

(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
2013年2月7日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/018752 A3

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/188 (2006.01) *C07C 45/52* (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) *C07C 47/22* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069305
- (22) 国際出願日: 2012年7月30日(30.07.2012)
- (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 2011-167366 2011年7月29日(29.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本
化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI
KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士
見1-1-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 奥村 公人
(OKUMURA, Kimito) [JP/JP]; 〒7578686 山口県山陽
小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社
厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 小林 康志(KOBAY-
ASHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒7578686 山口県山陽小野
田市大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭
工場内 Yamaguchi (JP). 平岡 良太(HIRAOKA,
Ryota) [JP/JP]; 〒1028172 山口県山陽小野田市大字
郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内
Yamaguchi (JP). デュブワ ジャンールク(DUBOIS,
Jean-Luc) [FR/FR]; 69390 ミレリー リュ ドウ
コトー 190 Millery (FR).
- (74) 代理人: 越場 隆, 外(KOSHIBA, Takashi et al.); 〒
1020094 東京都千代田区紀尾井町3-32 紀
尾井町ヒルズ3階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正
を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))
- (88) 国際調査報告の公開日: 2013年3月21日

(54) Title: CATALYST FOR MANUFACTURE OF ACROLEIN AND ACRYLIC ACID BY MEANS OF DEHYDRATION OF GLYCERIN, AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: グリセリンの脱水反応によるアクロレイン及びアクリル酸の製造用触媒と、その製造法

(57) Abstract: The present invention provides a glycerin dehydration catalyst which enables the high-yield production of unsaturated aldehydes and unsaturated carboxylic acid by dehydrating glycerin, and exhibits little reduction over time in glycerin conversion ratio, or in the yield of unsaturated aldehydes and unsaturated carboxylic acid. The present invention provides, in particular, a glycerin dehydration catalyst which has a long life and can produce acrolein and acrylic acid at high yields by dehydrating glycerin. Furthermore, the present invention is for the purpose of providing a manufacturing method for such a catalyst. A catalyst for glycerin dehydration used to produce acrolein and acrylic acid by contact-dehydrating glycerin, the catalyst having a W-containing metal oxide supported on a support which contains at least one kind of metal oxide selected from TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 and Nb_2O_5 , and which has bimodal pores wherein the ratio of the pore volume of micropores of 50nm or more relative to the pore volume of mesopores, which are bigger than 2nm but smaller than 50nm, is at least 0.5; in addition to the W-containing metal oxide, at least one kind of element-containing metal oxide selected from P, Si, Mo and V can also be supported.

(57) 要約: 本発明は、グリセリンを脱水反応させて高収率で不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造することができ、かつグリセリン転化率、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の収率の経時低下の少ないグリセリン脱水反応触媒を提供することにある。本発明は、特に、グリセリンを脱水反応させて高収率かつ高寿命でアクロレイン及びアクリル酸を製造することができるグリセリン脱水反応触媒を提供することにある。更に、本発明は、そのような触媒の製造法を提供することを目的とする。 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ2nmより大きく50nm未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する50nm以上のマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上である二元細孔を有する担体に、W含有金属酸化物を担持した、またはW含有金属酸化物に加え、P、Si、MoおよびVの中から選択される少なくとも一種の元素含有金属酸化物を担持した、グリセリンを接触脱水反応してアクロレイン及びアクリル酸を製造するのに用いるグリセリン脱水用の触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/188(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C45/52(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

B01J27/188, B01J23/30, B01J35/10, B01J37/08, C07C45/52, C07C47/22, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/033689 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA), 24 March 2011 (24.03.2011), page 8, lines 9 to 18; page 9, lines 5 to 15; examples 1 to 5; claims 1, 2, 8, 15, 16, 26 & EP 2477736 A1 & CN 102655931 A & KR 10-2012-0093853 A	1-15
A	JP 2010-539224 A (Arkema France), 16 December 2010 (16.12.2010), entire text & US 2010/0204502 A1 & EP 2188241 A1 & WO 2009/044081 A1	1-15

☒ 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
23 January, 2013 (23.01.13)

Date of mailing of the international search report
05 February, 2013 (05.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-518111 A (Arkema France), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text & US 2011/0160491 A1 & EP 2265565 A2 & WO 2009/127889 A1 & WO 2009/128555 A2	1-15
A	WO 2009/136537 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text & US 2011/0112330 A1 & EP 2275204 A1	1-15
A	JP 2010-253374 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), paragraphs [0014], [0043]; example 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2008-179520 A (Tokuyama Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraph [0042]; example 1; table 1; fig. 2 (Family: none)	1-15
P,A	JP 2012-157794 A (National University Corporation Hokkaido University), 23 August 2012 (23.08.2012), claims; paragraph [0021] (Family: none)	1-15
P,A	WO 2012/101526 A1 (ARKEMA FRANCE), 02 August 2012 (02.08.2012), examples 21, 22; table 4; claims & WO 2012/101471 A1	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069305

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-11 and 15

Document 1: WO 2011/033689 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA), 24 March 2011 (24.03.2011)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J27/188(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C45/52(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. B01J27/188, B01J23/30, B01J35/10, B01J37/08, C07C45/52, C07C47/22, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

WPI

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	WO 2011/033689 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 2011.03.24, 第8頁9-18行、第9頁5-15行、Example 1-5, Claims 1, 2, 8, 15, 16, 26 & EP 2477736 A1 & CN 102655931 A & KR 10-2012-0093853 A	1-15
A	JP 2010-539224 A (アルケマ フランス) 2010.12.16, 全文 & US 2010/0204502 A1 & EP 2188241 A1 & WO 2009/044081 A1	1-15

☒ 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

2 3 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

大城 公孝

4 G

4 4 8 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
A	JP 2011-518111 A (アルケマ フランス) 2011.06.23, 全文 & US 2011/0160491 A1 & EP 2265565 A2 & WO 2009/127889 A1 & WO 2009/128555 A2	1-15
A	WO 2009/136537 A1 (日本化薬株式会社) 2009.11.12, 全文 & US 2011/0112330 A1 & EP 2275204 A1	1-15
A	JP 2010-253374 A (株式会社日本触媒) 2010.11.11, 【0014】、【0043】、実施例1 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-179520 A (株式会社トクヤマ) 2008.08.07, 【0042】、実施例1、表1、図2 (ファミリーなし)	1-15
PA	JP 2012-157794 A (国立大学法人北海道大学) 2012.08.23, 特許請求の範囲、【0021】 (ファミリーなし)	1-15
PA	WO 2012/101526 A1 (ARKEMA FRANCE) 2012.08.02, Example 21, 22, Table 4, Claims & WO 2012/101471 A1	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1－11、15

文献1：WO 2011/033689 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 2011.03.24,

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。