

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月20日(20.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/166093 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 67/31 (2006.01) C07C 69/675 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01) C07C 69/757 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/008686

(22) 国際出願日: 2019年3月5日(05.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-025398 2019年2月15日(15.02.2019) JP

(71) 出願人: 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 水垣 共雄 (MIZUGAKI, Tomoo); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国

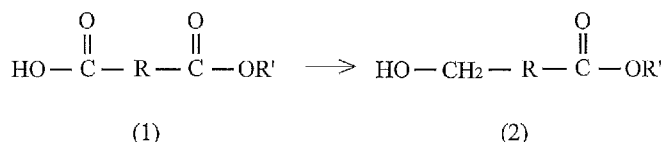
立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 金田清臣 (KANEDA, Kiyotomi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 梶川泰照 (KAJIKAWA, Yasuteru); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 平井雄一郎 (HIRAI, Yuuichirou); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROXYCARBOXYLIC ACID ESTER

(54) 発明の名称: ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for selectively producing a hydroxycarboxylic acid ester by reducing a dicarboxylic acid monoester by means of a heterogeneous reaction. A method for producing a hydroxycarboxylic acid ester according to the present invention is characterized by producing a hydroxycarboxylic acid ester that is represented by formula (2) by reducing, in the presence of a catalyst described below, a dicarboxylic acid monoester that is represented by formula (1) and serves as a substrate. Catalyst: a catalyst that is obtained by having M₁ and M₂, which serve as metal species, supported by a carrier described below (M₁): rhodium, platinum, ruthenium, iridium or palladium (M₂): tin, vanadium, molybdenum, tungsten or rhenium (Carrier): hydroxyapatite, fluorapatite or hydrotalcite

(57) 要約: 本発明の目的は、不均一系反応により、ジカルボン酸モノエステルを還元して、ヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造する方法を提供する。本発明のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法は、下記触媒の存在下で、基質として下記式(1)で表されるジカルボン酸モノエステルを還元して、下記式(2)で表されるヒドロキシカルボン酸エステルを製造することを特徴とする。触媒: 金属種として下記M₁とM₂が、下記担体に担持されてなる触媒 (M₁) ロジウム、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウム (M₂) スズ、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウム (担体) ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイト

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4. 17に規定する申立て :

- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4. 17(v))

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジカルボン酸モノエステルを還元してヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法に関する。本願は、2019年2月15日に日本に出願した、特願2019-025398号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 地球規模の二酸化炭素排出量削減のために、バイオマス資源から有用化成品への効率的変換反応の開発が強く望まれている。バイオマス由来の化合物としては、たとえばコハク酸モノメチルエステル等のジカルボン酸モノエステルが挙げられる。そして、ジカルボン酸モノエステルを水素化して得られるヒドロキシカルボン酸エステルは、プラスチック原料、医薬中間体、化粧品原料等として有用である。その他、乳化剤として有用な脂肪酸ヒドロキシカルボン酸エステル塩の原料としても有用である。

[0003] ジカルボン酸モノエステルを水素化してヒドロキシカルボン酸エステルを得る方法としては、還元剤としてボラン・テトラヒドロフラン($\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$)錯体を使用した、均一系反応による方法が知られている。しかし、この方法では当量の還元剤が必要である点、温度管理を厳密に行う必要がある点、及び多段階反応を行う点など、工業的にヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法としては不向きであった。

[0004] 一方、不均一系反応としては、ジカルボン酸モノエステルを、Ru及びGeを活性炭に担持した触媒を使用して水素化する方法が知られている（特許文献1）。しかし、この方法では、エステル基が優先的に還元されるため、例えばアジピン酸エステルを水素化すれば、主に1,6-ヘキサンジオールやオキシカプロン酸が得られることが記載されている。

[0005] すなわち、不均一系反応によりジカルボン酸モノエステルを還元して、ヒ

ドロキシカルボン酸エステルを選択的に得る方法が見いだされていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-35464号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、不均一系反応により、ジカルボン酸モノエステルを還元してヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、温和な条件下で、効率よくジカルボン酸モノエステルを還元して、ヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、人体に安全であり、環境に優しい水を溶媒として使用して、効率よくジカルボン酸モノエステルを還元して、ヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ジカルボン酸モノエステルを効率よく還元してヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造する用途に使用する触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、下記特定の触媒を使用すると、ジカルボン酸モノエステルを速やかに還元してヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本発明は下記触媒の存在下で、基質としての下記式（1）で表されるジカルボン酸モノエステルを還元して、下記式（2）で表されるヒドロキシカルボン酸エステルを製造する、ヒドロキシカルボン酸エステルの製

を 0.05 ~ 1 モルの範囲で含有する前記ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法を提供する。

[0012] 本発明は、また、触媒の使用量 (M_1 金属換算) が、基質の 0.01 ~ 30 モル%である前記ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法を提供する。

[0013] 本発明は、また、水の存在下で還元反応を行う前記ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法を提供する。

