(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-519610
(P2025-519610A)
(43)公表日　令和7年6月26日(2025.6.26)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C25B	*3/07 (2021.01)*	C25B	3/07		4K011
C25B	*9/00 (2021.01)*	C25B	9/00	G	4K021
C25B	*11/046 (2021.01)*	C25B	11/046		
C25B	*11/043 (2021.01)*	C25B	11/043		
C25B	*11/042 (2021.01)*	C25B	11/042		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全17頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-572650(P2024-572650)
(86)(22)出願日　令和5年6月9日(2023.6.9)
(85)翻訳文提出日　令和7年1月21日(2025.1.21)
(86)国際出願番号　PCT/EP2023/065512
(87)国際公開番号　WO2023/242064
(87)国際公開日　令和5年12月21日(2023.12.21)
(31)優先権主張番号　22179109.8
(32)優先日　令和4年6月15日(2022.6.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　503220392
ディーエスエム アイピー アセッツ ビー．ブイ．
ＤＳＭ ＩＰ ＡＳＳＥＴＳ Ｂ．Ｖ．
オランダ王国， ６２２１ ビーイー マーストリヒト， ヴィルヘルミナシンゲル ３９
(74)代理人　100107456
弁理士　池田 成人
(74)代理人　100162352
弁理士　酒巻 順一郎
(72)発明者　ボンラス， ワーナー
スイス連邦， ４３０３ カイザーアウークシュト， ヴルミスヴェク ５７６，ディーエスエム ニュートリショナル プ
最終頁に続く

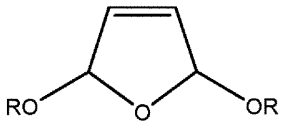
(54)【発明の名称】　アルコキシル化２，５－ジヒドロフランの調製プロセス

(57)【要約】
本発明は、アルコキシル化２，５－ジヒドロフランの調製プロセスに関する。このプロセスは、垂直フローを有する電気化学セル反応器中で実施される。
【選択図】なし

10

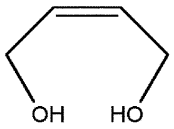
20

【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ）
【化１】



(I)

（式中、Ｒは、直鎖又は分枝鎖Ｃ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基である）
の化合物の調製方法であって、Ｚ型の式（ＩＩ）
【化２】



(II)

の化合物を、式（ＩＩＩ）
ＲＯＨ　（ＩＩＩ）
（式中、Ｒは、式（Ｉ）の化合物におけるものと同一の意味を有する）
の少なくとも１種のモノアルコールと電気化学的に反応させることを含み、
垂直フローを有する電気化学反応器中で実施されることを特徴とする、方法。
【請求項２】
Ｒが－ＣＨ$_3$又は－ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
Ｒが－ＣＨ$_3$である、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
非水性媒体中で実施される、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記式（ＩＩＩ）の少なくとも１種のアルコールが、前記式（ＩＩ）の化合物に対して少なくとも２モル当量の量で使用される、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記非水性媒体が、少なくとも１種の直鎖又は分岐鎖Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$アルコールである（又はそれを含む）、請求項４に記載の方法。
【請求項７】
前記非水性媒体が、前記式（ＩＩＩ）
ＲＯＨ　（ＩＩＩ）
（式中、Ｒは、直鎖又は分岐鎖Ｃ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基である）のモノアルコールである、請求項４に記載の方法。
【請求項８】
直方体電気化学反応器中で実施される、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記カソードがグラファイトから製造されない、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記カソードが、金属及び金属合金からなる群から選択される材料から製造される、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記アノードが、貴金属、酸化物、グラファイト、高配向熱分解グラファイト（ＨＯＰ

Ｇ）、ホウ素ドープダイヤモンド（ＢＤＤ）、寸法安定アノード（ＤＳＡ）及びガラス状炭素からなる群から選択される材料から製造される、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】

印加される電流密度が１～１０００ｍＡ／ｃｍ^{2}である、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１３】

少なくとも１種の支持電解質の存在下で実施される、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１４】

少なくとも１種の電解質が、リン酸及び／又はその塩ではない、請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

前記少なくとも１種の電解質が、ＨＣｌ、H_2SO_4、Na_2SO_4、ＮａＣｌ、ドデシル硫酸ナトリウム、メチルトリブチルアンモニウムメチルスルフェート、トリエチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムビスルフェート、テトラメチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムアセテート（NBu_4OAc）、テトラブチルアンモニウムスルフェート、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、メタンスルホン酸、アンモニウムビスルフェート、テトラブチルホスホニウムメタンスルホネート、１－メチルイミダゾリウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムペルクロレート及び$LiClO_4$からなる群から選択される、請求項１３に記載の方法。

