミノ基；窒素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で一つ以上置換されていてもよいウレイド基；炭素数 2～12 のジアルキルアミノ基；及び、炭素数 12～24 のジアリアルアミノ基の群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい。

式 (1) 中、 Y^- は陰イオンを表す。]

[請求項6] 前記式 (1) における、 R^1 及び R^2 が、いずれも、炭素数 1～4 のアルキル基である、請求項 5 に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[請求項7] 前記式 (1) において、A が、いずれも、架橋又は縮環を有していてもよい 5 から 6 員の含窒素複素環であり、当該含窒素複素環はメチル基；エチル基；メトキシ基；エトキシ基；水酸基及びハロゲン原子からなる群から選択される 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい、請求項 5 又は 6 に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[請求項8] 前記式 (1) において、 R^1 及び R^2 が、いずれも、メチル基又はエチル基である、請求項 5 又は 6 に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[請求項9] 前記式 (1) において、 Y^- が、いずれも、 Cl^- (塩化物イオン)、 Br^- (臭化物イオン)、 I^- (ヨウ化物イオン)、 $CH_3OSO_2O^-$ (硫酸メチルイオン)、 $CH_3CH_2OSO_2O^-$ (硫酸エチルイ

オン)、 CH_3OCOO^- (炭酸メチルイオン)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOO}^-$ (炭酸エチルイオン)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O}^-$ (ベンゼンスルホン酸イオン)、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$ (p-トルエンスルホン酸イオン)、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ (メタンスルホン酸イオン)、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ (トリフルオロメタンスルホン酸イオン) 又は OH^- (水酸化物イオン) である、請求項5又は6に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[請求項10] 前記式(1)において、Aがいずれもピペリジン環である、請求項5又は6に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[請求項11] 前記式(1)において、Aがいずれもピロリジン環である、請求項5又は6に記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩。

[請求項12] 請求項5乃至11のいずれかひとつに記載のシクロヘキシレンジアミニウム塩、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水を含む組成物を結晶化させる結晶化工程、を有することを特徴とするゼオライトの製造方法。

[請求項13] 前記ゼオライトがMSE型ゼオライトである、請求項12に記載のゼオライトの製造方法。