[0014] 本発明は、また、金属種として下記 M_1 と M_2 が下記担体に担持されてなり、ジカルボン酸モノエステルを還元して、対応するヒドロキシカルボン酸エステルを得るのに使用される、ジカルボン酸モノエステル還元触媒を提供する。

(M_1) ロジウム、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウム

(M_2) スズ、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウム

(担体) ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイト

発明の効果

[0015] 本発明の製造方法によれば、ジカルボン酸モノエステルから、温和な条件下で、ワンステップで、効率よく且つ選択的にヒドロキシカルボン酸エステルを製造することができる。

また、本発明の製造方法によれば、人体に安全であり、環境に優しい水を溶媒として使用して、効率よく且つ選択的にヒドロキシカルボン酸エステルを製造することができる。

そして、このようにして得られるヒドロキシカルボン酸エステルは、プラスチック原料、医薬中間体、化粧品原料等として有用である。その他、乳化剤として有用な脂肪酸ヒドロキシカルボン酸エステル塩の原料としても有用である。従って、本発明の製造方法は工業的にヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法として好適である。

[0016] また、本発明の、 M_1 と M_2 が、ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイトに担持されてなる触媒は、人体に安全であり、

環境に優しい水を溶媒として使用して、ジカルボン酸モノエステルを還元してヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に得るための触媒として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0017] (触媒)

本発明のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法は、金属種として下記 M_1 と M_2 が、下記担体に担持されてなる触媒を、少なくとも 1 種使用することを特徴とする。

(M_1) ロジウム、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウム

(M_2) スズ、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウム

(担体) ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイト

[0018] 担体に担持される M_1 と M_2 は、金属単体であってもよく、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属錯体等であってもよい。

[0019] M_1 の担持量（金属換算）は、担体の、例えば 1 ～ 50 重量％程度、好ましくは 1 ～ 20 重量％、特に好ましくは 1 ～ 10 重量％である。 M_1 を過剰に担持しても、触媒活性は飽和して横ばい状態となり、反応を促進する効果は得られない。一方、 M_1 の担持量が上記範囲を下回ると、十分な触媒活性が得られ難くなる傾向がある。

[0020] M_2 の担持量（金属換算）は、担体の、例えば 0.01 ～ 20 重量％程度、好ましくは 0.01 ～ 10 重量％、特に好ましくは 0.01 ～ 1 重量％、最も好ましくは 0.05 ～ 0.8 重量％、とりわけ好ましくは 0.1 ～ 0.6 重量％である。 M_2 の担持量が上記範囲を外れると、ヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造することが困難となる傾向がある。

[0021] 本発明における触媒は、 M_1 と M_2 の界面に触媒活性点を有すると考えられる。そして、 M_1 と M_2 の一方が過剰になると、過剰の金属種によってもう一方の金属種が覆われて界面が減少し、触媒活性点が減少するためか、触媒活性が低下してヒドロキシカルボン酸エステルの収率が低下する傾向がある。

[0022] そのため、 M_1 と M_2 の担持量は特定の範囲であることが好ましく、 M_1 1 モルに対する M_2 の担持量は、例えば0.05～1モルの範囲であることが好ましい。また、 M_1 1 モルに対する M_2 の担持量の上限は、好ましくは0.5モル、特に好ましくは0.4モル、最も好ましくは0.35モル、とりわけ好ましくは0.3モルである。 M_1 1 モルに対する M_2 の担持量の下限は、好ましくは0.07モル、特に好ましくは0.1モル、最も好ましくは0.15モル、とりわけ好ましくは0.2モルである。

[0023] 本発明における触媒は、 M_1 と M_2 以外の第3金属種の担持量が、 M_1 と M_2 の合計担持量の例えば200モル%以下、好ましくは150モル%以下、より好ましくは100モル%以下、更に好ましくは70モル%以下、更に好ましくは50モル%以下、更に好ましくは30モル%以下、特に好ましくは10モル%以下、最も好ましくは5モル%以下、とりわけ好ましくは1モル%以下である。第3金属種の担持量が上記範囲を上回ると、触媒活性点が減少するためか、本発明の効果が得られにくくなる傾向がある。

[0024] 本発明においては、 M_1 と M_2 を担体に担持した状態で使用する。担体に担持することにより、 M_1 と M_2 の界面面積を稼ぐことができ、触媒活性点を多く露出させることができる。

[0025] また、本発明においては、 M_1 と M_2 を担体に担持してなる触媒を使用するため、反応終了後に、濾過、遠心分離等の物理的な分離手段により容易に触媒と反応生成物を分離することができ、反応生成物と分離され、回収された触媒は、そのままで、又は洗浄、乾燥等を施した後に、再利用することができる。本発明においては、前記の通り、高価な触媒を繰り返し利用することができるので、ヒドロキシカルボン酸エステルの製造コストを大幅に削減することができる。

