

(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
2017 年 6 月 1 日(01.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/090656 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 51/09 (2006.01) C07C 62/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084740
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)
- (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 2015-231449 2015 年 11 月 27 日(27.11.2015) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 飛田 憲之(HIDA, Noriyuki); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 大川 春樹(OKAWA, Haruki); 〒7920015 愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号住友化学株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学株式会社内 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, KE, KG, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRANS-CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称: トランス-シクロヘキサンカルボン酸の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a trans-4-substituted-cyclohexanecarboxylic acid under mild conditions with high yield. A method for producing a trans-4-substituted-cyclohexanecarboxylic acid (1-A), involving a step of heating a mixture containing a cis-trans mixture (1-1) of a 4-substituted-cyclohexanecarboxylic acid compound, a base and a hydrophobic organic solvent. The base comprises at least one compound selected from the group consisting of a hydroxide, a hydride and an alkoxide compound.

(57) 要約: 緩和な条件下で、高い収率でトランス-4-置換シクロヘキサンカルボン酸を製造し得る方法を提供する。4-置換シクロヘキサンカルボン酸化合物のシス-トランス混合物(1-1)、塩基及び疎水性有機溶媒を含む混合物を加熱する工程を含むトランス-4-置換シクロヘキサンカルボン酸(1-A)の製造方法。塩基が、水酸化物、水素化物及びアルコキサイド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む。



WO 2017/090656 A1

明 細 書

発明の名称： トランスーシクロヘキサンカルボン酸の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、トランスーシクロヘキサンカルボン酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、フラットパネル表示装置（F P D）に用いられる、偏光板、位相差板などの光学フィルムに適用され得る液晶材料として、シクロアルカンに由来する構造を含む化合物が注目されており、例えば、該液晶材料を製造する際の間体として、トランスー４－置換シクロヘキサンカルボン酸が好ましく用いられる。

トランスー４－置換シクロヘキサンカルボン酸の製造方法としては、シス体及びトランス体４－置換シクロヘキサンカルボン酸エステルの混合物を、アルコール及び水の混合溶媒で過剰の強塩基の存在下で２００℃に加熱する方法（非特許文献１参照）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 非特許文献１：Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996, 115, 321-328

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従前の製造方法では、過酷な加圧条件が必要である上に、トランスー４－置換シクロヘキサンカルボン酸の収率が十分なものではなかった。

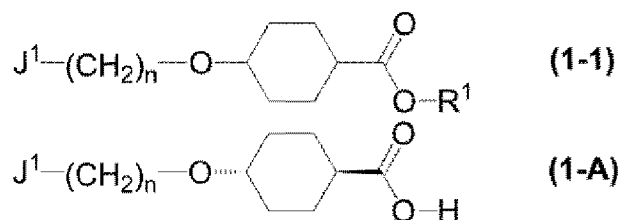
本発明の目的は、緩和な条件下で、高い収率でトランスー４－置換シクロヘキサンカルボン酸を製造し得る方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 即ち、本発明は、以下の〔１〕～〔８〕を提供するものである。

[0006] 〔１〕式（１－１）であらわされる４－置換ーシクロヘキサンカルボン酸化

化合物のシスートランス混合物、塩基及び疎水性有機溶媒を含む混合物を加熱する工程（１）を含む式（１－Ａ）であらわされるトランス－４－置換－シクロヘキサンカルボン酸の製造方法。



[式（１－１）中、 R^1 は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

式（１－１）および式（１－Ａ）中、 J^1 はハロゲン原子、水酸基、またはアミノ基を表す。

n は１～２０の整数を表す。]

[２] 塩基が、水酸化物、水素化物およびアルコキサイド化合物からなる群から選ばれる少なくとも１つを含む請求項１に記載の製造方法。

[３] 塩基が、アルコキサイド化合物である請求項１または２に記載の製造方法。

[４] 塩基が、式（１－１）であらわされる化合物に対して、１．１モル当量以上である請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

