

(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  
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/131270 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01B 32/30* (2017.01) *C07B 61/00* (2006.01)  
*B01J 23/44* (2006.01) *C07C 209/36* (2006.01)  
*B01J 32/00* (2006.01) *C07C 211/46* (2006.01)  
*C01B 32/312* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/046301
- (22) 国際出願日: 2018年12月17日(17.12.2018)
- (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 2017-247439 2017年12月25日(25.12.2017) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1 6  
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 高橋 啓太 (TAKAHASHI, Keita);  
〒7050025 岡山県備前市鶴海4 3 4 2 株  
式会社クラレ内 Okayama (JP). 吉川 貴行  
(YOSHIKAWA, Takayuki); 〒7050025 岡山県  
備前市鶴海4 3 4 2 株式会社クラレ内  
Okayama (JP). 山田 隆之(YAMADA, Takayuki);  
〒7050025 岡山県備前市鶴海4 3 4 2 株  
式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.);  
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2 丁目2  
番2号大阪中之島ビル2階 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, JO, JP, KE, KG, KH,  
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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** ACTIVATED CARBON, METAL-CARRYING ACTIVATED CARBON USING SAME AND HYDRO-  
GENATION REACTION CATALYST

(54) 発明の名称: 活性炭およびそれを用いた金属担持活性炭、並びに水素化反応触媒

(57) **Abstract:** The present invention pertains to an activated carbon, which shows an electric conductivity of 3.5 s/cm or greater when determined by the powder resistance measurement method under a load of 12 kN and has an oxygen content of 3.0 mass% or greater, a metal-carrying activated carbon using the same, etc.

(57) 要約: 本発明は、荷重12 kNにおける粉体抵抗測定によって得られる導電率が3.5 S/cm以上であり、かつ、酸素含有量が3.0質量%以上である、活性炭やそれを用いた金属担持活性炭等に関する。



WO 2019/131270 A1

## 明 細 書

発明の名称：

活性炭およびそれを用いた金属担持活性炭、並びに水素化反応触媒

### 技術分野

[0001] 本発明は、触媒を担持するための活性炭およびそれを用いた金属担持活性炭に関する。

### 背景技術

[0002] 不均一系触媒を用いる接触水素化反応は、化学工業の重要なプロセスの一つであり、工業的に幅広く用いられている。そして活性炭等の炭素材料に貴金属等の金属触媒を担持させた触媒は、水素化反応や脱水素反応等の工業プロセスで広く利用されている。

[0003] 触媒担体に使用される炭素材料は、担持する金属触媒の微粒子化による水素化反応等の反応効率を高めるために、しばしば酸化処理が実施される。例えば、特許文献1には、あらかじめ活性炭を空气中300～500℃で熱処理（酸化処理）してからイオン交換法を行うことにより、表面官能基を形成し、担持触媒（金属）の微粒子化を行い、触媒反応効率を高めることが記載されている。

[0004] しかしながら、特許文献1に記載のような、酸化処理による金属触媒の微粒子化には限界があり、得られる触媒の性能も決して満足のものではなかった。また、触媒性能の向上には炭素材料の比表面積を高めることも重要であるが、比表面積を大きくすることには限界がある。さらに比表面積を高めることでコストも増大するため、比表面積以外の物性を調整することによって反応効率を向上させることも望まれている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平6-269667号公報

### 発明の概要

[0006] 本発明の一局面に係る活性炭は、荷重 12 kN における粉体抵抗測定によって得られる導電率が 3.5 S/cm 以上であり、かつ、酸素含有量が 3.0 質量%以上であることを特徴とする。

### 発明を実施するための形態

[0007] 本発明は上述したような課題事情に鑑みてなされたものであり、金属の微粒子化は従来と同程度でありながら、比表面積を高めることなく、触媒性能を向上させることができる触媒担体用活性炭およびそれを用いた金属担持活性炭を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者等は、上記課題を解決するために詳細に検討を重ねた結果、下記構成により上記課題を解決し得ることを見出し、この知見に基づいて更に検討を重ねることによって本発明を完成した。