[0026] 担体としては、なかでも、ジカルボン酸モノエステルからヒドロキシカルボン酸エステルを選択的且つ収率よく製造することができる点で、ハイドロキシアパタイト又はフルオロアパタイトが好ましく、特にハイドロキシアパタイトが好ましい。

[0027] 担体としては、なかでも、ジカルボン酸モノエステルからヒドロキシカルボン酸エステルを選択的且つ収率よく製造することができる点で、ヒドロキシアパタイト又はヒドロタルサイトが好ましく、特にヒドロキシアパタイトが好ましい。

[0028] ヒドロキシアパタイトとしては、例えば、商品名「リン酸三カルシウム」（和光純薬工業（株）製）等の市販品を好適に使用することができる。

[0029] 本発明における触媒は、ジカルボン酸モノエステルを還元してヒドロキシカルボン酸エステルを得るための還元触媒として好適に使用することができる。

[0030] （触媒の調製方法）

本発明における触媒は、例えば、含浸法により調製することができる。

[0031] 含浸法は、上記金属種を含む化合物（＝金属化合物）を溶媒（例えば、水等）に溶解して得られる溶液（例えば、水溶液）に担体を浸漬して、前記金属化合物を担体に含浸させた後、焼成することにより金属種を担体に担持させる方法である。溶液中の金属化合物濃度や、担体の浸漬時間等を調整することにより、金属種の担持量を制御することができる。

[0032] そして、担体に、 M_1 を含む化合物を溶媒に溶解して得られる溶液（以後、「 M_1 含有溶液」と称する場合がある）と M_2 を含む化合物を溶媒に溶解して得られる溶液（以後、「 M_2 含有溶液」と称する場合がある）を順次含浸させる方法（＝逐次含浸法）や、担体に M_1 含有溶液と M_2 含有溶液を同時に含浸させる方法（＝共含浸法）により調製することができる。共含浸法により触媒を調製する場合は、 M_1 含有溶液と M_2 含有溶液の混合液中に担体を含浸し、その後焼成を行えばよいが、逐次含浸法により触媒を調製する場合は、担体を M_1 含有溶液と M_2 含有溶液に順次浸漬し、その都度焼成を行うことが好ましい。

[0033] 本発明においては、なかでも、共含浸法により M_1 と M_2 を担持して得られた触媒が、とりわけ選択的にヒドロキシカルボン酸エステルを製造することができる点で好ましい。

[0034] 例えば、 M_1 としてのPtと M_2 としてのMoが、担体としてのヒドロキシ

アパタイトに、共含浸法により担持された触媒（例えば、Pt-Mo/HAP）は、Pt化合物（例えば、 H_2PtCl_6 等）とMo化合物〔例えば、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等〕を水に溶解して得られる溶液中にハイドロキシアパタイトを浸漬し、その後、溶媒を留去してから、ハイドロキシアパタイトを焼成することにより調製することができる。

[0035] 前記溶液中に担体を浸漬する際の温度は、例えば10～80℃程度である。

[0036] 前記溶液中に担体を浸漬する時間は、例えば1～30時間程度、好ましくは1～5時間である。

[0037] 焼成は、例えばマッフル炉等を使用して、300～700℃で1～5時間加熱することにより行われる。

[0038] また、焼成後、更に還元処理を施してもよい。還元処理に使用する還元剤としては、例えば、水素（ H_2 ）等が挙げられる。

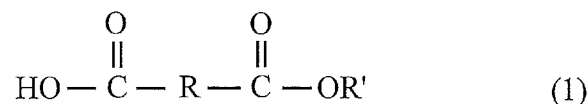
[0039] 還元処理温度及び時間としては、例えば0～600℃（好ましくは、100～200℃）の温度で、0.5～5時間程度（好ましくは、0.5～2時間）である。

[0040] 上記調製方法により得られた触媒は、その後、洗浄処理（水や有機溶媒等により洗浄）、乾燥処理（真空乾燥等により乾燥）等を施してもよい。

[0041] （基質）

本発明においては基質として、下記式（1）で表されるジカルボン酸モノエステルを使用する。

[化3]



[0042] 前記式中、Rは単結合又は2価の炭化水素基を示し、R'は1価の炭化水素基を示す。

[0043] 前記Rにおける2価の炭化水素基には、2価の脂肪族炭化水素基、2価の

脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、及びこれらから選択される2個以上の基が結合してなる2価の基が含まれる。

[0044] 2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基等の炭素数1～10（好ましくは、炭素数1～6）の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基；ビニレン、1-メチルビニレン、プロペニレン、1-ブテニレン、2-ブテニレン、1-ペンテニレン、2-ペンテニレン基等の炭素数2～10（好ましくは、炭素数2～6）の直鎖状又は分岐鎖状アルケニレン基等が挙げられる。

[0045] 2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチレン、シクロヘキシレン（例えば、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン）、シクロヘプチレン基等の炭素数3～10（好ましくは、炭素数3～6）のシクロアルキレン基；シクロプロペニレン、シクロブテニレン、シクロペンテニレン、シクロヘキセニレン、シクロオクタニレン基等の炭素数3～10（好ましくは、炭素数3～6）のシクロアケニレン基等が挙げられる。

