

(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/194800 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 29/34 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065688
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 27 日(27.05.2016)
- (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 2015-109390 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川波 肇(KAWANAMI Hajime); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 石坂 孝之(ISHIZAKA Takayuki); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 藤山 仁美(FUJIYAMA Hitomi); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 垣内 暢之(KAKIUCHI Nobuyuki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 10 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP). 志賀 紀仁(SHIGA Norihito); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目
- 10 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 16 番 12 号 銀座大塚ビル 2 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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 PREPARING BRANCHED ALCOHOL

(54) 発明の名称: 分岐アルコールの製造方法

(57) Abstract: A method for preparing a branched alcohol by dimerizing an aliphatic monoalcohol having three or more carbon atoms in the presence of a base and a catalyst. The dimerization reaction is performed under atmospheric pressure while injecting a hydrogen gas. With this method, it is possible to obtain a dimerized alcohol with excellent yield even when using a branched aliphatic monoalcohol as the starting material.

(57) 要約: 塩基および触媒の存在下、炭素数 3 以上の脂肪族モノアルコールを二量化反応して分岐アルコールを製造する方法であって、大気圧下、水素ガスを吹き込みながら二量化反応を行う分岐アルコールの製造方法。この方法によれば、原料として分岐状脂肪族モノアルコールを用いた場合にも良好な収率で二量化アルコールを得ることができる。



WO 2016/194800 A1

明 細 書

発明の名称：分岐アルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分岐アルコールの製造方法に関し、さらに詳述すると、Guerbet反応を用いた分岐アルコールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、脂肪族モノアルコールを二量化して分岐アルコールを製造する方法として、Guerbet反応が知られている。

一般的に、この反応は、塩基性化合物および触媒の存在下、原料アルコールから水素が引き抜かれる（水素移動反応）ことで対応するアルデヒド中間体が生成する機構、そのアルデヒド中間体がアルドール縮合反応によって二量化して α ， β －不飽和アルデヒド中間体が生成する機構、この α ， β －不飽和アルデヒド中間体に水素が付加（水素移動反応）してアルコールが生成する機構の組合せで進行すると考えられている（例えば、非特許文献1参照）。

[0003] Guerbet反応は、原料として直鎖アルコールを用いた場合には比較的良好な収率で反応が進行するものの、分岐アルコールを原料に用いた場合は、その立体障害によって反応性が低下するためか、目的物の収率が低下する傾向にあることが知られている。

この収率を向上できれば、製造コストの大幅な削減につながるため、Guerbet反応の収率向上は、工業的製法を確立する上で、重要な課題である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-167183号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：ACS Catalysis, 2013, 3, 1588-1600

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、原料として分岐状脂肪族モノアルコールを用いた場合にも良好な収率で二量化アルコールが得られる分岐アルコールの製造方法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] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、反応系内に水素を吹き込みながらGuerbet反応を行うことで、直鎖アルコールだけでなく、分岐アルコールを原料として用いた場合でも、良好な収率で反応が進行することを見出し、本発明を完成した。

なお、上記特許文献1には、炭素数4以下のアルコールをGuerbet反応により二量化するに際し、オートクレーブ中、水素加圧下で反応させる手法が開示されているものの、開放系で水素を吹き込む手法およびその利点については開示されていない。

[0008] すなわち、本発明は、

1. 塩基および触媒の存在下、炭素数3以上の脂肪族モノアルコールを二量化反応して分岐アルコールを製造する方法であって、大気圧下、水素ガスを吹き込みながら前記二量化反応を行うことを特徴とする分岐アルコールの製造方法、
2. 前記脂肪族モノアルコールが、炭素数5以上の脂肪族モノアルコールである1の分岐アルコールの製造方法、
3. 前記脂肪族モノアルコールが、炭素数8以上の脂肪族モノアルコールである2の分岐アルコールの製造方法、
4. 前記脂肪族モノアルコールが、分岐状脂肪族モノアルコールである2または3の分岐アルコールの製造方法、
5. 前記脂肪族モノアルコールが、1-オクタノール、1-デカノールまたは3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノールである3の分岐アルコールの製造方法、
6. 前記分岐状脂肪族モノアルコールが、3, 5, 5-トリメチル-1-

