

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069240 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 45/80 (2006.01) C07C 49/14 (2006.01)
C07C 49/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078132
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 17 日(17.10.2013)
- (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 2012-237909 2012 年 10 月 29 日(29.10.2012) JP
- (71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内 2 丁目 7 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 原田 了輔 (HARADA, Ryosuke); 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP). 重富 利幸 (SHIGETOMI, Toshiyuki); 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP). 宮崎 智史 (MIYAZAKI, Satoshi); 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP). 齋藤 昌幸 (SAITO, Masayuki); 〒

3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷 3 丁目 30 番 10 号 本郷 K & K ビル Tokyo (JP).

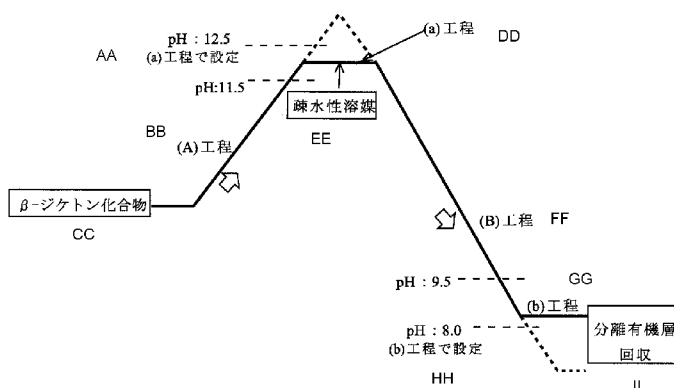
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING ASYMMETRIC B-DIKETONE COMPOUND FROM B-DIKETONE COMPOUND

(54) 発明の名称: β -ジケトン化合物からの非対称 β -ジケトン化合物の抽出方法



- AA Set in substep (a)
BB Step (A)
CC β -Diketone compound
DD Substep (a)
EE Hydrophobic solvent
FF Step (B)
GG Substep (b)
HH Set in substep (b)
II Collect separated organic layer

(57) Abstract: The present invention is a method for extracting an asymmetric β -diketone compound from a β -diketone compound in which the asymmetric β -diketone compound and at least one symmetric β -diketone compound exist in a mixed state, said method comprising the steps of: (A) adjusting the pH value of a mixed solution of the β -diketone compound and water to 11.5 or higher to cause the β -diketone compound to be dissolved in water, thereby preparing a β -diketone compound solution; and (B) subsequently adjusting the pH value of the β -diketone compound solution to 9.5 or lower to collect an asymmetric β -diketone compound represented by chemical formula (1) that is separated from the β -diketone compound solution. In the present invention, substep (a) and/or substep (b) is involved: (a) a substep of setting the upper limit of the pH value of the mixed solution to 12.5 to prepare the β -diketone compound solution, and then bringing the solution into contact with a hydrophobic solvent in step (A); and (b) a substep of setting the lower limit of the pH value of the β -diketone compound solution to 8.0 in step (B).

(57) 要約:

[続葉有]



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

本発明は、非対称 β -ジケトン化合物に少なくとも 1 種の対称 β -ジケトン化合物が混在する β -ジケトン化合物から、非対称 β -ジケトン化合物を抽出する方法であって、(A) 前記 β -ジケトン化合物と水との混合溶液の pH を 11.5 以上とし、 β -ジケトン化合物を水に溶解させて β -ジケトン化合物溶液とする工程、及び、(B) 次いで、前記 β -ジケトン化合物溶液の pH を 9.5 以下とし、前記 β -ジケトン化合物溶液から分離する化 1 の非対称 β -ジケトン化合物を回収する工程を含むものである。本発明は更に、(a) : (A) 工程の際、混合溶液の pH の上限を 12.5 に設定して β -ジケトン化合物溶液とし、疎水性溶媒を接触させる工程、(b) : (B) 工程の際、 β -ジケトン化合物溶液の pH の下限を 8.0 に設定する工程、の少なくともいずれかを含む。

明 細 書

発明の名称：

 β －ジケトン化合物からの非対称 β －ジケトン化合物の抽出方法

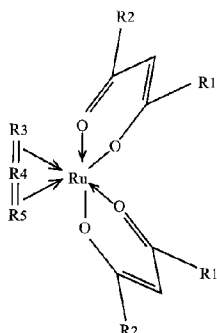
技術分野

[0001] 本発明は化学蒸着法用の原料の前駆体等に有用な非対称 β －ジケトン化合物の抽出方法に関する。詳しくは、対称 β －ジケトン化合物と非対称 β －ジケトン化合物とが混在した β －ジケトン化合物から非対称 β －ジケトン化合物を選択的に抽出・精製する方法に関する。

背景技術

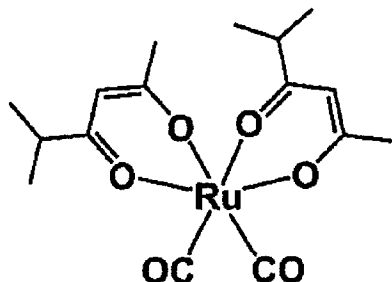
[0002] β －ジケトン化合物は、古くは合成樹脂の添加剤や香料等の用途において使用される化合物であったが、近年では、化学蒸着法（CVD法、ALD法等）による金属薄膜形成の原料である有機金属化合物の前駆体としての利用が着目されている。化学蒸着法用の原料として有用とされる β －ジケトン類が配位する有機金属化合物としては、例えば、特許文献1～3記載のものが挙げられる。これらの有機金属化合物は、Ru、Ir等の中心金属に2～3の β －ジケトン類が配位してなるものである。これらの有機金属化合物は、 β －ジケトン類を配位子とすることで、薄膜形成をしたときの密着性が良好であること、特定の反応ガス（水素等）に対する反応性が良好であること等の利点を有する。

[0003] [化1]

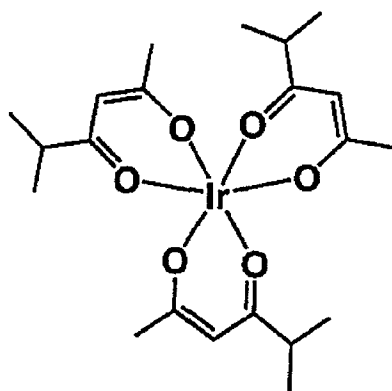


[0004]

[化2]



[0005] [化3]