[0046] 2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン（例えば、o-フェニレン、m-フェニレン、p-フェニレン）、ビフェニレン、ナフチレン、ビナフチレン、アントラセニレン基等の炭素数6～20のアリーレン基が挙げられる。

[0047] 前記炭化水素基から選択される2個以上の基が結合してなる2価の基としては、例えば、シクロヘキシレンビス（メチレン）〔例えば、1,2-シクロヘキシレンビス（メチレン）、1,3-シクロヘキシレンビス（メチレン）、1,4-シクロヘキシレンビス（メチレン）〕、フェニレンビス（メチレン）（例えば、1,2-フェニレンビス（メチレン）、1,3-フェニレンビス（メチレン）、1,4-フェニレンビス（メチレン））等が挙げられる。

[0048] 前記R'における1価の炭化水素基には、1価の脂肪族炭化水素基、1価

の脂環式炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、及びこれらから選択される2個以上の基が結合してなる1価の基が含まれる。

[0049] 1価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル基等の炭素数1~10（好ましくは、炭素数1~5）の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基；ビニル、アリル、プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル基等の炭素数2~10（好ましくは、炭素数2~5）の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基等が挙げられる。

[0050] 1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル基等の炭素数3~10（好ましくは、炭素数3~6）のシクロアルキル基；シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル基等の炭素数3~10（好ましくは、炭素数3~6）のシクロアケニル基等が挙げられる。

[0051] 1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、ビナフチル、アントラセニル基等の炭素数6~20のアリール基等が挙げられる。

[0052] 前記炭化水素基から選択される2個以上の基が結合してなる1価の基としては、例えば、シクロヘキシルメチル、ベンジル基等が挙げられる。

[0053] 前記1価の炭化水素基及び2価の炭化水素基は置換基を1個又は2個以上有していてもよい。前記置換基としては、例えば、C₁₋₅アルコキシ基、C₆₋₁₀アリールオキシ基、C₇₋₁₁アラルキルオキシ基、オキソ基、ハロゲン原子、ハロC₁₋₅アルキル基等が挙げられる。

[0054] [ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法]

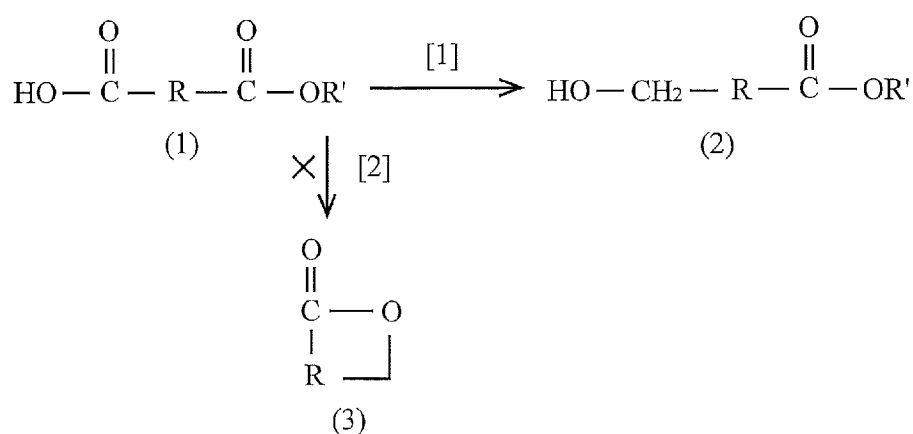
本発明のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法は、上記触媒の存在下で基質、すなわちジカルボン酸モノエステル、が有するカルボキシル基を還元して（好ましくは、分子状水素で還元して）、対応するヒドロキシカルボン酸エステルを製造することを特徴とする。

[0055] 上記触媒は、基質中にエステル基が存在していても、カルボキシル基のみ

を選択的に還元するため、下記式（１）で表されるジカルボン酸モノエステルから、下記式（２）で表されるヒドロキシカルボン酸エステルが選択的に得られる〔１〕。

また、下記式（１）で表されるジカルボン酸モノエステル中のカルボキシル基の還元反応は、分子内脱水縮合反応より速やかに進行するため、下記式（３）で表されるラクトンの副生を抑制することができる〔２〕。

[0056] [化4]



（式中、R、R' は上記に同じ）

[0057] 上記触媒の使用量（触媒に含まれるM₁金属換算）は、基質の、例えば0.01～30モル％程度、好ましくは0.1～10モル％、特に好ましくは0.5～5モル％、最も好ましくは1～5モル％である。

[0058] また、触媒の使用量（触媒に含まれるM₂金属換算）は、基質の、例えば0.01～10モル％程度、好ましくは0.05～5モル％、特に好ましくは0.1～2モル％である。

[0059] 触媒を上記範囲で使用すると、温和な条件下で、効率よく基質を水素化して、ヒドロキシカルボン酸エステルを選択的に製造することができる。触媒の使用量が上記範囲を下回ると、ヒドロキシカルボン酸エステルの収率が低下する傾向がある。