[５] J^1 が水酸基である請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

[６] １４０℃～１８０℃で加熱する請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[７] 疎水性有機溶媒の沸点以下で加熱する請求項１～６のいずれかに記載の製造方法。

[８] ０．８～１．２気圧で加熱する請求項１～７の製造方法。

発明の効果

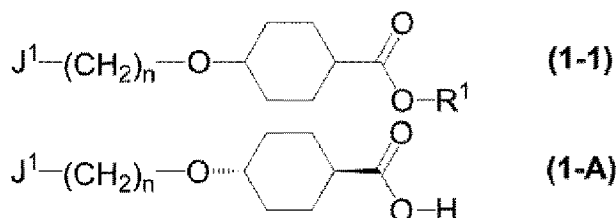
[0007] 本発明によれば、高収率でトランス－シクロヘキサンカルボン酸を製造することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の製造方法は、シスートランス混合物である式（１－１）であらわ

される化合物（以下「化合物（１－１）」という場合がある）、塩基及び疎水性有機溶媒を含む混合物を加熱する工程を含む式（１－Ａ）で表されるトランス－４－置換－シクロヘキサンカルボン酸（以下「化合物（１－Ａ）」という場合がある）の製造方法である。

[0009]



[0010] 式（１－１）中、 R^1 は炭素数１～２０のアルキル基を表し、炭素数１～１０のアルキル基であることが好ましい。

式（１－１）、および式（１－Ａ）中 J^1 はハロゲン原子、水酸基、アミノ基からなる群のいずれかを表す。 n は１～２０の整数を表す。

[0011] R^1 としては、メチル基、エチル基、 n －プロピル基、 n －ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 t －ブチル基、 n －ペンチル基、 n －ヘキシル基などが挙げられる。化合物（１－１）の入手が容易であることから、メチル基、エチル基、 n －プロピル基及び n －ヘキシル基が好ましく、原料となる化合物（１－１）の純度が高いものが入手しやすいことから、メチル基及びエチル基がより好ましい。

[0012] n は１から２０の整数を表す。化合物（１－１）および化合物（１－Ａ）の融点が高いことから、 $n > 8$ であることが好ましく、さらに安価であることから n は $8 < n < 14$ を満たすことがより好ましく、さらに溶解性に優れることから n は１１であるのが特に好ましい。

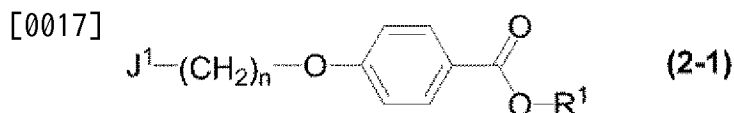
[0013] J^1 はハロゲン原子、水酸基、またはアミノ基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられるが、化合物が安定であることからフッ素原子及び塩素原子が好ましい。

[0014] アミノ基は、アミノ基を構成する１つ以上の水素がアルキル基で置換されていてもよい。該アミノ基としては、 $-NH_2$ 基、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、ジブチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基

、モルホリニル基、ピペリジニル基、ピロリジニル基などが挙げられる。化合物（１－１）の製造が容易なことから、ジメチルアミノ基が好ましい。

[0015] J¹は水酸基であることが好ましい。

[0016] 化合物（１－１）は、化合物（２－１）であらわされる化合物の接触水素化によって得られ、Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996, 115, 321-328に記載の方法に準じて得ることができる。



[0018] [式（２－１）中、R¹、J¹及びnは前記と同じ意味を表す。]

[0019] 接触水素化に用いられる触媒としては、パラジウム触媒、ルテニウム触媒、白金触媒、ニッケル触媒、ロジウム触媒などが挙げられる。このうち、パラジウム触媒、白金触媒、ルテニウム触媒及びロジウム触媒は、芳香環を容易に水素化させることから好ましく、また触媒が安価であることからルテニウム触媒が好ましい。