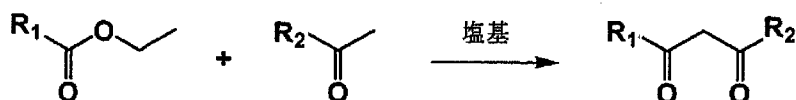


[0006] ところで、上記の有機金属化合物においては、 β -ジケトン類の置換基（化1における R_1 、 R_2 ）が相違するものが好ましいとされる。 R_1 、 R_2 が相違する有機金属化合物は、常温で液体状態とすることができ、化学蒸着法による薄膜形成工程における原料取り扱い性が良好となるからである（特許文献1参照）。この点、化2、化3の有機金属化合物は、 β -ジケトン類の置換基としてメチル基、エチル基という相違する置換基を有するものである。そして、このような非対称の β -ジケトン類が配位する有機金属化合物の合成のためには、前駆体となる β -ジケトン化合物も非対称性を有することが必要となる。

[0007] ここで、非対称 β -ジケトン化合物の製造方法としては、基本的に対称 β -ジケトン化合物と同様の合成反応を利用することができ、このとき目的となる2種の置換基を有する反応物質を使用すれば良い。例えば、下記反応式による、エステル化合物とケトン化合物との縮合反応による合成方法が挙げ

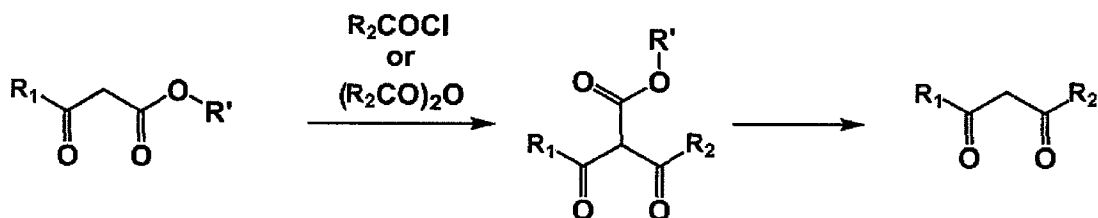
られる（特許文献４、非特許文献１、２）。この合成法は、出発原料（エステル化合物とケトン化合物）の調達が容易であり、反応工程も簡易であることから一般的に用いられる方法である。

[0008] [化４]



[0009] また、上記合成方法の他、次式によるβ-ケトエステルを出発原料とする合成反応もある。この合成反応は、β-ケトエステルとカルボン酸ハライド又はカルボン酸無水物を反応させ、得られた中間生成物の脱アルコキシカルボニル反応によりβ-ジケトン化合物を得る方法である。

[0010] [化５]



先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献１：特許第４０９７９７９号明細書

特許文献２：特許第４７４６１４１号明細書

特許文献３：特許第４０５４２１５号明細書

特許文献４：特開２００５－２３０６５号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献１：T. Adams and Charles R. Hauser, The Acylation of Methyl Ketones with Aliphatic Esters by Means of Sodium Amide Synthesis of β-Diketones of the Type $\text{RCOCH}_2\text{COR}_1$, J. Am. Chem. Soc., 1944(vol. 66), p. 1220－1222.

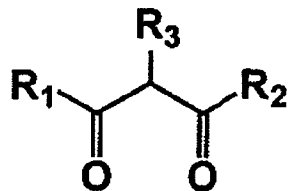
非特許文献2: Frederic W. Swamer and Charles R. Hauser, Claisen Acylation and Carboethoxylations of Ketones and Esters by Means of Sodium Hydride, J. Am. Chem. Soc., 1950(vol. 72), p.1352-1356.

発明の概要

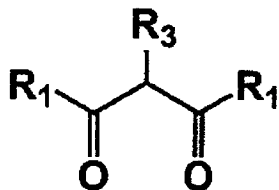
発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、本発明者等によれば、上記の合成方法により得られるβ-ジケトン化合物においては、製造目的である非対称β-ジケトン化合物（化6）に加えて、化7及び／又は化8の対称β-ジケトン化合物が副生成物として含まれている。

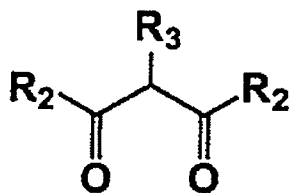
[0014] [化6]



[0015] [化7]



[0016] [化8]



[0017] そして、対称β-ジケトン化合物が混在した非対称β-ジケトン化合物を

前駆体として有機金属化合物を製造した場合、非対称 β -ジケトン類が配位する有機金属化合物だけでなく対称 β -ジケトン類が配位する有機金属化合物までも製造される。対称 β -ジケトン類が配位する有機金属化合物が混在したままの有機金属化合物は、所望の物性、製膜特性を示さないことからその除去が必要となるが、その除去工程分の製造コストが生じるだけではなく、除去された有機金属化合物分の金属のロスが生じる。上記のように、貴金属の有機化合物であればそのロスは無視できないものとなり、化学蒸着用原料のコストアップひいては薄膜を適用するデバイスのコストアップに繋がる。

[0018] 従って、対称 β -ジケトン化合物と非対称 β -ジケトン化合物とが混在した β -ジケトン化合物については、その使用前に対称 β -ジケトン化合物を除去し非対称 β -ジケトン化合物を抽出すれば良いといえるが、それは容易なものではない。対称 β -ジケトン化合物と非対称 β -ジケトン化合物とは、沸点等の物性が近く、一般的な分離精製手段である蒸留法では効率的な分離精製が困難である。また、高精度の分離抽出が可能となるカラムクロマトグラフィーでは大量生産に対応できず、非対称 β -ジケトン化合物のコストアップに繋がる。

[0019] 本発明は以上のような背景のもとなされたものであり、任意の方法で合成された β -ジケトン化合物から非対称 β -ジケトン化合物を抽出する方法について、大量生産可能なレベルで効率的なものを提供することを目的とする。

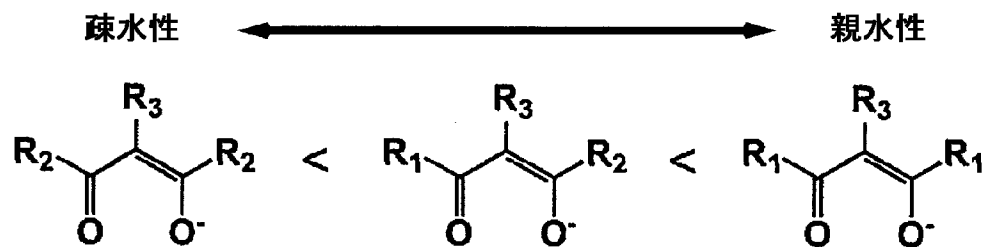
課題を解決するための手段

[0020] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行い、 β -ジケトン化合物中の非対称 β -ジケトン化合物と対称 β -ジケトン化合物との相違点として、水への溶解度（親水性）に差異が生じることを見出した。