[0009] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更をすることができる。

[0010] [活性炭]

本実施形態の活性炭は、荷重 12 kN における粉体抵抗測定によって得られる導電率が 3.5 S/cm 以上であり、かつ、酸素含有量が 3.0 質量%以上であることを特徴とする。

[0011] 本実施形態の活性炭は上記構成によって非常に優れた触媒性能を発揮できる。本発明の活性炭を金属触媒の担体として用いることによって、金属の微粒子化は従来と同程度でありながら、比表面積を高めることなく、触媒性能を向上させることができる。すなわち、本発明によれば、コストを抑えつつ、優れた触媒性能を有する触媒担持活性炭を提供できる。

[0012] 本実施形態の活性炭の導電率は上記の通り 3.5 S/cm 以上である。導電率を上記範囲内とすることによって、後述する金属触媒と活性炭との相互作用が変化し、触媒性能が向上すると推測される。より好ましい導電率は、5.0 S/cm 以上であり、さらに好ましくは 6.0 S/cm 以上である。

[0013] 一方、本実施形態の活性炭において導電率の上限は特に限定はされないが

、あまり大きくなると、炭素構造の過度な発達により、賦活処理に時間を要するため、経済的に好ましくない。また、前記導電率が高すぎると酸化処理が困難となるおそれがあり、その場合、金属触媒の分散度が低くなるため好ましくない。従って、本実施形態の活性炭の導電率は、 $15\text{ S/cm}$ 以下であることが好ましく、 $13\text{ S/cm}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ S/cm}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0014] 本実施形態において、「導電率」とは、所定の粒径（粒度分布）となるように粉砕した活性炭における、 $12\text{ kN}$ 荷重時の粉体抵抗測定によって得られる導電率を意味する。導電率の測定には測定試料の粒径が大きく影響するため、具体的には、後述する実施例において記載した測定方法によって測定することができる。

[0015] 本実施形態の活性炭の酸素含有量は $3.0$ 質量%以上である。酸素含有量が $3.0$ 質量%以上であると、金属触媒の分散度が十分に得られ（金属触媒の微粒子化が十分となり）、水素化反応の反応効率が向上する。より好ましい酸素含有量は、 $4.0$ 質量%以上であり、さらに好ましくは $5.0$ 質量%以上である。

[0016] 一方、本実施形態の活性炭において酸素含有量の上限は特に限定はされないが、あまり多くなると、炭素消費が増大し、活性炭の収率が低下するため、経済的観点から好ましくない。また、前記酸素含有量が多すぎると、活性炭の硬度が低下し、粉化により担持した金属の脱落が生じるため、その点からも好ましくない。従って、本発明の活性炭の酸素含有量は、 $20.0$ 質量%以下であることが好ましく、 $15.0$ 質量%以下であることがより好ましく、 $10.0$ 質量%以下であることがさらに好ましい。

[0017] 本実施形態において、「酸素含有量」とは、粉砕して乾燥した活性炭中の酸素量を意味し、具体的には、後述する実施例で記載した測定方法によって測定することができる。

[0018] 本実施形態の活性炭のBET比表面積は、特に限定はされないが、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがよ

り好ましく、 $1600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。前記BET比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、反応化合物の吸着が十分に得られ、水素化反応の反応効率が向上すると考えられる。一方、本実施形態の活性炭において、前記BET比表面積の上限は特に限定はされないが、あまり大きくなると得られる活性炭の収率が低下するため、経済的観点から好ましくない。従って、本発明の活性炭のBET比表面積は、 $2200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0019] 本実施形態において、比表面積とは、窒素吸着法により算出されるBET比表面積のことをさす。この比表面積の測定方法は、公知の方法で測定可能であり、例えば、窒素吸着等温線測定を行い、得られた吸着等温線から算出する方法等が挙げられる。より具体的には、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0020] 本実施形態の活性炭のミクロ孔平均細孔径は、特に限定されないが、 $1.55\text{ nm}$ 以上であることが好ましく、 $1.60\text{ nm}$ 以上であることがより好ましく、 $1.65\text{ nm}$ 以上であることがさらに好ましい。前記ミクロ孔平均細孔径が $1.55\text{ nm}$ 以上であれば、反応化合物の触媒粒子中での拡散が向上し、水素化反応効率がすると考えられる。一方、本実施形態の活性炭において、前記ミクロ孔平均細孔径の上限は特に限定はされないが、あまり大きくなると得られる活性炭の収率が低下するため、経済的観点から好ましくない。従って、本発明の活性炭のミクロ孔平均細孔径は、 $1.90\text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $1.85\text{ nm}$ 以下であることがより好ましく、 $1.80\text{ nm}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0021] 本実施形態において、ミクロ孔平均細孔径とは、窒素吸着法により算出され、公知の方法で測定可能である。具体的な測定方法としては、例えば、窒素吸着等温線測定を行い、得られた吸着等温線から算出する方法等が挙げられる。より具体的には、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0022] 本実施形態において、活性炭の形状は、特に限定はされないが、粒状、粉

末状、繊維状、ペレット状、球状のいずれかであることが好ましい。活性炭の形状は、用途によって適宜選択できるが、通常は粒状または粉末状であり、特に、体積あたりの担持性能の高い粉末状であることが好ましい。

[0023] 粉碎は、例えば、ジョークラッシャ、ハンマーミル、ピンミル、ローラーミル、ロッドミル、ボールミル、及びジェットミル等を使用できる。

[0024] 本実施形態において、活性炭の大きさは、粒状等の場合は、平均粒径（D<sub>50</sub>）で150 $\mu$ m～5mm程度であることが好ましく、粉末状などの場合は、平均粒径（D<sub>50</sub>）で1～100 $\mu$ m程度であることが好ましい。

[0025] 本実施形態において、上記D<sub>50</sub>の数値は、後述の実施例と同様にレーザー回折測定法により測定した値であり、例えば、日機装株式会社製の湿式粒度分布測定装置（マイクロトラックMT3300EX 11）などにより行われる。

[0026] [活性炭の製造方法]

上述したような本実施形態の活性炭は、炭素質材料を乾留し、得られた乾留品を1100 $^{\circ}$ C以上の温度で熱処理し、その後、水蒸気、窒素及び二酸化炭素を含む混合ガス雰囲気下で賦活処理した後に、酸化性雰囲気中で酸化処理をすることにより得ることができる。すなわち、本発明には、炭素質材料の乾留品を1100 $^{\circ}$ C以上の温度で熱処理する工程、賦活処理工程、及び、酸化処理工程を少なくとも含む、活性炭の製造方法も包含される。

[0027] (炭素質材料)

炭素質材料としては、公知の材料全てから選択でき、例えば、植物（ヤシガラ、籾ガラ、珈琲豆滓、木材など）、天然高分子（デンプン、セルロース、リグニン類など）、半合成高分子（セルロースエステル類、セルロースエーテル類、リグニン樹脂など）、合成高分子（フェノール系樹脂、フラン系樹脂、エポキシ樹脂など）、天然鉱物などで例示できる。これらの原料は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましい原料は木材などの植物原料であり、不純物の少ないヤシガラがより好ましい。

[0028] ヤシガラの原料となるヤシとしては、特に限定されるものではなく、例え

ば、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラクおよびオオミヤシ等を挙げることができる。これらのヤシから得られたヤシガラは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、食品、洗剤原料、バイオディーゼル油原料などとして利用され、大量に発生するバイオマス廃棄物であるココヤシ由来またはパームヤシ由来のヤシガラは、入手が容易であり、低価格であることから特に好ましい。