[0060] 還元反応（若しくは、水素化反応）に使用する水素の供給は、例えば水素雰囲気下で反応を行う方法や、水素ガスをバブリングする方法等により行わ

れる。

- [0061] 本発明では上記触媒を使用するため、温和な条件下で基質が有するカルボキシル基の還元を速やかに進行させることができ、還元反応時の水素圧は、例えば、10 MPa以下、好ましくは8 MPa以下、特に好ましくは6 MPa以下、最も好ましくは5 MPa以下（例えば、1～5 MPa）である。
- [0062] また、還元反応の反応温度は、例えば50～200℃、好ましくは100～180℃、特に好ましくは120～160℃、最も好ましくは120～150℃である。
- [0063] 還元反応の反応時間は、例えば1～36時間程度、好ましくは5～30時間、特に好ましくは5～20時間である。
- [0064] 還元反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法で行うこともできる。
- [0065] 還元反応は液相で行うことが好ましい。すなわち、本発明における還元反応は液相反応が好ましい。ジカルボン酸モノエステルは沸点が高いため、還元反応を気相で行うと反応生成物が分解し、ヒドロキシカルボン酸エステルの収率が低下する傾向がある。
- [0066] 液相で反応を行う場合、溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒；1,4-ジオキサン、THF、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；トルエン、ヘキサン、ドデカン等の炭化水素系溶媒；1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒などを挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。
- [0067] 本発明においては、なかでも、人体に安全であり、環境に優しい点で、水が好ましい。すなわち、本発明における還元反応は水の存在下で行うことが好ましい。また、本発明においては、上記〔2〕の反応により式（3）で表されるラクトンが副生した場合にも、水の存在下で還元反応を行うと、副生したラクトンのエステル開環反応が進行して、式（2）で表されるヒドロキ

シカルボン酸エステルを生成することができる。従って、本発明では、とりわけ、水の存在下で還元反応を行うことが、式（２）で表されるヒドロキシカルボン酸エステルを高収率で得ることができる点で好ましい。

[0068] 溶媒全量における水の使用量は、例えば１重量％以上が好ましく、より好ましくは５重量％以上、より好ましくは１０重量％以上、更に好ましくは３０重量％以上、更に好ましくは５０重量％以上、特に好ましくは７０重量％以上、最も好ましくは８０重量％以上、とりわけ好ましくは９０重量％以上である。従って、溶媒全量における水以外の溶媒（例えば有機溶媒、特にＴＨＦ等のエーテル系有機溶媒）の使用量は、例えば９０重量％以下が好ましく、より好ましくは８０重量％以下、より好ましくは７０重量％以下、更に好ましくは５０重量％以下、更に好ましくは３０重量％以下、特に好ましくは２０重量％以下、特に好ましくは１０重量％以下、最も好ましくは５重量％以下、とりわけ好ましくは１重量％以下である。

[0069] 溶媒の使用量は、バッチ式で反応させる場合は基質の初期濃度が例えば０．０１～１０重量％程度となる範囲が好ましい。

[0070] 本発明では、上記触媒を使用するため、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の塩基から選択される１種又は２種以上が反応系に存在せずとも、基質の還元反応を速やかに進行させることができる。また、本発明では、前記酸や塩基を使用してもよいが、これらの使用量（２種以上含有する場合はその総量）は、基質１モルに対して、例えば０．００１モル未満であることが好ましく、実質的に使用しないことが特に好ましい。反応系に前記酸や塩基が前記範囲を超えて存在すると、後処理にて中和処理が必要となるが、中和処理により塩が副生し、副生した塩を除去することで製品にロスが発生するためである。また、前記酸や塩基は腐食性を有するため、使用する反応器の材質が制限されるためである。

[0071] 反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた

分離手段により分離精製できる。

[0072] 本発明のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法では、温和な条件下でも、基質を効率よく転化することができる。反応開始から30時間後（好ましくは20時間後）の基質の転化率は、例えば80%以上、好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上である。

[0073] そして、上記触媒を使用すれば、カルボキシル基の還元反応が極めて速やかに進行するため、ジカルボン酸モノエステルの分子内脱水縮合反応が進行してラクトンが副生するのを防止或いは抑制することができる。

[0074] そのため、基質であるジカルボン酸モノエステルの転化率が90%以上となった時点での、反応生成物全量における、上記式（2）で表されるヒドロキシカルボン酸エステルの選択率は、例えば70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。そして、上記式（3）で表されるラクトンの選択率は、例えば5%以下、好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

[0075] 従って、本発明のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法によれば、ワンステップの簡便な方法で、また、人体に安全であり、環境に優しい水を溶媒として使用して、ラクトンの副生を抑制して、ヒドロキシカルボン酸エステルを選択的且つ高収率で製造することができる。