ヘキサノールである４の分岐アルコールの製造方法、

７． 前記二量化反応で生じる水を除去しながら反応を行う１～６のいずれかの分岐アルコールの製造方法、

８． 前記触媒が、金属酸化物である１～７のいずれかの分岐アルコールの製造方法、

９． 前記触媒が、脂肪族アルデヒド化合物である１～７のいずれかの分岐アルコールの製造方法、

１０． 前記脂肪族アルデヒド化合物が、脂肪族モノアルコールに対応する骨格および炭素数を有するアルデヒド化合物である９の分岐アルコールの製造方法

を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の分岐アルコールの製造方法によれば、Guerbet反応による二量化アルコールの収率を向上することができる。特に、本発明の方法は、分岐状脂肪族アルコールを原料として用いる場合に有効である。

この収率向上の理由は定かではないが、水素ガスを吹き込むことで、最後の水素添加機構がスムーズになり、分岐が多い原料を用いた場合でも反応速度が向上することが一因であると推察される。また、水素雰囲気での還元条件を採用しているため、副生酸が少ないことも収率の向上の一因であると推察される。

本発明の方法は、水素加圧等の条件を必要とせず、また収率の向上により蒸留精製の負荷も低減できるため、大量スケールでの製造に適しており、工業化に有利な方法である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る分岐アルコールの製造方法は、塩基および触媒の存在下、炭素数３以上の脂肪族モノアルコールを二量化反応して分岐アルコールを製造するにあたり、大気圧下で水素ガスを吹き込みながら反応を行うものである

。

[0011] 本発明において、水素ガスの吹き込み量としては、特に限定されるものではなく、例えば、モノアルコール1モルに対して0.05～25L/分程度とすることができるが、水素使用量と反応収率とのバランスなどを考慮すると、0.05～5L/分程度が好ましく、0.05～2.5L/分程度がより好ましく、0.25～1L/分程度がより一層好ましい。

なお、水素の吹き込み方法は任意であり、例えば、吹き込み管を反応混合物中に投入して水素ガスをバブリングさせる方法等が挙げられる。

[0012] 原料として用いる脂肪族モノアルコールは、炭素数3以上の1級または2級アルコールであれば特に限定されるものではないが、1級アルコールが好ましい。また、その炭素数の下限は5以上が好ましく、8以上がより好ましく、一方、炭素数の上限は20以下が好ましく、15以下がより好ましい。

脂肪族モノアルコールの具体例としては、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール、2-メチル-n-ブタノール、n-ヘキサノール、2-メチル-n-ペンタノール、3-メチル-n-ペンタノール、4-メチル-n-ペンタノール、2,3-ジメチル-n-ブタノール、3,3-ジメチル-n-ブタノール、2-エチル-n-ブタノール、n-ヘプタノール、2-メチル-1-ヘキサノール、n-オクタノール、4-メチル-1-ヘプタノール、5-メチル-1-ヘプタノール、6-メチル-1-ヘプタノール、3,5-ジメチル-1-ヘキサノール、4,5-ジメチル-1-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、n-ノナノール、2-メチル-1-オクタノール、6-メチル-1-オクタノール、7-メチル-1-オクタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、n-デカノール、3,7-ジメチル-1-オクタノール、2-エチル-1-オクタノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペンタデカノール、n-ヘキサデカノール、2-ヘキシル-1-デカノール、n-ヘプタデカノール、n-オクタデカノール、8-メチル-2-(4-メチルヘキシル)-1-デカノール、

2-オクチル-1-デカノール、5, 7, 7-トリメチル-2-(1, 3, 3-トリメチルブチル)-1-オクタノール、n-ノナデカノール、n-エイコサノール、5, 9-ジメチル-2-(1, 5-ジメチルヘキシル)-1-デカノール等が挙げられる。

これらのアルコールは、単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよいが、単一の二量化生成物を効率よく得るという観点から、それぞれ単独で用いることが好ましい。