[0021] β -ジケトン化合物はpHによって親水性が変化する化合物である。そして、水との混合溶液において、そのpHをアルカリ側にすることで容易に脱プロトン化してイオン化し親水性が増す傾向にある。これは非対称 β -ジケ

トン化合物、対称β-ジケトン化合物の双方に見られる傾向であるが、本発明者等によると、上記化6の非対称β-ジケトン化合物の溶解度と化7、化8の対称β-ジケトン化合物の溶解度には下記のような関係がある（β-ジケトン化合物の置換基R₁、R₂はアルキル基であり、その炭素数をR₁<R₂とする。また、R₃は水素又はアルキル基である。）。

[0022] [化9]



[0023] 上記の関係は、置換基 R_1 より炭素数の多い置換基 R_2 を有する化 8 の対称 β -ジケトン化合物がアルカリ条件下においてもっとも溶解度が低い（疎水性である）ことを意味する。そこで、アルカリ条件下の β -ジケトン化合物溶液に疎水性溶媒を接触させることで、この疎水性溶媒に疎水性の高い化 8 の対称 β -ジケトン化合物を移動させて除去することができる。

[0024] そして、上記の溶解度の大小関係は、 β -ジケトン化合物溶液のpHが変化しても変わるものではない。そこで、溶液のpHを下げ中性側にシフトさせていくと、化7の対称 β -ジケトン化合物よりも溶解度の低い化6の非対称 β -ジケトン化合物が先に溶液から分離する。そして、このときpHの値を好適範囲にすることで、化7の対称 β -ジケトン化合物は溶液に溶解させたまま非対称 β -ジケトン化合物を回収することができる。

[0025] 本発明者等は、以上説明した、 β -ジケトン化合物のpHによる親水性の変動、及び、非対称 β -ジケトン化合物と対称 β -ジケトン化合物の溶解度の大小関係に着目した。そして、処理対象となる β -ジケトン化合物の混合溶液のpHを厳密な管理のもとで上下にスイングして、各pH領域において溶液から対称 β -ジケトン化合物又は非対称 β -ジケトン化合物を分離抽出することで、高純度の非対称 β -ジケトン化合物を精製できることを見出し

、本発明に想到した。

[0026] 即ち、本発明は、化10で示される非対称 β -ジケトン化合物に、化11で示される対称 β -ジケトン化合物と化12で示される対称 β -ジケトン化合物の少なくともいずれかが混在する β -ジケトン化合物から、前記非対称 β -ジケトン化合物を抽出する方法であって、下記(A)工程及び(B)工程を含み、更に、下記の(a)、(b)の工程の少なくともいずれかを含む非対称 β -ジケトン化合物の抽出方法である。

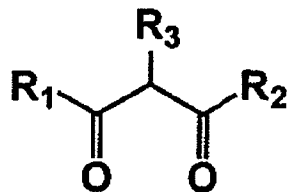
[0027] (A)工程：前記 β -ジケトン化合物と水との混合溶液のpHを11.5以上とし、 β -ジケトン化合物を水に溶解させて β -ジケトン化合物溶液とする工程。

(B)工程：次いで、前記 β -ジケトン化合物溶液のpHを9.5以下とし、前記 β -ジケトン化合物溶液から分離する化10の非対称 β -ジケトン化合物を回収する工程。

[0028] (a)工程：(A)工程の際、混合溶液のpHの上限を12.5に設定して β -ジケトン化合物溶液とし、前記 β -ジケトン化合物溶液に疎水性溶媒とを接触させることにより、化12の対称 β -ジケトン化合物を前記疎水性溶媒に移動させる工程。

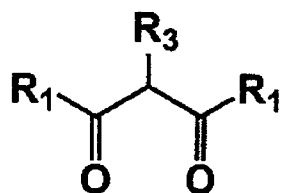
(b)工程：(B)工程の際、 β -ジケトン化合物溶液のpHの下限を8.0に設定し、 β -ジケトン化合物溶液から分離する化10の非対称 β -ジケトン化合物を分離させて回収する工程。

[0029] [化10]

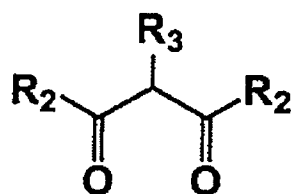


[0030]

[化11]



[0031] [化12]



(各化学式において、置換基である R_1 、 R_2 はアルキル基であり、 R_1 の炭素数 $<$ R_2 の炭素数の関係を有する。また、 R_3 は水素又はアルキル基である。)

[0032] 以下、本発明についてより詳細に説明する。まず、本発明において処理対象となる β -ジケトン化合物について、その合成工程は特に限定されるものではない。従って、上記したエステル化合物とケトン化合物との縮合反応による合成方法、又は、 β -ケトエステルを出発原料とする合成方法のいずれの合成法による β -ジケトン化合物も対応する。また、これら2つの合成法以外の方法で合成されたものであっても良い。

[0033] 処理対象となる β -ジケトン化合物に含まれる対称 β -ジケトン化合物としては、その置換基に応じて2種の対称 β -ジケトン化合物が考えられるが、いずれか一方のみを含んでも良いし、双方を含んでも良い。非対称 β -ジケトン化合物の合成に際しては、副反応である対称 β -ジケトン化合物の生成反応の選択性を制御することができないからである。尚、後述するように一方の対称 β -ジケトン化合物のみしか含まれていない場合、或いは、一方の対称 β -ジケトン化合物の含有量が少ない場合には、工程を簡略

化するためその対称 β -ジケトン化合物についての分離除去は行わないようにすることができる。

[0034] また、本発明は各種のアルキル基 (R_1 、 R_2) を有する β -ジケトン化合物を対象とし、その炭素数に制限は無いが、好適には炭素数1～4のアルキル基を有する非対称 β -ジケトン化合物の抽出に有用である。 R_1 、 R_2 は相違するアルキル基であり、その炭素数が $R_1 < R_2$ の関係を有する。 R_1 、 R_2 は、メチル基、エチル基、プロピル基 (n-プロピル基、イソプロピル基)、ブチル基 (n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基) からそれぞれ選択され、前記炭素数の大小関係を満足する組合せのものが好ましい。また、置換基 R_3 は、水素又はアルキル基であるが、置換基 R_3 がアルキル基である場合、これも炭素数に制限は無いが、好適には炭素数1～4である。

[0035] 本発明は溶液系の処理を伴うものであるから、上記した非対称 β -ジケトン化合物の合成後の反応液を処理対象としても良い。但し、非対称 β -ジケトン化合物の合成反応では、対称・非対称 β -ジケトン化合物以外のその他の有機物の生成が伴うことが多く、これらその他の有機物は本発明の溶解度差を利用する分離方法では除去が困難である。そのため、好ましくは合成反応後にその他の有機物が除去された状態の β -ジケトン化合物を処理対象とするのが好ましい。この好ましい処理対象となる β -ジケトン化合物は、対称・非対称 β -ジケトン化合物の合計含有量が80～100重量%のものである。20%程度のその他の有機物を含むものであれば、非対称 β -ジケトン化合物の抽出後に適宜に蒸留等を行うことで除去可能だからである。