【請求項１６】

バッチ又は連続様式で実施される、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

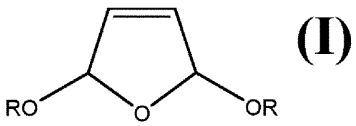
【０００１】

本発明は、アルコキシル化２，５－ジヒドロフランを調製するための新規プロセスに関する。このプロセスは電気化学的に実施される。

【０００２】

式（Ｉ）

【化１】



(I)

（式中、Ｒは、直鎖又は分枝鎖C_1～C_6アルキル基である）の化合物であるアルコキシル化２，５－ジヒドロフランは、非常に有用な化合物である。

【０００３】

それらは、そのまま使用可能であるか、又は有機合成における中間体として（例えば、カロテノイド生成のための中間体などのカロテノイド生成における中間体として）使用可能である。

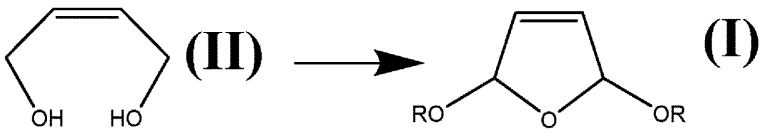
【０００４】

これらの化合物の重要性のため、これらの化合物の合成の改良が常に必要とされている。

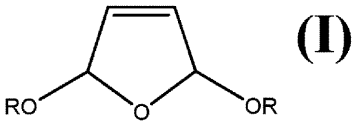
【０００５】

国際公開第２００６／１００２８９号パンフレットは、C_1－～C_6－モノアルキルアルコールの存在下での電気化学的酸化によって、２，５－ジヒドロフラン誘導体を生成するプロセスを開示している。

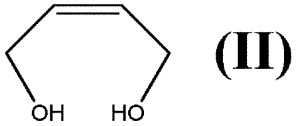
【０００６】
グラファイトから製造されたアノード及びカソードを使用し、収率４６％の２，５－ジメトキシ－２，５－ジヒドロ－フランが得られた。選択率は５１パーセントであった。
【０００７】
アルコキシル化２，５－ジヒドロフランは、以下のスキームに示されるように、出発材料として、（以下に示される）そのＺ型が好ましい式（ＩＩ）の化合物を使用して生成される：
【化２】



【０００８】
驚くべきことに、プロセスを特定の条件下で実施した場合、アルコキシル化２，５－ジヒドロフラン（式（Ｉ）の化合物）の収率が有意に増加することが見出された。
【０００９】
驚くべきことに、電気化学反応器（セル）の特定の配置を使用する場合、収率の増加（従来技術よりも著しく高い）が得られることが見出された。
【００１０】
垂直フローを有する電気化学反応器を使用する場合、増加した結果を得ることができることが見出された。「垂直フロー」という用語は、流れが、電気化学反応器の底部から上部、又は電気化学反応器の上部から底部（好ましくは電気化学反応器の底部から上部）であることを意味する。
【００１１】
したがって、本発明は、式（Ｉ）
【化３】



（式中、Ｒは、直鎖又は分枝鎖$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルキル基である）
の化合物の調製プロセス（Ｐ）であって、Ｚ型の式（ＩＩ）
【化４】



の化合物を、式（ＩＩＩ）
ＲＯＨ　（ＩＩＩ）
（式中、Ｒは、式（Ｉ）の化合物におけるものと同一の意味を有する）
の少なくとも１種のモノアルコールと電気化学的に反応させることを含み、
垂直フローを有する電気化学反応器中で実施されることを特徴とする、プロセスに関する。
【００１２】