[0020] 上記触媒は、炭素、アルミナ、シリカに担持されたものが好ましく、安全に取り扱えることから水分を含むことが好ましい。触媒は、反応活性に優れることから、ルテニウム－炭素がより好ましい。

[0021] 接触水素化に用いられる溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、メチルシクロヘキサンなどが挙げられる。化合物（２－１）がエステル交換しにくいことから、テトラヒドロフラン及びメチルシクロヘキサンが好ましく、化合物として安全に取り扱えることからメチルシクロヘキサンがより好ましい。

[0022] 接触水素化に用いられる溶媒は、化合物（２－１）１００重量部に対して、１００重量部以上が好ましい。溶媒は、反応が均一に進行することから１５０重量部以上がより好ましく、反応釜の容積効率が高いこと、また除去が容易であることから１５０重量部以上６００重量部以下が特に好ましい。

[0023] 接触水素化の際、上記溶媒に、さらに酢酸、ギ酸、塩酸などの酸を加えてもよい。

- [0024] 接触水素化の水素圧力は、通常、1 MPa～15 MPaで実施される。水素圧力は、副反応が少ないことから1 MPa～10 MPaが好ましく、反応収率が高いことから4 MPa～10 MPaがより好ましい。反応温度は、50℃～200℃が好ましく、副反応が少ないことから50℃～120℃がより好ましく、反応速度が速いことから70℃～120℃が特に好ましい。
- [0025] 反応溶液は、接触水素化後、反応溶液をろ過することによって触媒を除去した後、溶液のまま工程（1）に用いてもよいし反応溶媒を留去して工程（1）に用いてもよい。操作が簡便であることから、反応溶媒を除去せず、溶液のまま工程（1）に用いることが好ましい。
- [0026] R¹がアルキル基の場合、カルボン酸エステルを一旦加水分解してからR¹を水素原子に変換した後に工程（1）を行ってもよいし、加水分解を行わずに工程（1）を行い、R¹を水素原子に変換しながら化合物（1-A）を得てもよい。
- [0027] 工程（1）には、疎水性有機溶媒そのもの、または疎水性有機溶媒を含む溶媒が用いられる。
- かかる疎水性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン（オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、あるいはこれらの混合物）、メシチレン、シメン、クメン、デュレン、クロロベンゼン、ジフェニルエーテル、アニソール及びチオアニソール等の芳香族系有機溶媒、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等の炭化水素系有機溶媒が挙げられる。常圧での沸点が異性化反応に必要な温度より低い疎水性有機溶媒を用いる場合には、オートクレーブ等の加圧容器が必要となることから、反応温度よりも沸点の高い溶媒を用いることが好ましい。その場合、オートクレーブ等の加圧容器は不要であり、圧力は0.8～1.2気圧で実施することが好ましく、より好ましくは0.9～1.1気圧の範囲で実施することができる。
- [0028] 異性化に用いる塩基は、水酸化物、水素化物およびアルコキサイド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む。

水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。

水素化物としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウムなどが挙げられる。

アルコキサイド化合物としては、メトキシナトリウム、エトキシナトリウム、i-プロポキシナトリウム、t-ブトキシナトリウム、t-ブトキシカリウムなどが挙げられる。

塩基としては、反応マス性状がより良好になる傾向があることから、アルコキサイド化合物が好ましく、t-ブトキシナトリウム又はt-ブトキシカリウムがより好ましい。

[0029] 溶媒中で上記の塩基を用いる場合は、反応溶液は不均一になることから、反応速度を高めるには塩基の表面積を高めることが有効である。このため、例えば、塩基のペレットを粉砕して使用してもよいし、水を加えて溶解させて有機溶媒との二層系の反応溶液にしてもよい。また、クラウンエーテル、ポリエチレングリコールなどのオキシエチレンユニットを有するポリマー以外の相間移動触媒を加えてもよい。このような相間移動触媒としては、テトラアルキルアンモニウム塩等が挙げられ、テトラブチルアンモニウム塩がより好ましい。