実施例

[0076] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0077] 実施例1

（触媒の調製：共含浸法）

$\text{H}_2\text{P t C l}_6$ 0.0898 g と $(\text{NH}_4)_6\text{M o}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0088 g を水50 mL に溶解して得られた溶液中に、室温(25℃)条件下で、ヒドロキシアパタイト（HAP、商品名「リン酸三カルシウム」、和光純薬工業（株）製）1 g を4時間浸漬した。浸漬後、ロータリーエバポレーターにて減圧下で水を留去し、粉末を得た。その後、得られた粉末を空気雰囲気下

、マッフル炉にて500℃で3時間焼成して触媒（1）[Pt-Mo/HAP、Pt担持量：4重量%、Mo担持量：0.485重量%、Mo/Pt（モル比）=0.25]を得た。

[0078] 実施例2～5

テフロン（登録商標）製内筒を備えたオートクレーブに、下記表に記載の基質1ミリモルと触媒（1）100mg[基質の2モル%のPt、0.5モル%のMo（金属換算）]、及び水3mLを仕込み、水素圧5MPaの条件下、110℃で下記表に記載の時間反応させて反応生成物を得た。HPLCを使用して基質の転化率（conv. [%]）を測定し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を使用して各反応生成物の収率（yield [%]）を測定した。

[0079] 結果を下記表にまとめて示す。

[表1]

表 1

entry	substrate	time (h)	conversion (%)	product yield (%)
2		18	>99	90 1 3
3		14	>99	85 8 4
4		12	>99	84 7 7 2
5		18	96	80 8 7

[0080] 以上のまとめとして、本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記する。

[1] 下記触媒の存在下で、基質としての式（1）で表されるジカルボン酸モノエステルを還元して、式（2）で表されるヒドロキシカルボン酸エス

テルを製造する、ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

触媒：金属種として下記 M_1 と M_2 が、下記担体に担持されてなる触媒

(M_1) ロジウム、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウム

(M_2) スズ、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウム

(担体) ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイト

[2] M_1 の担持量（金属換算）が担体の1～50重量%である、[1]に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[3] M_2 の担持量（金属換算）が担体の0.01～20重量%である、[1]又は[2]に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[4] M_1 1モルに対する M_2 の担持量が0.05～1モルである、[1]～[3]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[5] M_1 と M_2 以外の第3金属種の担持量（2種以上担持されている場合にはその総量）が、 M_1 と M_2 の合計担持量の200モル%以下である、[1]～[4]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[6] 担体が、ハイドロキシアパタイト又はフルオロアパタイトである、[1]～[5]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[7] 担体が、ハイドロキシアパタイト又はハイドロタルサイトである、[1]～[5]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[8] M_1 が、ロジウム、白金、ルテニウム、又はイリジウムである、[1]～[7]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[9] M_1 が、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウムである、[1]～[7]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[10] M_1 が、ロジウム、白金、又はルテニウムである、[1]～[7]

の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[11] M_1 が、白金、ルテニウム、又はイリジウムである、[1]～[7]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[12] M_1 が、ロジウム又は白金である、[1]～[7]の何れか1項に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[13] M_1 が、白金又はルテニウムである、[1]～[7]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[14] M_1 が、白金又はイリジウムである、[1]～[7]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[15] M_1 が、白金又はパラジウムである、[1]～[7]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[16] M_2 が、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウムである、[1]～[15]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[17] M_2 が、モリブデン、タングステン、又はレニウムである、[1]～[15]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[18] M_2 が、バナジウム、モリブデン、又はタングステンである、[1]～[15]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[19] M_2 が、モリブデン又はタングステンである、[1]～[15]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[20] M_2 が、モリブデン又はレニウムである、[1]～[15]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[21] M_2 が、バナジウム又はモリブデンである、[1]～[15]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[22] 反応開始から30時間後の基質の転化率が80%以上である、[1]～[21]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造

方法。

[23] 基質の転化率が90%以上となった時点での、反応生成物全量における、式(2)で表されるヒドロキシカルボン酸エステルの選択率が70%以上であり、式(3)で表されるラクTONの選択率が5%以下である、[1]～[22]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[24] 触媒が、金属種として M_1 と M_2 を、 M_1 1モルに対して M_2 を0.05～1モルの範囲で含有する、[1]～[23]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[25] 触媒の使用量(M_1 金属換算)が、基質の0.01～30モル%である、[1]～[24]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[26] 水の存在下で還元反応を行う、[1]～[25]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[27] 溶媒全量における水の占める割合が70重量%以上である、[26]に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[28] 酸及び塩基の使用量(2種以上含有する場合はその総量)が基質1モルに対して0.001モル未満である、[1]～[27]の何れか1つに記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[29] 前記酸が塩酸、硫酸、リン酸、及び酢酸から選択される少なくとも1種の酸である、[28]に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[30] 前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、及び炭酸水素カリウムから選択される少なくとも1種の塩基である、[28]又は[29]に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[31] 金属種として下記 M_1 と M_2 が下記担体に担持されてなり、ジカルボン酸モノエステルを還元して、対応するヒドロキシカルボン酸エステルを得