[0036] 本発明は、上記の通り任意の方法により得られる β -ジケトン化合物を処理対象物としてこれを水に混合して混合溶液とし、そのpHを11.5以上のアルカリ領域にする (A) 工程と、(A) 工程の後、 β -ジケトン化合物溶液のpHを9.5以下に下げる (B) 工程を基本的な構成とする。

[0037] (A) 工程は、上記の通り、 β -ジケトン化合物のpH上昇による親水性の増大を利用し、 β -ジケトン化合物 (対称、非対称含む) を水に溶解させ

る工程である。ここで、pHの下限値を11.5としたのは、これ以上のpHにしないと β -ジケトン化合物を完全に溶解させることができず、最終的な非対称 β -ジケトン化合物の収率に影響を及ぼすこととなるからである。好ましい、pHの下限値は12.0である。一方、(A)工程で設定されるpHの上限値は、(a)工程による化12の対称 β -ジケトン化合物の除去を行うか否かにより決定される。そして、(a)工程の処理を行わない場合には、pHの上限に特に制限はないが、pH調整のために添加する塩基の節約等を考えると13.5程度を上限とするのが好ましい。

[0038] (A)工程でpHを上昇させる手段としては、溶液に金属水酸化物を添加するのが好ましい。強アルカリで水への溶解度が高く、pHの調整が容易だからである。具体的な添加物は、アルカリ金属の水酸化物である水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムが挙げられる。

[0039] そして、(B)工程は、(A)工程により生成した β -ジケトン化合物溶液のpHを下げることで、 β -ジケトン化合物の親水性を低下させて非対称 β -ジケトン化合物を溶液から分離させる工程である。このpHの上限を9.5とするのは、これを超えるpHでは溶液中に β -ジケトン化合物が溶存している可能性があり非対称 β -ジケトン化合物の収率を低下させるからである。好ましいpHの上限値は9.0である。一方、(B)工程で設定されるpHの下限値は、(b)工程で規定されるpHの下限値を適用するか否かにより相違する。そして、(b)工程によるpHの設定を適用しない場合には、pHの下限には特に制限はないが、pH調整のために添加する酸の節約等を考えると7.0程度を下限とするのが好ましい。

[0040] (B)工程で溶液のpHを低下させる手段としては、溶液に塩酸、硫酸、過塩素酸の少なくともいずれかを添加するのが好ましい。安価で強酸であり、pHの調整が容易だからである。

[0041] この(B)工程によりpHを低下させた溶液には非対称 β -ジケトン化合物が有機層として分離した状態にあるから、これを回収することで精製され

た非対称 β -ジケトン化合物を得ることができる。この回収には疎水性溶媒を用いた溶媒抽出を行っても良い。

[0042] そして、本発明では、上記（A）、（B）工程を基本構成とし、各工程のpH値の上限、下限を（a）工程、（b）工程の有無により決定する。

[0043] （a）工程は、炭素数の多い置換基を含む化12の対称 β -ジケトン化合物を除去する工程である。この工程では、pHの上限値を12.5として β -ジケトン化合物溶液を生成し、これに疎水性溶媒を接触させることで、親水性の最も低い化12の対称 β -ジケトン化合物を疎水性溶媒に移動させて除去する。pHの上限を12.5とするのは、これを超えるpHにすると、除去目的である化12の対称 β -ジケトン化合物の親水性までも高くなり、疎水性溶媒での除去が困難となるからである。このpHの上限値は、より好ましくは12.2とする。また、 β -ジケトン化合物溶液に接触させる疎水性溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルムのいずれかが好ましい。このときの接触時間（方法）は5分以上とするのが好ましい。また、 β -ジケトン化合物溶液と疎水性溶媒との接触処理は1回でも良いが、2回以上行うのが好ましい。

[0044] （b）工程は、（A）工程で生成した β -ジケトン化合物溶液のpHを下げて非対称 β -ジケトン化合物を溶液から分離させる際、炭素数の少ない置換基を含む化11の対称 β -ジケトン化合物の同伴を防止するためにpHの下限値を設定する工程である。化11の対称 β -ジケトン化合物は、化10の非対称 β -ジケトン化合物よりも親水性が高いことから、（B）工程で低下させたpHの値が化11の対称 β -ジケトン化合物が分離するpH値よりも高い場合、溶液中に残留することとなる。（b）工程はこの現象を利用するものであり、化11の対称 β -ジケトン化合物を分離するため溶液のpHの下限値を8.0に設定するものである。これより低いpHでは、化11の対称 β -ジケトン化合物までも溶液から分離することとなる。好ましいpH

の下限值は8.5である。

[0045] 以上の各工程における溶液の温度については、常温で実施可能であり、特に限定するものではない。そして、回収された非対称 β -ジケトン化合物は、そのまま錯体製造のための原料に供しても良いが、蒸留等の後処理を行っても良い。蒸留は、 β -ジケトン化合物以外の有機物等の不純物を完全に除去することができるので好ましい後処理である。この蒸留の条件としては、圧力100Pa、温度30～35℃で減圧蒸留するのが好ましい。

[0046] 上記説明から理解できるように、(a)工程、(b)工程の実施の有無、即ち、(A)工程におけるpHの上限設定及び疎水性溶液との接触の有無と、(B)工程におけるpHの下限設定の有無は、処理対象となる β -ジケトン化合物の構成により決定される。これを説明するのが図1である。処理対象となる β -ジケトン化合物中に化11、化12の対称 β -ジケトン化合物の双方が含まれている場合には、(a)、(b)工程の双方の処理を行う(図1における実線のようにpHを調整する)。また、処理対象となる β -ジケトン化合物中に化12の対称 β -ジケトン化合物のみが含まれている場合、或いは、化11の対称 β -ジケトン化合物の量が極めて少ない場合には、(a)工程の処理のみ行うことで非対称 β -ジケトン化合物中を抽出できる((A)工程は実線に、(B)工程は点線に沿ってpHを調整する)。そして、処理対象となる β -ジケトン化合物中に化11の対称 β -ジケトン化合物のみが含まれている場合、或いは、化12の対称 β -ジケトン化合物の量が極めて少ない場合には、(a)工程は不要であり、(A)工程の β -ジケトン化合物の溶解後(pHは11.5以上であれば特に上限はない)、直ちに(b)工程で設定するpHの下限値を考慮してpHを下げることで非対称 β -ジケトン化合物中を抽出できる((A)工程は点線に、(B)工程は実線に沿ってpHを調整する。)。尚、上記において「極めて少ない場合」とする基準としては、処理対象となる β -ジケトン化合物中、いずれかの対称 β -ジケトン化合物の含有量が0.1%以下である場合が挙げられる。