[0030] 前記塩基は化合物(1-1) 1モルに対して1.1モル当量以上であることが好ましい。反応後カルボン酸として取り出すときに中和反応が必要となるので、1.1モル当量以上5モル当量以下が好ましく、1.1モル当量以上4モル当量以下がより好ましい。

[0031] 反応温度は、通常、120℃以上であり、装置面で無理のない140℃以上180℃以下が好ましく、150℃以上170℃以下がより好ましい。

[0032] 反応時間は、好ましくは1分～24時間、より好ましくは1～12時間、さらに好ましくは2～10時間である。

[0033] 上記工程(1)でトランス体得られたトランス体は塩として沈殿して得られる。よって、化合物(1-A)を取り出すため、工程(2)を実施するこ

とが好ましい。

[0034] 工程(2)としては、以下の二つの方法などが挙げられる。

第一の方法を以下に述べる。まず反応溶液から析出した化合物(1-A)の塩を濾取後、水に分散させたのちに中和する。析出した固体を濾取し、有機溶媒で洗浄して残存するシス体を除去する。

[0035] 中和は、塩酸、硫酸などの無機酸が好適に用いられる。

[0036] 上記有機溶媒としては、トルエン、キシレン及びベンゼン等の芳香族系溶媒、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン及び*n*-オクタン等の脂肪族飽和炭化水素溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエタン及びクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒が挙げられる。また混合溶媒としては上記溶媒を複数組み合わせてもよいし、化合物(1-A)の良溶媒と、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン及び*n*-オクタン等の脂肪族飽和炭化水素溶媒を組み合わせた混合溶媒でもよい。

[0037] 化合物(1-A)の良溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル及び乳酸エチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン及びトリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、メチルイソブチルケトン及びメチルエチルケトン等のケトン系溶媒が挙げられる。これらのうち、エステル系溶媒及びハロゲン系溶媒が酸への安定性が高いこと、また留去が容易なことから好ましく、エステル系溶媒がより好ましい。

[0038] 洗浄用溶媒としては、化合物のトランス純度と収率が高いことから、芳香族系溶媒と脂肪族飽和炭化水素溶媒の混合溶媒、ハロゲン系溶媒と脂肪族飽和炭化水素溶媒の混合溶媒、エステル系溶媒と脂肪族飽和炭化水素溶媒の混合溶媒が好ましい。環境適合性の観点から、芳香族系溶媒と脂肪族飽和炭化水素溶媒の混合溶媒、およびエステル系溶媒と脂肪族飽和炭化水素溶媒の混合溶媒がより好ましい。

[0039] 次に第二の方法を以下に述べる。反応溶液に上記良溶媒と水を加えた後に中和する。カルボン酸体である化合物(1-A)を含む有機層を回収後、貧

溶媒である飽和炭化水素溶媒で晶析して濾取すれば化合物（１－Ａ）を取り出せる。

[0040] 中和は、塩酸、硫酸などの無機酸が好適に用いられる。化合物（１－Ａ）の芳香族溶媒への溶解性が低いので、中和前あるいは中和中に適宜良溶媒を加えて水と分液して塩を除去してもよい。中和は良溶媒と水を加えた後に行うほうがより好ましい。