本発明によるプロセスで使用される場合、式（ＩＩ）から分かるように、Ｚ型である。
【００１３】
しかし、少量のＥ型の式（ＩＩ）の化合物も使用可能である。Ｅ型は、プロセスにおける式（ＩＩ）の化合物の総重量を基準として、５重量％未満の量で存在することができる。
【００１４】
好ましい式（Ｉ）の化合物は、
Ｒが－ＣＨ$_3$又は－ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$であるものである。
【００１５】
より好ましくは、
Ｒが－ＣＨ$_3$である、式（Ｉ）の化合物である。
【００１６】
したがって、本発明は、
Ｒが－ＣＨ$_3$又は－ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$である
式（Ｉ）の化合物が使用される、プロセス（Ｐ）である、プロセス（Ｐ１）に関する。
【００１７】
したがって、本発明は、
Ｒが－ＣＨ$_3$である
式（Ｉ）の化合物が使用される、プロセス（Ｐ）である、プロセス（Ｐ１’）に関する。
【００１８】
本発明のプロセスは、通常、非水性媒体中で実施される。
【００１９】
本発明に関連して、「非水性」という用語は、非水性媒体の総重量を基準として、５０重量％未満の水が非水性媒体中に存在することが可能であることを意味する。
【００２０】
通常、「非水性」という用語は、非水性媒体の総重量を基準として、２０重量％未満の水が非水性媒体中に存在することが可能であることを意味する。
【００２１】
したがって、本発明は、非水性媒体中で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）又は（Ｐ１’）である、プロセス（Ｐ２）に関する。
【００２２】
非水性媒体は、通常且つ好ましくは、少なくとも１種の直鎖又は分岐鎖Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$アルコール（好ましくは少なくとも１種の直鎖又は分岐鎖Ｃ$_1$～Ｃ$_6$アルコール、より好ましくはエタノール又はメタノール、最も好ましくはメタノール）である（又はそれを含む）。
【００２３】
これは、式（ＩＩＩ）のモノアルコールが非水性媒体としても機能することができるか、又は他のアルコールと式（ＩＩＩ）のモノアルコールとの混合物であることができることを意味する。
【００２４】
式（ＩＩＩ）のモノアルコールが非水性媒体としても使用されることが好ましい。
【００２５】
したがって、本発明は、非水性媒体が少なくとも１種の直鎖又は分岐鎖のＣ$_1$～Ｃ$_{10}$アルコールである、プロセス（Ｐ２）である、プロセス（Ｐ２’）に関する。
【００２６】
したがって、本発明は、非水性媒体が、式（ＩＩＩ）：
ＲＯＨ　（ＩＩＩ）
（式中、ＲはＣ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基である）のモノアルコールである、プロセス（Ｐ２）である、プロセス（Ｐ２”）に関する。
【００２７】

したがって、本発明は、非水性媒体が、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール及びイソプロパノールからなる群から選択される少なくとも１種のアルコールである、プロセス（Ｐ２）である、プロセス（Ｐ２”）に関する。

【００２８】

したがって、本発明は、非水性媒体がメタノール及び／又はエタノールである、プロセス（Ｐ２）である、プロセス（Ｐ２”’）に関する。

【００２９】

したがって、本発明は、非水性媒体がメタノールである、プロセス（Ｐ２）である、プロセス（Ｐ２””）に関する。

【００３０】

少なくとも１種の式（ＩＩＩ）のアルコールは、式（ＩＩ）の化合物に対して少なくとも２モル当量の量で使用される。これは、このアルコールが、非水性媒体として使用されない場合、少なくとも常にその量で存在することを意味する。

【００３１】

当然のことながら、非水性媒体は、式（ＩＩＩ）の化合物の少なくとも１種のアルコールであることも可能である。

【００３２】

したがって、本発明は、少なくとも１種の式（ＩＩＩ）のアルコールが、式（ＩＩ）の化合物に対して少なくとも２モル当量の量で使用される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）又は（Ｐ２””）である、プロセス（Ｐ３）に関する。

【００３３】

本発明の本質的な特徴は、本発明によるプロセスが垂直フローを有する電気化学反応器内で実施され、より良好な結果を得ることができることである。これは、反応混合物の流れが、電気化学反応器の底部から上部又は上部から底部（好ましくは電気化学反応器の底部から上部）であることが可能であることを意味する。これは、通常、ポンプシステムによって実施される。

【００３４】

電気化学反応器のサイズ及び形態／形状（したがって体積も）は変動可能である。電気化学反応器のサイズ及び形態／形状（並びに体積）は、必須の特徴ではない。

【００３５】

非常に一般的であり、且つまた好ましい形態は、３Ｄ矩形形状（直方体）である。

【００３６】

したがって、本発明は、３Ｄ矩形形状電気化学反応器で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）又は（Ｐ３）である、プロセス（Ｐ４）に関する。

【００３７】

出発材料の流量は変動可能である。これは、直方体電気化学反応器のサイズ、形態及び体積に依存する。

【００３８】

通常の（垂直）流量は、少なくとも１０ｍＬ／分である。通常且つ好ましい範囲は、１０ｍＬ／分～１０００ｍＬ／分である。

【００３９】

したがって、本発明は、（垂直）流量が少なくとも１０ｍＬ／分である、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）又は（Ｐ４）である、プロセス（Ｐ５）に関する。

【００４０】

したがって、本発明は、（垂直）流量が１０ｍＬ／分～１０００ｍＬ／分である、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）又は（Ｐ４）である、プロセス（Ｐ５’）に関する。