[0013] 特に、本発明の製造方法では、上述のとおり、分岐状脂肪族モノアルコールを原料として用いた場合でも収率よく二量化反応が進行することから、上で列挙したアルコールの中でも、特に分岐状脂肪族モノアルコールを用いることが好ましく、特に、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノールが好適に用いられる。

[0014] 本発明の製造方法に用いられる塩基としては、従来、Guerbet反応に用いられる無機塩基および有機塩基から適宜選択して用いることができる。

無機塩基の具体例としては、LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH等のアルカリ金属水酸化物；Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Rb₂CO₃、Cs₂CO₃等のアルカリ金属炭酸塩；LiHCO₃、NaHCO₃、KHCO₃、RbHCO₃、CsHCO₃等のアルカリ金属炭酸水素塩などが挙げられる。

有機塩基の具体例としては、メトキシナトリウム、エトキシナトリウム、tert-ブトキシナトリウム、メトシカリウム、エトシカリウム、tert-ブトシカリウム等のアルカリ金属アルコキシド化合物；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩；ピリジン、4-メチルピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン等のピリジン類；トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、1, 5-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等の第三級アミン類などが挙げられる。

これらの塩基は、単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0015] これら中でも、上述した脱水素反応およびアルドール縮合反応を効率的に

進行させることを考慮すると、塩基性が比較的強い塩基が好ましく、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 等のアルカリ金属水酸化物、メトキシナトリウム、エトキシナトリウム、*tert*-ブトキシナトリウム、メトシカリウム、エトシカリウム、*tert*-ブトシカリウム等のアルカリ金属アルコキシド化合物がより好ましく、汎用性、経済性等を考慮すると、 KOH 、メトキシナトリウム、*tert*-ブトシカリウムがより一層好ましい。

[0016] 塩基の使用量は、特に限定されるものではないが、モノアルコールに対して0.01～20モル%が好ましく、0.1～15モル%がより好ましく、0.5～10モル%がより一層好ましい。

[0017] 一方、触媒としても、従来、Guerbet反応に用いられるものから適宜選択して用いることができ、その具体例としては、金属酸化物、金属複合酸化物、遷移金属錯体、カルボニル化合物、水素化触媒、アパタイト、ハイドロタルサイト等が挙げられるが、本発明においては、金属酸化物、カルボニル化合物が好適である。

金属酸化物の具体例としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ニッケル等が挙げられるが、酸化亜鉛が好ましい。

[0018] カルボニル化合物としては、脂肪族アルデヒド化合物が好ましく、特に、原料として用いる脂肪族モノアルコールに対応する骨格および炭素数を有するアルデヒド化合物がより好ましい。

なお、脂肪族モノアルコールに対応する骨格および炭素数を有するアルデヒド化合物とは、脂肪族モノアルコールを酸化して得られるアルデヒドと同義であり、例えば、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノールに対応する骨格および炭素数を有するアルデヒドは、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサナールである。

[0019] 触媒の使用量は、その種類によって変動するものであるため一概に規定することはできないが、例えば、モノアルコールに対して0.01～20モル%程度とすることができ、0.1～15モル%が好ましい。

特に、金属酸化物の場合は、0.1～5モル％が好適であり、アルデヒド化合物の場合は、5～15モル％が好適である。

[0020] 反応温度としては、アルコールの脱水素反応を良好に進める観点から、一般的に、150℃以上の温度が採用されるが、180℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。また、生成物の分解を抑制する等の観点から、その上限は、280℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。

なお、本発明における反応温度とは、外部温度（オイルバス温度等）を意味する。この場合、反応初期の内温は使用するモノアルコールの沸点近傍の温度であるが、それが反応の進行とともに徐々に昇温し、反応終期の内温は、通常、目的物の沸点またはその沸点が外部温度より高い場合は外部温度近傍まで達する。

反応時間としても特に限定されるものではなく、通常、1～20時間程度であり、1～10時間程度が好ましい。

[0021] さらに、本発明の製造方法では、反応により生じた水を除去しながら反応を行うことで、目的物の収率をより向上させることができる。

水を除去する方法としては、特に限定されるものではなく、物理的吸着による脱水方法、ディーンスタークを用いた相分離による脱水方法、化学的吸着による脱水方法のいずれでもよい。