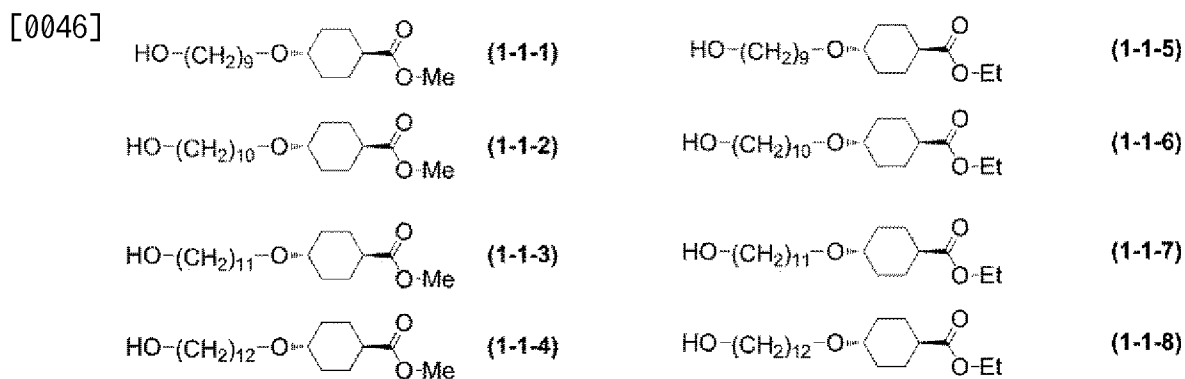
[0041] 貧溶媒としては、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等の環状飽和炭化水素溶媒、*n*－ヘプタン、*n*－ヘキサン、*n*－ペンタン及び*n*－オクタン等の脂肪族飽和炭化水素溶媒が挙げられる。上記溶媒のうち、脂肪族飽和炭化水素溶媒が好ましく、*n*－ヘプタンがより好ましい。

[0042] 第二の方法が、より高純度の化合物（１－Ａ）が得られること、濾過性に優れることから好ましい。

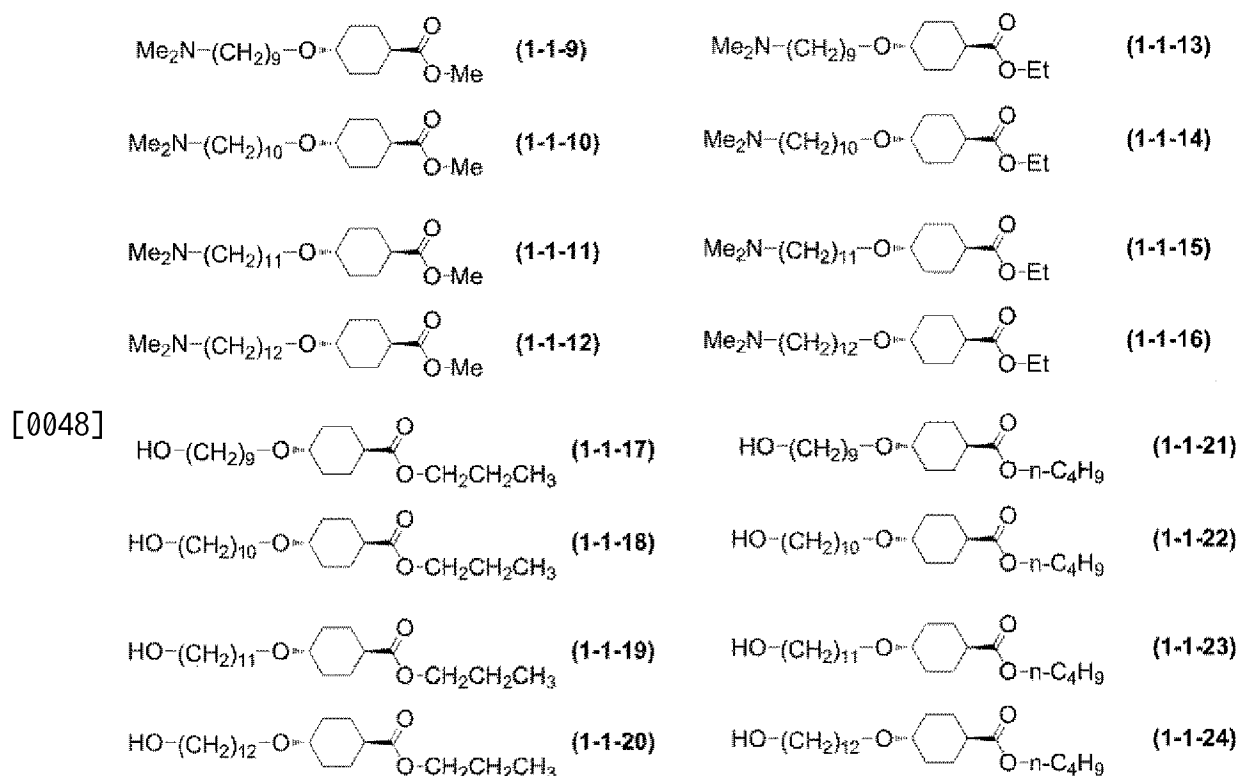
[0043] さらに上記の第二の方法では、晶析時の濾液を回収して、再び工程（１）に再利用することもできる。