【００４１】
本発明によるプロセスにおいて使用される電極（カソード及び電極）は、いずれかの一般的に使用される材料のみから製造することができるか、又は（担体材料上の金属若しくは担体材料上の金属酸化物のような）２種以上の材料から製造することができる。
【００４２】
このプロセスでは、アノード上に標的の生成物が形成され、カソードに二水素が発生する。したがって、それらは二水素生成においてより活性であるため、グラファイトの代わりに金属又は合金をカソードとして使用することが有利である（グラファイトは従来技術で一般的に使用されている）。金属又は金属合金をカソードとして使用することの追加の利点は、セル電位が大幅に低下し、それがプロセスのエネルギー節約をもたらすことである。
【００４３】
使用され得るカソード材料の例は、金属（鉄又は貴金属、例えば白金など）、グラファイト又は金属合金（例えば鋼）である。
【００４４】
本発明の好ましい実施形態において上に記載されたように、カソードは、グラファイトから製造されない。
【００４５】
電解条件下で安定である材料がアノード用に使用され、そのような材料の例は、貴金属（例えば、白金）、酸化物（例えば、チタン上の二酸化ルテニウム）、グラファイト、高配向熱分解グラファイト（ＨＯＰＧ）、ホウ素ドープダイヤモンド（ＢＤＤ）、寸法安定アノード（ＤＳＡ）及びガラス状炭素である。
【００４６】
したがって、本発明は、カソードが金属（鉄又は貴金属、例えば白金など）、グラファイト及び金属合金（例えば鋼）からなる群から選択される材料から製造される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）又は（Ｐ５’）である、プロセス（Ｐ６）に関する。
【００４７】
したがって、本発明は、カソードがグラファイトから製造されない、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）又は（Ｐ５’）である、プロセス（Ｐ６’）に関する。
【００４８】
したがって、本発明は、カソードが金属（鉄又は貴金属、例えば白金など）及び金属合金（例えば鋼）からなる群から選択される材料から製造される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）又は（Ｐ５’）である、プロセス（Ｐ６”）に関する。
【００４９】
したがって、本発明は、アノードが、貴金属、酸化物、グラファイト、高配向熱分解グラファイト（ＨＯＰＧ）、ホウ素ドープダイヤモンド（ＢＤＤ）、寸法安定アノード（ＤＳＡ）及びガラス状炭素からなる群から選択される材料から製造される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）又は（Ｐ６”）である、プロセス（Ｐ７）に関する。
【００５０】
電極は、いずれかの通常の形態であることが可能である。そのような形態は、プレート、ワイヤ、ロッド、セル、メッシュ、グリッド、スポンジ、又は通常使用されるいずれかの他のデザインであることが可能である。
【００５１】
したがって、本発明は、電極が、プレート、ワイヤ、ロッド、セル、メッシュ、グリッド、スポンジ、又は通常使用されるいずれかの他のデザインの形態である、プロセス（Ｐ

）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）又は（Ｐ７）である、プロセス（Ｐ８）に関する。

【００５２】

本発明によるプロセスで使用される電極のサイズは、変動可能であり、電気化学反応器（セル）のサイズ、形態、及び構造に依存する。

【００５３】

通常のサイズは、（セルあたり）少なくとも１０ｃｍ^{2}である。電極の上限はそれほど重要ではない。

【００５４】

通常（必ずしもそうではないが）、カソード及びアノードは同一サイズを有する。

【００５５】

したがって、本発明は、電極が少なくとも１０ｃｍ^{2}のサイズを有する、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）又は（Ｐ８）である、プロセス（Ｐ９）に関する。

【００５６】

したがって、本発明は、カソード及びアノードが同一サイズを有する、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）又は（Ｐ９）である、プロセス（Ｐ１０）に関する。

【００５７】

反応媒体は、通常且つ好ましくは、少なくとも１種の電解質を含む。これは、塩の形態及び／又は酸の形態で反応媒体に添加されることが可能である。リン酸及び／又はそのいずれの塩も除いて、いずれの一般に知られており、且つ一般に使用される電解質も使用することができる。

【００５８】

適切な支持電解質は、すなわち、ＨＣｌ、H_2SO_4、Na_2SO_4、ＮａＣｌ、ドデシル硫酸ナトリウム、メチルトリブチルアンモニウムメチルスルフェート、トリエチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムビスルフェート、テトラメチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムアセテート（NBu_4OAc）、テトラブチルアンモニウムスルフェート、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、メタンスルホン酸、アンモニウムビスルフェート、テトラブチルホスホニウムメタンスルホネート、１－メチルイミダゾリウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムペルクロレート及び$LiClO_4$である。

【００５９】

通常、最大２Ｍの濃度の少なくとも１種の電解質が使用される（好ましくは、０．０１～１Ｍ、より好ましくは０．１～０．５Ｍ、０２．～０．５Ｍ）。

【００６０】

好ましい実施形態では、電解質はリン酸及び／又はその塩ではない。

【００６１】

したがって、本発明は、少なくとも１種の電解質の存在下で行われる、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）又は（Ｐ１０）である、プロセス（Ｐ１１）に関する。