発明の効果

[0047] 以上説明したように、本発明によれば、任意の製法により製造された β -ジケトン化合物から非対称 β -ジケトン化合物を効率的に抽出することができる。そして本発明によれば、非対称 β -ジケトンが配位する有機金属化合物の純度を確保することができ、金属のロス等がない。これにより化学蒸着法による薄膜形成コストの低減を図ることができる。

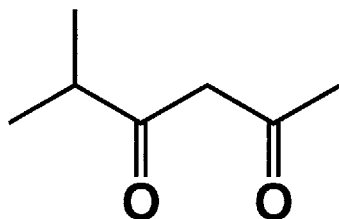
図面の簡単な説明

[0048] [図1]本発明における β -ジケトン溶液のpH変動を説明する図。

発明を実施するための形態

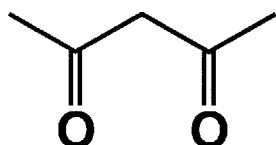
[0049] 第1実施形態：ここでは、化4の合成方法に従い各種の塩基触媒を用い、非対称 β -ジケトン化合物として化13に示す5-メチルー2,4-ヘキサンジオン (R_1 : C_2H_5 、 R_2 : CH_3) を合成した。

[化13]



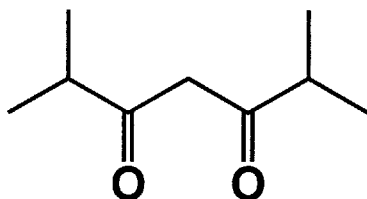
[0050] そして、合成された β -ジケトン化合物について、式14、15の対称 β -ジケトン化合物（化14： R_1 、 R_2 が共に CH_3 である2,4-ペンタンジオン、化15： R_1 、 R_2 が共に C_2H_5 である2,6-ジメチルー3,5-ヘプタンジオン）を分離し非対称 β -ジケトン化合物を抽出した。

[0051] [化14]



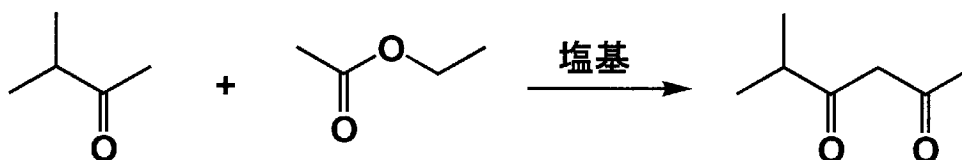
[0052]

[化15]



[0053] 5-メチル-2,4-ヘキサジオンの合成は、上記の通り化4の反応に従い、ジイソプロピルエーテルと3-メチル-2-ブタノンとを下記式により反応させるものである。

[0054] [化16]



[0055] 本実施形態では、塩基触媒として NaNH_2 、 NaH 、 $t\text{-BuOK}$ （カリウム *tert*-ブトキシド）の3種の塩基触媒を使用した。また、 NaNH_2 については複数（4種）の反応温度で合成を行った。以下、各塩基触媒を使用した合成工程について説明する。

[0056] (I) β -ジケトン化合物の合成

(i) NaNH_2 を塩基に用いた合成

1 L三口フラスコにジイソプロピルエーテル150 mL、酢酸エチル36.2 g（40.2 mL）、及び、 NaNH_2 15.3 gを入れた。これを攪拌しながら、3-メチル-2-ブタノン33.7 g（42.0 mL）を滴下ロートで加え、0℃、25℃、50℃、70℃の反応温度で1.5時間反応させた。この合成反応後の反応液の一部を採取し、濃縮して分析した結果、 β -ジケトン化合物（対称、非対称の双方を含む）を60%程度含むものであった。

[0057] 合成反応後の反応液について、 β -ジケトン化合物を精製するため、水1

00 mL を加えて反応により生じた塩を溶解させ、分離した有機層を除去した。この水を添加した段階における反応液の pH は 13 である。そして、残った水層にヘキサン 30 mL を加えて抽出洗浄を 2 回行った。次に、水層に 15% 塩酸を加え pH を 7.0 とした。この pH 操作により生成・分離する有機層 (β -ジケトン化合物) を回収した。そして、回収物についてガスクロマトグラフィーで分析を行い、非対称 β -ジケトン化合物 (化 13) と対称 β -ジケトン化合物 (化 14、化 15) の比率を測定した。ここで合成した β -ジケトン化合物は、反応温度 (0°C、25°C、50°C、70°C) に対して No. 1 ~ No. 4 とする。尚、回収物は 90% 程度が β -ジケトン化合物で構成されるものであった。

[0058] (i i) NaH を塩基に用いた合成

1 L 三口フラスコにジイソプロピルエーテル 150 mL、酢酸エチル 36.2 g (40.2 mL) 及び NaH 17.1 g (55% オイルディスパージョン) を入れた。攪拌しながら 50°C に保ち、3-メチルー2-ブタノン 20.1 g (25.0 mL) を滴下ロートで 1 時間かけて加えた。さらに 50°C で 1.5 時間反応させた。

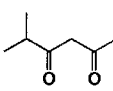
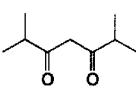
[0059] 反応終了後、エタノール 5 mL を加えて攪拌し、未反応の NaH を除去処理した。そして、上記の NaNH₂ を塩基に用いたと同様、反応液中の塩についてこれを水で溶解し、抽出洗浄、pH 操作を行い生成・分離する有機層 (β -ジケトン化合物) を回収した。ここで合成した β -ジケトン化合物については、No. 5 とする。

[0060] (i i i) t-BuOK を塩基に用いた合成

1 L 三口フラスコにジイソプロピルエーテル 150 mL、酢酸エチル 36.2 g (40.2 mL) 及び t-BuOK 43.8 g を入れた。攪拌しながら 3-メチルー2-ブタノン 33.7 g (42.0 mL) を滴下ロートで加え、25°C で 1.5 時間反応させた。反応終了後、上記と同様の手順で反応液から有機層 (β -ジケトン化合物) を回収した。ここで合成した β -ジケトン化合物については、No. 6 とする。

[0061] 以上製造したN o 1～N o. 6の β -ジケトン化合物についてのガスクロマトグラフィーによる非対称 β -ジケトン化合物と対称 β -ジケトン化合物との比率についての分析結果を表1に示す。