[0044] 上記濾液には化合物（１－Ａ）と化合物（１－Ａ）のシス体が含まれるが濾液を減圧濃縮して再度工程（１）を実施してもよいし、濃縮せずに工程（１）で用いる溶媒を加えて、加熱により貧溶媒を留去してもよい。

[0045] 好適に用いられる化合物（１－１）としては、例えば、以下の化合物（１－１－１）～（１－１－２４）が挙げられる。



[0047]



実施例

[0049] 以下、本発明を、実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、例中の「%」及び「部」は、特記ない限り、それぞれ、質量%及び質量部である。

[0050] (実施例1)



Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996, 115, 321-328に記載の方法により得られた *c i s* / *t r a n s* = 8 / 2 の化合物 (A) 10 g、メチルシクロヘキサン 80 g、水酸化カリウム 2.5 g 及び 55% 水酸化 *n*-テトラブチルアンモニウム水溶液 1.4 g を混合し、65℃で8時間攪拌した。25℃に冷却後、静置して油層を除き、メシチレン 50 g と 20% 硫酸 10.7 g を加えて30分間攪拌した。静置して水層を除き、pH 4 以上になるまで水洗を繰り返した。モレキュラーシーブス 3A を用いて脱水後、メシチレン 50 g を追加してから *t*-ブトキシカリウム 9.8 g を加えた。徐

々に加熱しながら軽沸成分を取り除き、160℃まで加熱して8時間撹拌した。この時、反応マスの性状は白色スラリーであった。60℃に冷却後、水30gと20%硫酸21.5gを加えて30分間撹拌した。静置して水層を除き、pH4以上になるまで水洗を繰り返した。0℃冷却後、析出した固体を濾過し、乾燥することにより化合物(B)を8.5g得た。収率は93%であった。

[0051] (実施例2)

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996, 115, 321-328に記載の方法により得られたcis/trans=8/2の化合物(A)10g、メチルシクロヘキサン80g、水酸化カリウム2.5g及び55%水酸化n-テトラブチルアンモニウム水溶液1.4gを混合し、65℃で8時間撹拌した。25℃に冷却後、静置して油層を除き、メシチレン50gと20%硫酸10.7gを加えて30分間撹拌した。静置して水層を除き、pH4以上になるまで水洗を繰り返した。モレキュラーシーブス3Aを用いて脱水後、メシチレン50gを追加してから水酸化カリウム5.0gを加えた。徐々に加熱しながら軽沸成分を取り除き、160℃まで加熱して8時間撹拌した。この時、反応マスの性状は粘ちょうな固形物が沈殿した状態であった。60℃に冷却後、水30gと20%硫酸21.5gを加えて30分間撹拌した。静置して水層を除き、pH4以上になるまで水洗を繰り返した。0℃冷却後、析出した固体を濾過し、乾燥することにより化合物(B)を8.5g得た。収率は93%であった。

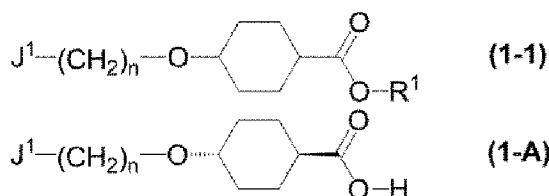
[0052] (比較例1)

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996, 115, 321-328に記載の方法では、目的物のトランス-シクロヘキサンカルボン酸を収率60%にて合成している。