るのに使用される、ジカルボン酸モノエステル還元触媒。

(M_1) ロジウム、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウム

(M_2) スズ、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウム

(担体) ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイト

[32] M_1 の担持量(金属換算)が担体の1～50重量%である、[31]に記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[33] M_2 の担持量(金属換算)が担体の0.01～20重量%である、[31]又は[32]に記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[34] M_1 1モルに対する M_2 の担持量が0.05～1モルである、[31]～[33]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[35] M_1 と M_2 以外の第3金属種の担持量(2種以上担持されている場合にはその総量)が、 M_1 と M_2 の合計担持量の200モル%以下である、[31]～[34]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[36] 担体が、ハイドロキシアパタイト又はフルオロアパタイトである、[31]～[35]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[37] 担体が、ハイドロキシアパタイト又はハイドロタルサイトである、[31]～[35]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[38] M_1 が、ロジウム、白金、ルテニウム、又はイリジウムである、[31]～[37]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[39] M_1 が、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウムである、[31]～[37]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[40] M_1 が、ロジウム、白金、又はルテニウムである、[31]～[37]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 1] M_1 が、白金、ルテニウム、又はイリジウムである、[3 1]～[3 7]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 2] M_1 が、ロジウム又は白金である、[3 1]～[3 7]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 3] M_1 が、白金又はルテニウムである、[3 1]～[3 7]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 4] M_1 が、白金又はイリジウムである、[3 1]～[3 7]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 5] M_1 が、白金又はパラジウムである、[3 1]～[3 7]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 6] M_2 が、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウムである、[3 1]～[4 5]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 7] M_2 が、モリブデン、タングステン、又はレニウムである、[3 1]～[4 5]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 8] M_2 が、バナジウム、モリブデン、又はタングステンである、[3 1]～[4 5]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[4 9] M_2 が、モリブデン又はタングステンである、[3 1]～[4 5]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[5 0] M_2 が、モリブデン又はレニウムである、[3 1]～[4 5]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

[5 1] M_2 が、バナジウム又はモリブデンである、[3 1]～[4 5]の何れか1つに記載のジカルボン酸モノエステル還元触媒。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明の製造方法によれば、ジカルボン酸モノエステルから、温和な条件下で、環境に優しい水を溶媒として使用して、ワンステップで、効率よく且つ選択的にヒドロキシカルボン酸エステルを製造することができる。

そして、このようにして得られるヒドロキシカルボン酸エステルは、プラ

スチック原料、医薬中間体、化粧品原料等として有用である。

請求の範囲

[請求項1]

下記触媒の存在下で、基質として下記式（１）で表されるジカルボン酸モノエステルを還元して、下記式（２）で表されるヒドロキシカルボン酸エステルを製造する、ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

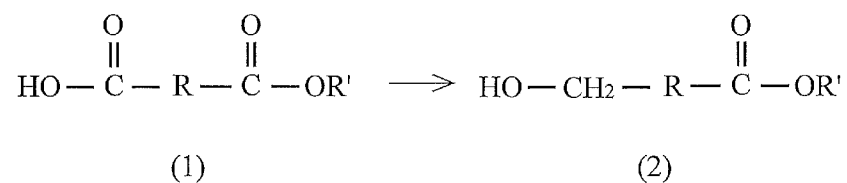
触媒：金属種として下記 M_1 と M_2 が、下記担体に担持されてなる触媒

（ M_1 ）ロジウム、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウム

（ M_2 ）スズ、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウム

（担体）ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイト

[化1]

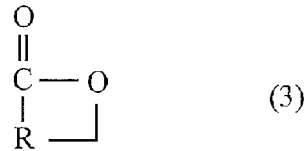
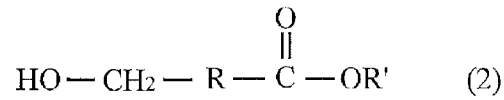


（式中、Rは単結合又は２価の炭化水素基を示し、R'は１価の炭化水素基を示す）

[請求項2]

基質の転化率が９０％以上となった時点での、反応生成物全量における、下記式（２）で表されるヒドロキシカルボン酸エステルの選択率が７０％以上であり、下記式（３）で表されるラクトンの選択率が５％以下である、請求項１に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[化2]



(式中、Rは単結合又は2価の炭化水素基を示し、R'は1価の炭化水素基を示す)

[請求項3] 触媒が、金属種としてM₁とM₂を、M₁1モルに対してM₂を0.05～1モルの範囲で含有する請求項1又は2に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[請求項4] 触媒の使用量(M₁金属換算)が、基質の0.01～30モル%である請求項1～3の何れか1項に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[請求項5] 水の存在下で還元反応を行う請求項1～4の何れか1項に記載のヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

[請求項6] 金属種として下記M₁とM₂が下記担体に担持されてなり、ジカルボン酸モノエステルを還元して、対応するヒドロキシカルボン酸エステルを得るのに使用される、ジカルボン酸モノエステル還元触媒。