物理的吸着法としては、モレキュラーシーブス等の合成ゼオライトを用いた方法が挙げられる。

化学的吸着法としては、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム等の脱水作用を有する化合物を用いる方法が挙げられる。

また、化学的な吸着作用と物理的な吸着作用を併せ持つシリカゲル等を用いることもできる。

[0022] 物理的吸着および化学的吸着による脱水を行う場合、用いる脱水剤を反応系内に添加して脱水してもよいが、より効率的に脱水して反応効率を高めることを考慮すると、ディーンスタークを用いる場合と同様、反応に際する加熱下で生じた水蒸気またはそれを凝縮して生成した水を反応系外で吸着して

脱水する方法を用いることが好ましい。

[0023] Guerbet反応は、通常、溶媒を使用せずに行われるが、反応液の粘度を調節したり、脱水処理を容易にしたりするために、必要に応じて反応溶媒を用いてもよい。

溶媒を用いる場合、目的とする反応温度まで昇温可能な沸点を有するとともに、反応に悪影響を及ぼさない限り任意の溶媒を用いることができ、その具体例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ミネラルスピリット、テトラリン等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

[0024] 反応終了後は、公知の後処理をした後、蒸留等の公知の精製法によって、純粋な目的物を得ることができる。

実施例

[0025] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した測定装置は以下のとおりである。

(1) GC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析)

装置：ブルカー・ダルトニクス社製 GC3800-1200L

カラム：アジレント・テクノロジー(株)製 Agilent J&W

GCカラム HP-INNOWax (長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m)

注入量：1.0 μ L

注入口温度：250℃

カラム温度：40℃(5分間)、20℃/分で250℃まで昇温、250℃(7分間)

(2) GC (ガスクロマトグラフ)

装置：アジレント・テクノロジー(株)製 Agilent 6890N

ネットワークGC

検出器：FID

カラム：アジレント・テクノロジー（株）製 Agilent J&W GCカラム HP-INNOWax（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m）

注入量：1.0 μ L

注入口温度：250℃

カラム温度：40℃（5分間）、20℃/分で250℃まで昇温、250℃（7分間）

[0026] また、用いた略号の意味は、以下のとおりである。

DOL：1-デカノール [東京化成工業（株）製]

DAL：デカナール [純正化学（株）製]

TMHOL：3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール [東京化成工業（株）製]

TMHAL：3, 5, 5-トリメチルヘキサナール [和光純薬工業（株）製]

OOL：1-オクタノール [和光純薬工業（株）製]

OAL：オクタナール [和光純薬工業（株）製]

MS4A：モレキュラーシーブス4A [和光純薬工業（株）製]

[0027] [実施例1]

MS4Aを下部に充填したコンデンサーを装備した100mLのフラスコに、原料のTMHOL 25.7g、塩基として水酸化カリウム（KOH）（粒状、和光純薬工業（株）製、試薬特級、純度85.0%以上）1.00g（原料に対し10mol%）、および触媒としてTMHAL 2.5g（原料に対し9.9mol%）を仕込んだ。この混合物に、攪拌下、水素ガス（圧縮水素ガス、東邦酒田水素（株）製）をおよそ0.1L/分で吹き込み（バブリングし）ながら、230℃に設定したオイルバス中で5時間反応させた。室温（およそ23℃）まで冷却し、水素ガスの吹き込みを停止した。

GCにより反応物のピークの保持時間と標準物質の保持時間とが一致することを確かめた後、当該ピーク部分をGC-MSで分析し、分子量および分解物のパターンが標準物質のものと一致することを確認した。得られた反応物は、目的とする2-(4,4-ジメチルペンタン-2-イル)-5,7,7-トリメチル-1-オクタノールであり、その収率は90.5%であった。

なお、収率は出発原料の仕込み量全てから得られる目的とする生成物量に対し、実際得られた目的とする生成物量の割合を意味し、下記式で求められる値である。

収率 [%] = 目的生成物量 (mol) / 原料仕込量 (mol) × 2 × 100

[0028] [実施例2]