【００６２】

したがって、本発明は、少なくとも１種の電解質がリン酸及び／又はその塩ではない、プロセス（Ｐ１１）である、プロセス（Ｐ１１’）に関する。

【００６３】

したがって、本発明は、少なくとも１種の電解質が、ＨＣｌ、H_2SO_4、Na_2SO_4、ＮａＣｌ、ドデシル硫酸ナトリウム、メチルトリブチルアンモニウムメチルスルフェート、トリエチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムビスルフェート、テトラメチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムアセテート（NBu_4OAc）、テトラブチルアンモニウムスルフェート、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、メタンスルホン酸、アンモニウムビスルフェート、テトラブチルホスホニウムメタンスルホネート、１－メチルイミダゾリウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムペルクロレート及び$LiClO_4$からなる群から選択される、プロセス（Ｐ１１）又は（Ｐ１１’）である、プロセス（Ｐ１１”）に関する。

【００６４】

したがって、本発明は、少なくとも１種の電解質が、最大２Ｍ（好ましくは０．０１～１Ｍ、より好ましくは０．１～０．５Ｍ）の濃度で使用される、プロセス（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）又は（Ｐ１１”）である、プロセス（Ｐ１１”’）に関する。

【００６５】

プロセスの開始時の本発明によるプロセスの反応媒体のｐＨ値は、好ましくは、０～７である。

【００６６】

したがって、本発明は、反応媒体がプロセスの開始時に０～７のｐＨ値を有する、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）又は（Ｐ１１”’）である、プロセス（Ｐ１２）に関する。

【００６７】

本発明によるプロセスは、０℃～７５℃（好ましくは、１０℃～６０℃、より好ましくは１５℃～４０℃）の温度範囲で実施される。

【００６８】

したがって、本発明は、反応が０℃～７５℃の温度範囲で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）又は（Ｐ１２）である、プロセス（Ｐ１３）に関する。

【００６９】

したがって、本発明は、反応が１０℃～６０℃の温度範囲で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）又は（Ｐ１２）である、プロセス（Ｐ１３’）に関する。

【００７０】

したがって、本発明は、反応が１５℃～４０℃の温度範囲で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）又は（Ｐ１２）である、プロセス（Ｐ１３”）に関する。

【００７１】

本発明によるプロセスは、通常、周囲圧力下で実施される。

【００７２】

したがって、本発明は、反応が周囲圧力下で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）

、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）又は（Ｐ１３”）である、プロセス（Ｐ１４）に関する。

【００７３】

セル次第で、本発明によるプロセスは、バッチ又は連続様式で実施可能である。連続プロセスが好ましい。

【００７４】

したがって、本発明は、反応がバッチ又は連続様式で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”’）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）又は（Ｐ１４）である、プロセス（Ｐ１５）に関する。

【００７５】

したがって、本発明は、反応が連続様式で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”’）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）又は（Ｐ１４）である、プロセス（Ｐ１５’）に関する。

【００７６】

本発明によるプロセスにおいて使用される電流密度は、好ましくは、１～１０００ｍＡ／ｃｍ^{2}である。好ましくは、１０～１０００ｍＡ／ｃｍ^2、より好ましくは２０～１０００ｍＡ／ｃｍ^{2}である。

【００７７】

したがって、本発明は、反応が１～１０００ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”’）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）又は（Ｐ１５’）である、プロセス（Ｐ１６）に関する。

【００７８】

したがって、本発明は、反応が１０～１０００ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”’）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）又は（Ｐ１５’）である、プロセス（Ｐ１６’）に関する。

【００７９】

したがって、本発明は、反応が２０～１０００ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”’）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）又は（Ｐ１５’）である、プロセス（Ｐ１６”）に関する。

【００８０】

アノードとカソードとの間の電位は、１２Ｖ以下であり得る。適切な範囲は０．５～１２Ｖであり、好ましくは０．５～１０Ｖであり、より好ましくは０．５～８Ｖであり、最も好ましくは１～８Ｖである。

【００８１】

したがって、本発明は、アノードとカソードとの間の電位が１２Ｖ以下である、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）、（Ｐ１５’）、（Ｐ１６）、（Ｐ１６’）又は（Ｐ１６”）である、プロセス（Ｐ１７）に関する。

【００８２】

したがって、本発明は、アノードとカソードとの間の電位が０．５～１２Ｖである、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）、（Ｐ１５’）、（Ｐ１６）、（Ｐ１６’）又は（Ｐ１６”）である、プロセス（Ｐ１７’）に関する。

【００８３】

したがって、本発明は、アノードとカソードとの間の電位が０．５～１０Ｖである、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）、（Ｐ１５’）、（Ｐ１６）、（Ｐ１６’）又は（Ｐ１６”）である、プロセス（Ｐ１７”）に関する。

【００８４】

したがって、本発明は、アノードとカソードとの間の電位が０．５～８Ｖである、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）、（Ｐ１５’）、（Ｐ１６）、（Ｐ１６’）又は（Ｐ１６”）である、プロセス（Ｐ１７”’）に関する。