[0062] [表1]

No.	塩基	反応温度	β -ジケトン 収率	比率 (%)		
				非対称	対称	
						
1	NaNH ₂	0°C	25%	99.80	0.12	0.08
2		25°C	40%	99.12	0.67	0.21
3		50°C	40%	99.15	0.58	0.27
4		70°C	8%	99.58	0.05	0.37
5	NaH	50°C	62%	99.57	0.40	0.03
6	<i>t</i> -BuOK	25°C	37%	99.50	0.45	0.05

[0063] 表1から、各塩基触媒・反応温度により合成される β -ジケトン化合物については、99%以上が製造目的である非対称 β -ジケトン化合物で構成される。しかし、いずれの合成例でも対称 β -ジケトン化合物が含まれていることがわかる。もっとも、対称 β -ジケトン化合物の生成も常に2種類が同等に生じるわけではない。即ち、N o. 4では、化14の対称 β -ジケトン化合物の生成量は極めて少なく、化15の対称 β -ジケトン化合物の生成が多くなっている。逆に、N o. 5、N o. 6では、化15の対称 β -ジケトン化合物の生成量が極めて少なく、化14の対称 β -ジケトン化合物の生成が多い。

[0064] また、この合成結果について収率を考慮しつつ検討すると、収率を向上させる場合、反応温度を調整する、或いは、塩基としてNaHを選択するといった対応が考えられるが、その場合、非対称 β -ジケトン化合物の比率が低下する傾向がある（N o. 1とN o. 2との対比、N o. 1とN o. 5との

対比から)。従って、特に収率を高くする必要がある場合、合成した β -ジケトン化合物について、対称 β -ジケトン化合物を除去する必要性が生じる。

[0065] 更に、表1の結果は、通常の前対称 β -ジケトン化合物の製造工程（合成工程及び精製工程）においては、対称 β -ジケトン化合物の同伴を抑制することは不可避であることがわかる。即ち、上記製造工程は、合成反応後に生じた塩を洗浄し分離・抽出する精製工程を含む。これらの工程では、塩溶解のために水を添加したときの反応液はアルカリ性（pH13）であり、また、その後塩酸を添加してpHを7としている。この操作は、 β -ジケトン以外の有機物を事前に除去することを目的とするものであるが本願発明の構成に類似する（但し、pH範囲は、本発明の（a）、（b）工程の少なくともいずれかで設定されるものと相違する）。しかし、このような精製工程におけるpH調整を行っても、回収された β -ジケトン化合物中には対称 β -ジケトン化合物が含まれている（表1）。よって、通常の前成・精製工程では対称 β -ジケトン化合物の同伴は不可避であることが確認できる。

[0066] （11）前対称 β -ジケトン化合物の精製

製造したNo.1～No.6の β -ジケトン化合物について、前対称 β -ジケトン化合物の抽出・精製を行った。ここでは、前対称 β -ジケトン化合物の比率が比較的高いNo.1については、従来の蒸留法で精製を行い。No.2～No.6については、本発明に係る精製法と蒸留法との組合せで精製を行った。以下、No.1～No.6の β -ジケトン化合物についての精製工程を説明する。

[0067] ・No.1（従来例）

この β -ジケトン化合物については蒸留により精製を行った。このときの条件は、圧力100Pa、温度30～35℃とした。精製後、ガスクロマトグラフィーで分析を行い β -ジケトンの含有比率を測定した。

[0068] ・No.2

回収した β -ジケトン化合物に8%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH

12の水溶液とした。この水溶液にヘキサン20mLを加えて激しく攪拌し、抽出を行った後ヘキサン層を除去した。このヘキサンでの抽出操作は2回行った。残った水層に15%塩酸を加えpHを8.8とし、分離してきた有機層を回収して蒸留して非対称 β -ジケトン化合物を得た。蒸留はNo. 1と同様の条件で行った。

[0069] ・ No. 3

No. 3については、上記No. 2の抽出精製を2回行ってから蒸留した。即ち、塩酸添加により分離してきた有機層を回収し、これに再度水酸化ナトリウム水溶液の添加等の工程を繰り返し分離有機層を回収して蒸留した。蒸留はNo. 1と同様の条件で行った。

[0070] ・ No. 4

上記したように、No. 4は、化14の炭素数の少ない対称 β -ジケトン化合物の生成量は極めて少なく、化15の炭素数の多い対称 β -ジケトン化合物が多い。そこで、この試料については、アルカリ領域での対称 β -ジケトン化合物の抽出工程((a)工程)は行いつつ、塩酸添加時のpH値を低い値とした((b)工程に基づくpH設定を行わなかった)。

[0071] 回収したNo. 4の β -ジケトン化合物に8%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを12とした。この水溶液にヘキサン20mLを加えて激しく攪拌し、抽出を行った後ヘキサン層を除去した(2回実施)。そして、残った水層に15%塩酸を加えpHを7.0とし、分離してきた有機層を回収して蒸留した。

[0072] ・ No. 5、No. 6

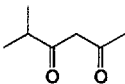
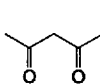
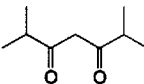
No. 5、6は、いずれも化15の炭素数の多い対称 β -ジケトン化合物の生成量は少ない。そこで、この試料については、アルカリ領域にして β -ジケトン化合物を溶解させた後、ヘキサン抽出を行わず直ちにpHを下げている。

[0073] 回収した β -ジケトン化合物に8%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを12とした。次に15%塩酸を加えpHを9.0とし、分離してきた有機

層を回収して蒸留した。

[0074] 以上精製した非対称 β -ジケトン化合物についてのガスクロマトグラフィーの分析結果を表2に示す。

[0075] [表2]

No.	β -ジケトン収率		比率 (%)		
			非対称	対称	
	精製前	精製後			
1	25%	22%	99.82	0.11	0.07
2	40%	29%	99.89	0.08	0.03
3	40%	20%	>99.98	<0.01	<0.01
4	8%	6%	99.89	0.03	0.08
5	62%	48%	99.89	0.10	0.01
6	37%	28%	99.88	0.10	0.02