[0029] ヤシガラを仮焼成してチャー（ヤシガラチャー）の形態で入手することが可能で、これを素原料として使用することが好ましい。ここで、チャーとは、一般的には石炭を加熱した際に溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体をいうが、ここでは有機物を加熱し、溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体も指すこととする。ヤシガラからチャーを製造する方法は、特に限定されるものではなく、当該分野において既知の方法を用いて製造することができる。例えば、原料となるヤシガラを、例えば、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、一酸化炭素もしくは燃料排ガスなどの不活性ガス、これら不活性ガスの混合ガス、またはこれら不活性ガスを主成分とする他のガスとの混合ガスの雰囲気下、400～800℃程度の温度で焼成する（炭化処理）することによって、炭素質材料の乾留品を製造することができる。

[0030] （熱処理工程）

乾留品の熱処理は、乾留物を、酸素又は空気を遮断して、1100℃以上の温度、好ましくは1200℃以上の温度で加熱することにより行うことができる。この熱処理温度が低すぎると、活性炭の導電率が低くなり、金属触媒と活性炭との相互作用が不十分となって、触媒性能が低下する。また、熱処理温度が高くなればなるほど活性炭の導電率は高まるが、十分な比表面積を得るための賦活時間が長くなることによって製造コストが増大するため好ましくない。よって、熱処理温度の上限は、1500℃以下であることが好ましい。

[0031] なお加熱の手段は特に限定はされないが、例えば、電気炉などを用いて行

うことができる。

[0032] (賦活工程)

賦活処理は、本発明が属する技術分野において一般的な方法により行うことができ、主に、ガス賦活処理と薬剤賦活処理の2種類の処理方法を挙げることができる。

[0033] ガス賦活処理としては、例えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素、燃焼ガス、またはこれらの混合ガスの存在下、活性炭前駆体を加熱する方法が知られている。また、薬剤賦活処理としては、例えば、塩化亜鉛、塩化カルシウム、リン酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの賦活剤を活性炭前駆体と混合し、不活性ガス雰囲気下で加熱する方法が知られている。本実施形態においては、薬剤賦活は残留する薬剤を取り除く工程が必要となり、製造方法が煩雑となるためガス賦活処理を用いることが好ましい。

[0034] ガス賦活処理は、流動層、多段炉、回転炉などを用いて、850℃以上の温度、好ましくは850～1000℃（例えば850～950℃）で、水蒸気、窒素及び二酸化炭素の混合物の雰囲気下で行うことができる。前記混合物の雰囲気下で賦活することにより、乾留物が部分的にガス化され、活性炭が得られる。なお、炭素質材料の乾留物の一部をガス化させるためのガス（水蒸気、窒素及び二酸化炭素からなる混合ガス）は、天然ガス、石油、又は炭化水素を含む他の可燃物を燃焼させることによって得ることもできる。なお、賦活温度は、通常、±25℃程度の範囲で変動する場合が多い。

[0035] 賦活時間は、特に限定はされないが、0.5～48時間、好ましくは1～24時間、さらに好ましくは2～20時間（例えば、6～12時間）程度であってもよい。賦活時間が短すぎると、十分な比表面積が得られず、金属担持後の触媒性能が低下し、長すぎると生産性が低下するおそれがある。

[0036] ガス分圧も特に限定はされないが、水蒸気分圧7.5～40%、好ましくは10～30%（例えば、10～20%）、二酸化炭素分圧10～50%、好ましくは15～45%（例えば、20～40%）、窒素分圧30～80%



、好ましくは40～70%（例えば、45～65%）程度であり、ガス分圧は、水蒸気分圧10～40%、二酸化炭素分圧10～40%及び窒素分圧40～80%程度であってもよい。なお、ガスの全圧は、通常、1気圧（約0.1MPa）である。

[0037] また、総ガス供給量（流量）は、特に限定されないが、乾留品原料100gに対して、1～50L/分、好ましくは1～25L/分程度である。

[0038] （酸洗浄工程）

本実施形態の活性炭の製造工程は、酸洗浄工程を含んでも良い。酸洗浄工程は、賦活処理後の活性炭を、酸を含む洗浄液により洗浄することにより、活性炭中に含まれる金属成分等の不純物を除去するための工程である。酸洗浄は、例えば、酸を含む洗浄液に、原料活性炭を浸漬することにより行うことができる。酸洗浄工程では、原料活性炭を塩酸で洗浄後、水洗してもよく、酸洗と水洗を繰り返すなど、水洗と酸洗を適宜組合せてもよい。