【００８５】

したがって、本発明は、アノードとカソードとの間の電位が１～８Ｖである、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）、（Ｐ１５’）、（Ｐ１６）、（Ｐ１６’）又は（Ｐ１６”）である、プロセス（Ｐ１７”’）に関する。

【００８６】

本発明によるプロセスは、定電流又は定電位モードで実施されることができる。

【００８７】

したがって、本発明は、定電流モードで実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２””）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）、（Ｐ１５’）、（Ｐ１６）、（Ｐ１６’）、（Ｐ１６”）、（Ｐ１７）、（Ｐ１７’）、（Ｐ１７”）、（Ｐ１７”’）又は（Ｐ１７””）である、プロセス（Ｐ１８）に関する。

【００８８】

したがって、本発明は、定電位モードで実施される、プロセス（Ｐ）、（Ｐ１）、（Ｐ１’）、（Ｐ２）、（Ｐ２’）、（Ｐ２”）、（Ｐ２”’）、（Ｐ２”’）、（Ｐ３）、（Ｐ４）、（Ｐ５）、（Ｐ５’）、（Ｐ６）、（Ｐ６’）、（Ｐ６”）、（Ｐ７）、（Ｐ８）、（Ｐ９）、（Ｐ１０）、（Ｐ１１）、（Ｐ１１’）、（Ｐ１１”）、（Ｐ１１”’）、（Ｐ１２）、（Ｐ１３）、（Ｐ１３’）、（Ｐ１３”）、（Ｐ１４）、（Ｐ１５）、（Ｐ１５’）、（Ｐ１６）、（Ｐ１６’）、（Ｐ１６”）、（Ｐ１７）、（Ｐ１７’）、（Ｐ１７”）、（Ｐ１７”’）、（Ｐ１７”’）又は（Ｐ１８）である、プロセス（Ｐ１９）に関する。

【００８９】

反応生成物（式（Ｉ）の化合物）は、一般的な方法を使用して反応媒体から単離することができる。

【００９０】

以下の実施例は、本発明を説明する役割を果たす。特に明記されない限り、全ての部は重量に関連して示され、温度は℃で示される。

【００９１】

［実施例］

［実施例１］

１Ｍ　Ｚ－２－ブテン－１，４－ジオール（式（Ｉａ）の化合物）から２，５－ジヒドロ－２，５－ジメトキシフランへの電気化学的酸化反応は、未分断フローセル（Ｖ＝１０ｍＬ、表面積１００ｃｍ^2、１ｍｍ電極距離）において、メタノール中で実施され、５．６重量％のメチルトリブチルアンモニウムメチルスルフェートが電解質として使用された。グラファイト（１００ｃｍ^2）電極をアノードとして使用し、ステンレス鋼（１００ｃｍ^2）をカソードとして使用した。電気分解は、２０℃において１００ｍＡｃｍ$^{-2}$の電流を印加することによって定電流的に実施された（測定されたセル電位は５．９Ｖであった）。反応混合物を、フローセルを通して４００ｍＬ／分の流速で底部から上部へと垂直にポンプ輸送した。９０分後、９６％のＺ－２－ブテン－１，４－ジオールの変換が達成され、メタノールは蒸発した。蒸発した反応混合物を蒸留して、蒸留物中に全体で７０％の収率でＤＭＤＦが得られ、６２％のファラデー効率が達成された。残渣には定量的なＭＴＢＳが純度７３％で得られた。

【００９２】

［実施例２］

２Ｍ　Ｚ－２－ブテン－１．４－ジオール（式（Ｉａ）の化合物）から２，５－ジヒドロ－２，５－ジメトキシフランへの電気化学的酸化反応は、未分断フローセル（Ｖ＝１０ｍＬ、表面積１００ｃｍ^2、１ｍｍ電極距離）において、メタノール中で実施され、５．１重量％のメチルトリブチルアンモニウムメチルスルフェートが電解質として使用された。グラファイト（１００ｃｍ^2）電極をアノードとして使用し、ステンレス鋼（１００ｃｍ^2）をカソードとして使用した。電気分解は、２０℃において１００ｍＡｃｍ$^{-2}$の電流を印加することによって定電流的に実施された（測定されたセル電位は６．５Ｖであった）。反応混合物を、フローセルを通して４００ｍＬ／分の流速で底部から上部へと垂直にポンプ輸送した。１９０分後、９７％のＺ－２－ブテン－１，４－ジオールの変換が達成された。反応混合物は、６３％のＤＭＤＦの含有量を有し、５２％のファラデー効率が達成された。