(M₁) ロジウム、白金、ルテニウム、イリジウム、又はパラジウム

(M₂) スズ、バナジウム、モリブデン、タングステン、又はレニウム

(担体) ハイドロキシアパタイト、フルオロアパタイト、又はハイドロタルサイト

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/008686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07C67/31 (2006.01) i, B01J27/19 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) i,
C07C69/675 (2006.01) i, C07C69/757 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C07C67/31, B01J27/19, C07B61/00, C07C69/675, C07C69/757

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), CASREACT (STN), JSTPLUS (JDreamIII), JST758Q
(JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	新田晃大ら, Pt-Mo 系触媒を用いたカルボン酸からアルコールへ	1-6
Y	の選択的水素化反応, 第 122 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 19 September 2018, p. 470, ISSN: 1343-9936, entire text, in particular, Table Entry 6, non-official translation (NITTA, Koudai et al. Selective	1-6
Y	Hydrogenation Reaction of Carboxylic Acid in Alcohol Using Pt-Mo-type Catalyst. 122nd Meeting of the Catalysis Society of Japan A: Proceedings.) JP 11-005757 A (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER)	1-6
Y	12 January 1999, claims, examples, paragraphs [0010]-[0022] (Family: none) WO 1995/024371 A1 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER) 14 September 1995, claims, examples 36-59, page 9, line 18 to page 14, line 8 (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20.05.2019

Date of mailing of the international search report
04.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/008686

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-160243 A (OSAKA UNIVERSITY) 05 September 2016, claims, examples 1-6, 31-34, 37, 43-45, reference examples 1-3, paragraphs [0013]-[0029] (Family: none)	1-6
Y	@@@水垣共雄ら, ハイドロキシアパタイト固定化白金一モリブデン触媒によるカルボン酸の高選択的水素化反応, 第120回触媒討論会討論会A予稿集, 2017.09.05, p.43, ISSN:1343-9936 全文、特に、Table、3.結果と考察欄	1-6
Y	ULLRICH, J. et al., Selective Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols or Alkanes Employing a Heterogeneous Catalyst, ACS Catalysis, 2018, 8(2), pp. 785-789, ISSN: 2155-5435	1-6
Y	JP 2016-500697 A (EASTMAN CHEMICAL CO.) 14 January 2016, claims, example 4 & US 2014/0121400 A1, claims, example 4 & WO 2014/066062 A1 & EP 2912002 A1 & CN 104755450 A & KR 10-2015-0079750 A & MX 2015004192 A & BR 112015009122 A	1-6
A	WO 2018/181563 A1 (OSAKA UNIVERSITY) 04 October 2018, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2004-035464 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 05 February 2004, entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C67/31(2006.01)i, B01J27/19(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C69/675(2006.01)i, C07C69/757(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C67/31, B01J27/19, C07B61/00, C07C69/675, C07C69/757

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/REGISTRY (STN), CASREACT (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	新田晃大ら, Pt-Mo 系触媒を用いたカルボン酸からアルコールへの 選択的水素化反応, 第 122 回触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2018.09.19, p. 470, ISSN: 1343-9936 全文、特に、Table Entry 6	1-6
Y		1-6
Y	JP 11-005757 A (財団法人相模中央化学研究所) 1999.01.12, 特許 請求の範囲、実施例、段落[0010]-[0022] (ファミリーなし)	1-6

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2019

国際調査報告の発送日

04.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

早乙女 智美

4 P

3759

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 1995/024371 A1 (財団法人相模中央化学研究所) 1995.09.14, 請求の範囲、実施例 36-59、第 9 頁第 18 行—第 14 頁第 8 行 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2016-160243 A (国立大学法人大阪大学) 2016.09.05, 特許請求の範囲、実施例 1-6, 31-34, 37, 43-45、参考例 1-3、段落 [0013]-[0029] (ファミリーなし)	1-6
Y	水垣共雄ら, ハイドロキシアパタイト固定化白金-モリブデン触媒によるカルボン酸の高選択的水素化反応, 第120回触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2017.09.05, p. 43, ISSN: 1343-9936 全文、特に、Table、3. 結果と考察欄	1-6
Y	ULLRICH, J. et al., Selective Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols or Alkanes Employing a Heterogeneous Catalyst, ACS Catalysis, 2018, 8(2), pp. 785-789, ISSN: 2155-5435	1-6
Y	JP 2016-500697 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 2016.01.14, 特許請求の範囲、例 4 & US 2014/0121400 A1, 請求の範囲、例 4 & WO 2014/066062 A1 & EP 2912002 A1 & CN 104755450 A & KR 10-2015-0079750 A & MX 2015004192 A & BR 112015009122 A	1-6
A	WO 2018/181563 A1 (国立大学法人大阪大学) 2018.10.04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2004-035464 A (宇部興産株式会社) 2004.02.05, 全文 (ファミリーなし)	1-6