触媒としてTMHALに代えて酸化亜鉛 (ZnO) (粉末、純正化学 (株) 製、試薬特級、純度99.0%以上) 0.30g (原料に対し2.1mol%) を用い、反応時間を2時間とした以外は、実施例1と同様に反応を行い、反応物を分析したところ、目的物が得られ、その収率は90.7%であった。

[0029] [実施例3]

MS4Aを充填したコンデンサーに代えてコンデンサーを装備したディーンスターク装置 (以下、DS) を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行い、反応物を分析したところ、目的物が得られ、その収率は89.0%であった。

[0030] [実施例4～8および比較例1～10]

下記表1に示される原料、塩基、触媒を用い、表1に示される条件で反応を行い、実施例1と同様の分析にて目的とする反応物が得られていることを確認した。

[0031]

[表1]

	原料		塩基		触媒		H ₂ [L/min]	脱水法	反応温度 [°C]	反応時間 [hrs.]	収率 [%]
		[g]		[g]		[g]					
実施例1	TMHOL	25.70	KOH	1.00	TMHAL	2.50	0.1	MS4A	230	5	90.5
実施例2	TMHOL	25.70	KOH	1.00	ZnO	0.30	0.1	MS4A	230	2	90.7
実施例3	TMHOL	25.70	KOH	1.00	TMHAL	2.50	0.1	DS	230	5	89.0
実施例4	TMHOL	25.70	KOH	1.00	ZnO	0.30	0.1	DS	230	5	100.0
実施例5	DOL	29.70	KOH	1.10	DAL	2.94	0.1	DS	260	5	91.6
実施例6	DOL	28.00	KOH	0.99	ZnO	0.29	0.1	DS	260	5	82.9
実施例7	OOL	24.60	KOH	1.05	OAL	2.42	0.1	DS	230	5	81.2
実施例8	OOL	22.90	KOH	0.99	ZnO	0.29	0.1	DS	230	5	92.9
比較例1	TMHOL	25.70	KOH	1.00	TMHAL	2.50	—	MS4A	230	4	83.8
比較例2	TMHOL	25.70	KOH	1.00	ZnO	0.30	—	MS4A	230	4	55.5
比較例3	TMHOL	25.70	KOH	1.00	TMHAL	2.50	—	DS	230	6	60.7
比較例4	TMHOL	25.70	KOH	1.00	ZnO	0.30	—	DS	230	6	60.4
比較例5	TMHOL	25.70	KOH	1.00	TMHAL	2.50	—	—	230	5	24.0
比較例6	TMHOL	25.70	KOH	1.00	ZnO	0.30	—	—	230	5	12.0
比較例7	DOL	29.70	KOH	1.10	DAL	2.94	—	DS	260	5	65.2
比較例8	DOL	28.00	KOH	0.99	ZnO	0.29	—	DS	260	5	61.9
比較例9	OOL	24.60	KOH	1.05	OAL	2.42	—	DS	230	5	75.5
比較例10	OOL	22.90	KOH	0.99	ZnO	0.29	—	DS	230	5	62.9

[0032] 表1に示されるように、水素ガスを吹き込んで反応を行った実施例1～8では、水素ガスを吹き込まない比較例に比べ、目的物の収率が高いことがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 塩基および触媒の存在下、炭素数3以上の脂肪族モノアルコールを二量化反応して分岐アルコールを製造する方法であって、
大気圧下、水素ガスを吹き込みながら前記二量化反応を行うことを特徴とする分岐アルコールの製造方法。
- [請求項2] 前記脂肪族モノアルコールが、炭素数5以上の脂肪族モノアルコールである請求項1記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項3] 前記脂肪族モノアルコールが、炭素数8以上の脂肪族モノアルコールである請求項2記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項4] 前記脂肪族モノアルコールが、分岐状脂肪族モノアルコールである請求項2または3記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項5] 前記脂肪族モノアルコールが、1-オクタノール、1-デカノールまたは3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノールである請求項3記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項6] 前記分岐状脂肪族モノアルコールが、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノールである請求項4記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項7] 前記二量化反応で生じる水を除去しながら反応を行う請求項1～6のいずれか1項記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項8] 前記触媒が、金属酸化物である請求項1～7のいずれか1項記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項9] 前記触媒が、脂肪族アルデヒド化合物である請求項1～7のいずれか1項記載の分岐アルコールの製造方法。
- [請求項10] 前記脂肪族アルデヒド化合物が、脂肪族モノアルコールに対応する骨格および炭素数を有するアルデヒド化合物である請求項9記載の分岐アルコールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C29/34(2006.01)i, C07C31/125(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)