*精製後の収率は、合成反応前の原料を基準とする。

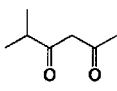
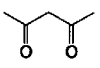
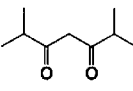
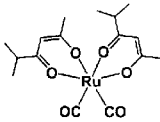
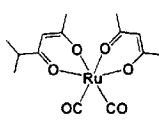
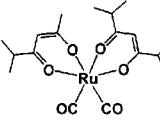
[0076] 表2について、表1の精製前の分析結果と対比すると、No. 2～No. 6について行ったpH操作を含む精製工程は、非対称 β -ジケトン化合物の比率を高め、対称 β -ジケトン化合物の比率を0.1%程度にしている。これに対し、蒸留法のための精製を経たNo. 1は、非対称 β -ジケトン化合物の比率にさほどの変化がない。従って本発明における厳密な管理の下でのpH操作による抽出精製工程の有用性が確認できる。尚、この抽出精製工程は、1回でも十分な効果があるが、2回以上繰り返すことで、約100%に近い非対称 β -ジケトン化合物を得ることができる。また、No. 4、5、6については、本発明における(a)、(b)工程の一方のみを行ったものであるが、いずれも目的とする対称 β -ジケトン化合物が除去された非対称 β -ジケトン化合物を得ることができることが確認された。

[0077] (111) 有機金属化合物の合成

精製後のNo. 2、No. 3、No. 5の非対称 β -ジケトン化合物を用いて、化2の有機金属化合物であるジカルボニルルビス（5-メチル-2,4-ヘキサンジケトナト）ルテニウム（11）の合成を行った。

[0078] 300 mLの三口フラスコにドデカカルボニルトリルテニウム4.8 g、精製した非対称 β -ジケトン化合物9.0 g、*n*-デカン100 mLを入れ、アルゴン雰囲気下、160℃で96時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターで溶媒を減圧留去し淡黄色液体である有機ルテニウム化合物を得た。そして、ガスクロマトグラフィーで分析を行い、製造した化合物の構成比率を測定した。この結果を表3に示す。

[0079] [表3]

No.	β -ジケトンの比率 (%)			Ru 錯体の比率 (%)		
						
2	99.89	0.08	0.03	99.80	0.14	0.06
3	>99.98	<0.01	<0.01	>99.98	0.01	<0.01
5	99.90	0.10	0.01	99.80	0.17	0.03

[0080] 表3から、合成される有機金属化合物について、その純度（非対称 β -ジケトン化合物が配位する有機金属化合物の比率）は、その原料となる β -ジケトン化合物の構成比率に対応する。従って、無駄のない効率的な有機金属化合物合成のためには、本発明のような抽出精製工程を経た非対称 β -ジケトン化合物の適用が好ましいといえる。

[0081] 尚、対称 β -ジケトン化合物が配位する有機金属化合物の比率と、原料中の対称 β -ジケトン化合物の比率とを対比すると、合成反応により対称 β -ジケトン化合物が配位する有機金属化合物の割合が高くなっている。つまり、合成反応も対称 β -ジケトン化合物が配位する有機金属化合物の比率を増加させる要因を有することがわかる。この点、表1のNo. 1の結果のように

収率を犠牲にすれば、合成・精製工程のみでも非対称 β -ジケトン化合物の比率をある程度高くすることはできる。しかし、例えば、それが要求基準値をギリギリ満たすような場合、そのような非対称 β -ジケトン化合物からは期待通りの有機金属化合物が製造できないおそれがある。よって、収率を確保しつつ、高純度の非対称 β -ジケトン化合物を得る上で、本発明のような抽出精製工程は有用であるといえる。

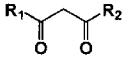
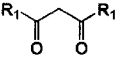
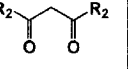
[0082] 第2実施形態：ここでは置換基 R_1 、 R_2 が相違する複数種類の非対称 β -ジケトンを合成し、抽出精製を行った。

[0083] 合成反応は、第1実施形態と同様、化4の合成反応に従っており、その原料は対応する置換基 R_1 を有するエーテル化合物と R_2 を有するケトン化合物を使用している。そして、塩基触媒として $NaNH_2$ を使用し、その存在下で両者を合成反応させた。反応後、第1実施形態と同様に β -ジケトン以外の有機物を除去するための抽出分離操作を行い、 β -ジケトン化合物を回収した。

[0084] 次に、第1実施形態と同様、回収した β -ジケトン化合物に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH12の水溶液とし、ヘキサンより抽出を行い。残った水層に塩酸を加えpHを8.8としたときの分離有機層を回収した。以上の精製操作は1回としている。そして、回収物を蒸留して非対称 β -ジケトン化合物を得た。蒸留も第1実施形態と同様の条件で行った。各種置換基 R_1 、 R_2 を有する β -ジケトン化合物の精製後におけるガスクロマトグラフィー分析の結果を表4に示す。

[0085]

[表4]

No.	R ₁	R ₂	非対称 β-ジケトン 収率	β-ジケトンの比率 (%)		
						
7	Methyl	<i>n</i> -Propyl	45%	99.87	0.11	0.02
8	Methyl	Isobutyl	44%	99.95	0.04	0.01
9	Methyl	<i>sec</i> -Butyl	52%	99.93	0.05	0.02
10	Methyl	<i>t</i> -Butyl	55%	99.96	0.03	0.01
11	Ethyl	<i>t</i> -Butyl	53%	99.90	0.08	0.02

[0086] 表4から、非対称β-ジケトン化合物の置換基が相違しても、本発明の抽出精製工程が有用であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明は任意の合成工程で得られたβ-ジケトン化合物について、非対称β-ジケトン化合物を効率的に抽出精製する方法である。本発明によれば、非対称β-ジケトンが配位する有機金属化合物の純度を確保することができる。これにより有機金属化合物を構成する金属（貴金属）のロスを抑制することができる。本発明は、化学蒸着法による薄膜形成を行う各種デバイスの製造コストの低減に資することができる。

請求の範囲

[請求項1] 化1で示される非対称 β -ジケトン化合物に、化2で示される対称 β -ジケトン化合物と化3で示される対称 β -ジケトン化合物の少なくともいずれかが混在する β -ジケトン化合物から、前記非対称 β -ジケトン化合物を抽出する方法であって、

下記（A）工程及び（B）工程を含み、

（A）工程：前記 β -ジケトン化合物と水との混合溶液のpHを11.5以上とし、 β -ジケトン化合物を水に溶解させて β -ジケトン化合物溶液とする工程。

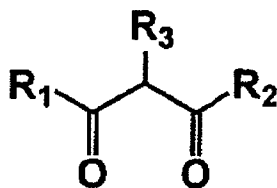
（B）工程：次いで、前記 β -ジケトン化合物溶液のpHを9.5以下とし、前記 β -ジケトン化合物溶液から分離する化1の非対称 β -ジケトン化合物を回収する工程。

更に、下記の（a）、（b）の工程の少なくともいずれかを含む非対称 β -ジケトン化合物の抽出方法。

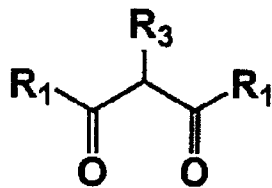
（a）工程：（A）工程の際、混合溶液のpHの上限を12.5に設定して β -ジケトン化合物溶液とし、前記 β -ジケトン化合物溶液に疎水性溶媒を接触させることにより、化3の対称 β -ジケトン化合物を前記疎水性溶媒に移動させる工程。