【００９３】

［実施例３］

１Ｍ　Ｚ－２－ブテン－１，４－ジオール（式（Ｉａ）の化合物）から２，５－ジヒドロ－２，５－ジメトキシフランへの電気化学的酸化反応は、未分断フローセル（Ｖ＝１０ｍＬ、表面積１００ｃｍ^2、１ｍｍ電極距離）において、メタノール中で実施され、８．２重量％のトリエチルアンモニウムビスルフェートが電解質として使用された。グラファイト（１００ｃｍ^2）電極をアノードとして使用し、グラファイト（１００ｃｍ^2）をカソードとして使用した。電気分解は、２０℃において１００ｍＡｃｍ$^{-2}$の電流を印加することによって定電流的に実施された（測定されたセル電位は６．２Ｖであった）。反応

混合物を、フローセルを通して４００ｍＬ／分の流速で底部から上部へと垂直にポンプ輸送した。９０分後、９７％のＺ－２－ブテン－１，４－ジオールの変換が達成された。反応混合物は、６６％のＤＭＤＦの含有量を有し、５８％のファラデー効率が達成された。

【００９４】

［実施例４］

１Ｍ　Ｚ－２－ブテン－１，４－ジオール（式（Ｉａ）の化合物）から２，５－ジヒドロ－２，５－ジメトキシフランへの電気化学的酸化反応は、未分断フローセル（Ｖ＝１０ｍＬ、表面積１００ｃｍ^{2}、１ｍｍ電極距離）において、メタノール中で実施され、８．２重量％のトリエチルアンモニウムビスルフェートが電解質として使用された。グラファイト（１００ｃｍ^{2}）電極をアノードとして使用し、グラファイト（１００ｃｍ^{2}）をカソードとして使用した。電気分解は、２０℃において１５０ｍＡｃｍ$^{-2}$の電流を印加することによって定電流的に実施された（測定されたセル電位は７．３Ｖであった）。反応混合物を、フローセルを通して４００ｍＬ／分の流速で底部から上部へと垂直にポンプ輸送した。６０分後、９８％のＺ－２－ブテン－１，４－ジオールの変換が達成された。反応混合物は、６８％のＤＭＤＦの含有量を有し、６０％のファラデー効率が達成された。

【００９５】

［実施例５］

１Ｍ　Ｚ－２－ブテン－１，４－ジオール（式（Ｉａ）の化合物）から２，５－ジヒドロ－２，５－ジメトキシフランへの電気化学的酸化反応は、未分断フローセル（Ｖ＝１０ｍＬ、表面積１００ｃｍ^{2}、１ｍｍ電極距離）において、メタノール中で実施され、８．２重量％のトリエチルアンモニウムビスルフェートが電解質として使用された。グラファイト（１００ｃｍ^{2}）電極をアノードとして使用し、ステンレス鋼（１００ｃｍ^{2}）をカソードとして使用した。電気分解は、２０℃において１５０ｍＡｃｍ$^{-2}$の電流を印加することによって定電流的に実施された（測定されたセル電位は６．０Ｖであった）。反応混合物を、フローセルを通して４００ｍＬ／分の流速で底部から上部へと垂直にポンプ輸送した。６０分後、９８％のＺ－２－ブテン－１，４－ジオールの変換が達成された。反応混合物は、６５％のＤＭＤＦの含有量を有し、５７％のファラデー効率が達成された。

【００９６】

［実施例６］

０．５Ｍ　ＢＥＤ（Ｚ－２－ブテン－１，４－ジオール）からＤＭＤＦ（２，５－ジヒドロ－２，５－ジメトキシフラン）への電気化学的酸化反応は、未分断フローセル（Ｖ＝１０ｍＬ、表面積１００ｃｍ^{2}、１ｍｍ電極距離）において、メタノール中で実施され、３．１重量％のドデシル硫酸ナトリウムが電解質として使用された。グラファイト（１００ｃｍ^{2}）電極をアノードとして使用し、ステンレス鋼（１００ｃｍ^{2}）をカソードとして使用した。電気分解は、２０℃において５０ｍＡｃｍ$^{-2}$の電流を印加することによって定電流的に実施された（測定されたセル電位は５．６Ｖであった）。反応混合物を、フローセルを通して４００ｍＬ／分の流速で底部から上部へと垂直にポンプ輸送した。３６０分後、ＤＭＤＦの全収率が７０％で９８％のＢＥＤの変換が達成され、６１％のファラデー効率が達成された。

【００９７】

［実施例７～１５］

０．５Ｍ　ＢＥＤ（Ｚ－２－ブテン－１，４－ジオール）からＤＭＤＦ（２，５－ジヒドロ－２，５－ジメトキシフラン）への電気化学的酸化反応は、未分断フローセル（Ｖ＝１ｍＬ、表面積１０ｃｍ^{2}、１ｍｍ電極距離）において、メタノール中で、様々な電解質を使用して実施された。グラファイト（１０ｃｍ^{2}）電極をアノードとして使用し、様々な電極材料（１０ｃｍ^{2}）をカソードとして使用した。電気分解は、２０℃において１７～５０ｍＡｃｍ$^{-2}$の電流を印加することによって定電流的に実施された（セル電位を変動させた）。反応混合物を、フローセルを通して５０ｍＬ／分の流速で底部から上部へと垂直にポンプ輸送した。