C07C29/34, C07C31/125, 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 1996-2016

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Patric L. BURK, Roy L. PRUETT, Kathryn S. CAMPO, THE RHODIUM-PROMOTED GUERBET REACTION PART I. HIGHER ALCOHOLS FROM LOWER ALCOHOLS, Journal of Molecular Catalysis, 1985, Vol.33, P.1-14, particularly, page 1, eqn. 1, page 2, paragraph of Experimental, page 4, paragraph of Homogeneous Guerbet reactions, page 5, paragraph of 1-Butanol condensation under hydrogen atmosphere, Fig. 1., TABLE 5	1-10
Y	JP 2005-131527 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 26 May 2005 (26.05.2005), paragraph [0058] (Family: none)	1-10

☒ 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
16 August 2016 (16.08.16)Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)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/JP2016/065688

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 2-180853 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 13 July 1990 (13.07.1990), claims; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-300111 A (Nitto Denko Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), claim 7; paragraph [0017] (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-513521 A (RWE-DEA AG. fur Mineralol und Chemie), 04 September 2001 (04.09.2001), paragraphs [0006], [0038] & US 6419797 B1 column 1, lines 35 to 42; example 2 & WO 1999/007661 A1 & EP 1003700 A & DE 19734673 A & DE 59804527 D & TW 467885 B & AT 219478 T & ID 24898 A & CA 2298545 A & CN 1266418 A & MY 116767 A	3, 5, 8
Y	WO 91/04242 A1 (HENKEL RESEARCH CORP.), 04 April 1991 (04.04.1991), claim 6; example II (Family: none)	3, 5, 9, 10
Y	GRYGLEWICZ, S. et al., Synthesis of Modern Synthetic Oils Based on Dialkyl Carbonates, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, Vol.42, No.21, P.5007-5010, particularly, Experimental Section, Materials	4, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C29/34(2006.01)i, C07C31/125(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 (IPC))

Int.Cl. C07C29/34, C07C31/125, 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	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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (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	Patric L. BURK, Roy L. PRUETT, Kathryn S. CAMPO, THE RHODIUM-PROMOTED GUERBET REACTION PART I. HIGHER ALCOHOLS FROM LOWER ALCOHOLS, Journal of Molecular Catalysis, 1985, Vol. 33, P.1-14, 特に1頁の eqn. 1, 2頁の Experimental の項, 4頁の Homogeneous Guerbet reactions の項, 5頁の 1-Butanol condensation under hydrogen atmosphere の項, Fig. 1., TABLE 5	1-10
Y	JP 2005-131527 A (関西電力株式会社) 2005.05.26, [0058] (ファミリーなし)	1-10

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

16.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

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)

井上 典之

4H

5808

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	JP 2-180853 A (三井石油化学工業株式会社) 1990. 07. 13, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2004-300111 A (日東電工株式会社) 2004. 10. 28, 請求項 7, [0017] (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-513521 A (エル・ヴェー・エー - デー・エー・アー アクチエンゲゼルシャフト フィュール ミネラルオエル ウント ヒエミー) 2001. 09. 04, [0006], [0038] & US 6419797 B1, column 1, line 35-42, Example 2 & WO 1999/007661 A1 & EP 1003700 A & DE 19734673 A & DE 59804527 D & TW 467885 B & AT 219478 T & ID 24898 A & CA 2298545 A & CN 1266418 A & MY 116767 A	3, 5, 8
Y	WO 91/04242 A1 (HENKEL RESEARCH CORPORATION) 1991. 04. 04, Claim 6, Example II (ファミリーなし)	3, 5, 9, 10
Y	GRYGLEWICZ, S. et al., Synthesis of Modern Synthetic Oils Based on Dialkyl Carbonates, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, Vol. 42, No. 21, P. 5007-5010, 特に Experimental Section, Materials	4, 6