（b）工程：（B）工程の際、 β -ジケトン化合物溶液のpHの下限を8.0に設定し、 β -ジケトン化合物溶液から分離する化1の非対称 β -ジケトン化合物を分離させて回収する工程。

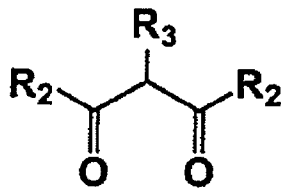
[化1]



[化2]



[化3]



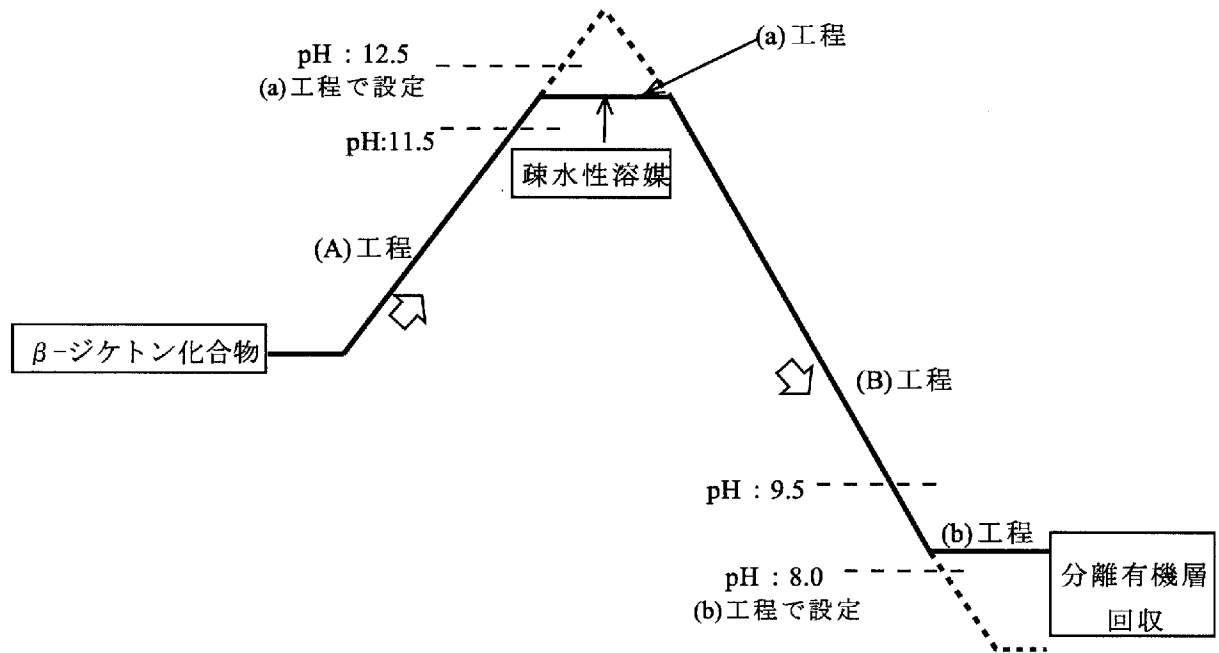
(各化学式において、置換基である R_1 、 R_2 はアルキル基であり、 R_1 の炭素数 $<$ R_2 の炭素数の関係を有する。また、 R_3 は水素又はアルキル基である。)

[請求項2] (A) 工程の混合溶液の pH を調整する工程は、混合溶液に金属水酸化物を添加するものである請求項 1 記載の非対称 β -ジケトン化合物の抽出方法。

[請求項3] (B) 工程の β -ジケトン化合物溶液の pH を調整する工程は、溶液に塩酸、硫酸、過塩素酸の少なくともいずれかを添加するものである請求項 1 又は請求項 2 記載の非対称 β -ジケトン化合物の抽出方法。

[請求項4] (a) 工程で β -ジケトン化合物溶液に接触させる疎水性溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルムのいずれかである請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の非対称 β -ジケトン化合物の抽出方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C45/80(2006.01)i, C07C49/12(2006.01)i, C07C49/14(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)

C07C45/80, C07C49/12, C07C49/14

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)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-166058 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 13 June 2003 (13.06.2003), examples (Family: none)	1-4
A	JP 2005-23065 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 27 January 2005 (27.01.2005), paragraphs [0051], [0052]; examples & US 2007/0098897 A1 & US 7393982 B2 & EP 1644307 A2 & WO 2004/110971 A2 & KR 10-2006-0023142 A & CN 1805916 A	1-4
A	JP 2001-163818 A (Takasago International Corp.), 19 June 2001 (19.06.2001), examples (Family: none)	1-4



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

25 December, 2013 (25.12.13)

Date of mailing of the international search report

14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078132

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 2005-336178 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 December 2005 (08.12.2005), examples (Family: none)	1-4
A	JP 2008-37765 A (Osaka Prefecture University), 21 February 2008 (21.02.2008), examples (Family: none)	1-4
A	JP 2003-267908 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 September 2003 (25.09.2003), paragraphs [0062], [0063]; examples & US 2005/0119466 A1 & EP 1463703 A2 & WO 2003/059858 A2 & CN 1636422 A & TW 269790 B & AU 2002356437 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C45/80(2006.01)i, C07C49/12(2006.01)i, C07C49/14(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（I P C）） Int.Cl. C07C45/80, C07C49/12, C07C49/14		
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） CAplus(STN), 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
A	JP 2003-166058 A (旭電化工業株式会社) 2003.06.13, 実施例（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2005-23065 A (昭和電工株式会社) 2005.01.27, 段落【0051】、 【0052】、実施例 & US 2007/0098897 A1 & US 7393982 B2 & EP 1644307 A2 & WO 2004/110971 A2 & KR 10-2006-0023142 A & CN 1805916 A	1-4
☒ 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 5 . 1 2 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 1 4 . 0 1 . 2 0 1 4	
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） 水島 英一郎 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 3 9 6 8

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 2001-163818 A (高砂香料工業株式会社) 2001. 06. 19, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-336178 A (昭和電工株式会社) 2005. 12. 08, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-37765 A (公立大学法人大阪府立大学) 2008. 02. 21, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-267908 A (昭和電工株式会社) 2003. 09. 25, 段落【0062】、【0063】、実施例 & US 2005/0119466 A1 & EP 1463703 A2 & WO 2003/059858 A2 & CN 1636422 A & TW 269790 B & AU 2002356437 A	1-4