【００９８】

【表１】

Exp	電解質	カソード	電流密度 [mA/cm^2]	セル電位 [V]	BED 変換率 [%]	DMDF 含有量 [%]	ファラデー効率 [%]
7	3.1 wt% 1-メチルイミダゾリウムビスルフェート	ステンレス鋼	34	4.3	81	36	37
8	3 wt% ドデシル硫酸ナトリウム	白金	34	5.4	90	70	80
9	3 wt% ドデシル硫酸ナトリウム	ステンレス鋼	34	5.4	95	72	77
10	3 wt% テトラメチルアンモニウム ビスルフェート	白金	17	4.0	94	53	57
11	2 wt% 硫酸	白金	34	3.8	56	43	42
12	3 wt% メチルトリブチルアンモニウム メチルスルフェート	グラファイト	17	4.2	98	71	80
13	3 wt% テトラブチルアンモニウム ビスルフェート	グラファイト	17	4.3	92	45	53
14	3 wt% テトラブチルアンモニウム ビスルフェート	白金	17	4.7	97	56	60
15	6 wt% テトラブチルアンモニウム ビスルフェート	白金	34	4.3	95	56	61

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/065512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25B3/07 C25B3/23 C25B3/29 C25B9/13 C25B11/042
C25B11/043 C07D307/32
ADD.
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)
C25B C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/110763 A1 (RICHTER INGO [DE] ET AL) 15 May 2008 (2008-05-15) cited in the application the whole document	1-16
Y	US 4 203 821 A (CRAMER JURGEN [DE] ET AL) 20 May 1980 (1980-05-20) the whole document	1-16
Y	US 4 046 652 A (PISTORIUS RUDOLF ET AL) 6 September 1977 (1977-09-06) the whole document	1-16
Y	DE 23 37 016 A1 (HOECHST AG) 6 February 1975 (1975-02-06) the whole document	1-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
2 November 2023	23/11/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ritter, Thomas

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/065512

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008110763 A1	15-05-2008	CA 2602077 A1	28-09-2006
		CN 101137635 A	05-03-2008
		DE 102005013631 A1	28-09-2006
		EP 1863781 A1	12-12-2007
		JP 2008536007 A	04-09-2008
		US 2008110763 A1	15-05-2008
		WO 2006100289 A1	28-09-2006
US 4203821 A	20-05-1980	BE 870161 A	01-03-1979
		BR 7805686 A	29-05-1979
		CA 1114775 A	22-12-1981
		DE 2739324 A1	15-03-1979
		FR 2401697 A1	30-03-1979
		GB 2003506 A	14-03-1979
		JP S5446178 A	11-04-1979
		NL 7808970 A	05-03-1979
		US 4203821 A	20-05-1980
US 4046652 A	06-09-1977	AT 346830 B	27-11-1978
		BE 836949 A	22-06-1976
		CA 1053707 A	01-05-1979
		DE 2460754 A1	01-07-1976
		FR 2295138 A1	16-07-1976
		GB 1536567 A	20-12-1978
		IT 1054694 B	30-11-1981
		JP S51115446 A	12-10-1976
		NL 7514651 A	23-06-1976
		US 4046652 A	06-09-1977
DE 2337016 A1	06-02-1975	AU 7136874 A	22-01-1976
		BE 817944 A	22-01-1975
		DE 2337016 A1	06-02-1975
		FR 2237983 A1	14-02-1975
		JP S5071579 A	13-06-1975
		NL 7409563 A	22-01-1975

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C25B	*3/23 (2021.01)*	C25B	3/23	

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ロダクツ リミテッド， ケアオブ パテント デパートメント

(72)発明者 ゴーセア， アール ローレンス ヴィンセント
オランダ王国， ２５９５ ディーエー デン ハーグ， アンナ ファン ビューレンプレイン １，ティーエヌオー

(72)発明者 ゴイ， ロマン
スイス連邦， ４３０３ カイザーアウークシュト， ヴルミスヴェク ５７６， ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド， ケアオブ パテント デパートメント

(72)発明者 ジョレイ， マルセル
スイス連邦， ４３０３ カイザーアウークシュト， ヴルミスヴェク ５７６， ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド， ケアオブ パテント デパートメント

(72)発明者 ラツスバイア， ロマン
オランダ王国， ２５９５ ディーエー デン ハーグ， アンナ ファン ビューレンプレイン １，ティーエヌオー

Ｆターム（参考） 4K011 AA15 AA16 AA17 DA10
4K021 AC04 BA17 BA18 BB03 CA01