[0053] 以上のことから、本発明が高収率にてトランス-シクロヘキサンカルボン酸を得る優れた方法であることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 式(1-1)で表される4-置換-シクロヘキサンカルボン酸化合物のシス-トランス混合物、塩基及び疎水性有機溶媒を含む混合物を加熱する工程(1)を含む式(1-A)で表されるトランス-4-置換-シクロヘキサンカルボン酸の製造方法。



[式(1-1)中、R¹は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。

式(1-1)および式(1-A)中、J¹はハロゲン原子、水酸基、またはアミノ基を表す。nは1～20の整数を表す。]

- [請求項2] 塩基が、水酸化物、水素化物およびアルコキサイド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 塩基が、アルコキサイド化合物である請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 塩基が、式(1-1)で表される化合物に対して、1.1モル当量以上である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 式(1-1)および式(1-A)中のJ¹が水酸基である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 140℃～180℃で加熱する工程である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 工程(1)が、疎水性有機溶媒の沸点以下で加熱する工程である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 工程(1)が、0.8～1.2気圧下で加熱される請求項1～7の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C51/09(2006.01) i, C07C62/10(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)

C07C51/09, C07C62/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LUB, J., et al., Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996, 115(6), 321-328 (page 322, right column, 2nd paragraph, page 324, left column, 1st paragraph, Scheme 2)	1-8
Y	JP 10-237015 A (Katayama Seiyakusyo Co., Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), claims; paragraphs [0003] to [0006], [0019]; examples 1 to 12 & EP 814073 A1 claims; page 2, lines 14 to 47; page 3, lines 43 to 51; examples 1 to 12 & JP 10-237015 A & US 5831118 A & DE 69706604 D	1-8

☒ 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
14 December 2016 (14.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

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/JP2016/084740

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/078381 A1 (Tanabe Seiyaku Co., Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), claims; page 5, line 22 to page 6, line 15; examples 1 to 5 & JP 4202269 B & AU 2003221404 A & TW 200400165 A	1-8
A	JP 63-54321 A (Ajinomoto Co., Inc.), 08 March 1988 (08.03.1988), example 31 & US 4816484 A & EP 196222 A2 & DE 3683662 A	1-8
A	JP 60-258141 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 December 1985 (20.12.1985), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 56-120636 A (Kanto Chemical Co., Inc.), 22 September 1981 (22.09.1981), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 56-125342 A (Kanto Chemical Co., Inc.), 01 October 1981 (01.10.1981), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C51/09(2006.01)i, C07C62/10(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. C07C51/09, C07C62/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/CASREACT (STN)

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
Y	LUB, J., et al., Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996, 115(6), 321-328 (第322頁右欄第2パラグラフ, 第324頁左欄第1パラグラフ, Scheme 2)	1-8
Y	JP 10-237015 A (株式会社片山製薬所) 1998.09.08 (特許請求の範囲, 0003-0006, 0019段落, 実施例1-12) & EP 814073 A1 (Claims, 第2頁14-47行目, 第3頁43-51行目, Example 1-12) & JP 10-237015 A & US 5831118 A & DE 69706604 D	1-8

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

14.12.2016

国際調査報告の発送日

27.12.2016

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)

黒川 美陶

4H

3342

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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 2003/078381 A1 (田辺製薬株式会社) 2003.09.25 (特許請求の範囲, 第5頁22行目-第6頁15行目, 実施例1-5) & JP 4202269 B & AU 2003221404 A & TW 200400165 A	1-8
A	JP 63-54321 A (味の素株式会社) 1988.03.08 (実施例31) & US 4816484 A & EP 196222 A2 & DE 3683662 A	1-8
A	JP 60-258141 A (日本化薬株式会社) 1985.12.20 (全文) (ファミリーなし)	1-8
A	JP 56-120636 A (関東化学株式会社) 1981.09.22 (全文) (ファミリーなし)	1-8
A	JP 56-125342 A (関東化学株式会社) 1981.10.01 (全文) (ファミリーなし)	1-8