[0039] 酸洗浄液には、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸及び酒石酸、クエン酸等の飽和カルボン酸、安息香酸及びテレフタル酸等の芳香族カルボン酸等の有機酸を用いることが好ましく、中でも、塩酸による洗浄がより好ましい。酸洗浄液として塩酸を用いる場合、塩酸の濃度は0.1～3.0質量%であることが好ましく、0.3～1.0質量%であることがより好ましい。塩酸濃度が低過ぎると、不純物を除去するために酸洗回数を増やす必要があり、逆に高過ぎると、残留する塩酸が多くなることから、上記範囲の濃度とすることにより、効率よく酸洗浄工程を行うことができ、生産性の面から好ましい。

[0040] 酸洗や水洗をする際の液温度は特に限定されるものではないが、好ましくは0～98℃であり、より好ましくは10～95℃であり、さらに好ましくは15～90℃である。原料活性炭を浸漬する際の洗浄液の温度が上記範囲内であれば、実用的な時間かつ装置への負荷を抑制した洗浄の実施が可能となるため望ましい。

[0041] （酸化処理工程）

本実施形態の活性炭の製造方法は、酸化処理工程を含む。酸化処理工程は、活性炭を、酸化性雰囲気中で酸化処理することにより、活性炭の酸素含有量を高める工程である。具体的には、酸素を含む混合ガス雰囲気中で熱処理する方法や、過酸化水素水、硝酸、過マンガン酸カリウム等の酸化剤で処理する方法が挙げられる。

[0042] 酸素を用いた酸化処理は、賦活処理と同じような流動層、多段炉、回転炉などを用いて行うことができ、400℃以上の温度、好ましくは400～600℃の温度で行うことができる。酸化処理温度が400℃未満であると、活性炭の酸化が十分に進行せず、また600℃以上では活性炭の酸化が急速に進行し、炭素消費が激しくなって収率が低下するため好ましくない。

[0043] 酸化処理時間は、特に限定はされないが、0.1～3時間、好ましくは0.2～2時間、より好ましくは0.3～1時間程度であってもよい。酸化処理時間が短すぎると、活性炭の酸化が十分に進行せず、長すぎると生産性の低下が生じる。

[0044] ガス分圧は、特に限定はされないが、酸素分圧1～15%、水蒸気分圧5～15%、二酸化炭素分圧5～15%及び窒素分圧50～80%程度であってもよい。なお、ガスの全圧は、通常、1気圧（約0.1MPa）である。

[0045] また、総ガス供給量（流量）は、特に限定されないが、賦活品原料50gに対して、1～100L/分、好ましくは1～50L/分程度である。

[0046] [金属担持活性炭]

本実施形態の金属担持活性炭は、上述したような活性炭に触媒となる金属が担持されていることを特徴とする。

[0047] 担持する金属は、特に限定されないが、水素化反応や脱水素反応の触媒として用いられる金属が挙げられる。具体的には、例えば、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、レニウム、バナジウム、タングステン、モリブデン、鉄、チタンなどが挙げられ、白金族元素（パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム）やニッケル、鉄がより好ましく、中でもパラジウムまたは

白金が好適である。これらは単独で使用することも、複数を組み合わせて使用することもできる。

[0048] 本実施形態の金属担持活性炭における、金属の担持量は、特に限定されないが、0.1～50質量%、特に0.5～10質量%とするのが好ましい。

[0049] 本実施形態の金属担持活性炭は、公知の方法により調製することができる。例えば、触媒となる金属の前駆体を、上述したような活性炭に吸着後、還元処理を行う方法で製造できる。

[0050] 本実施形態の金属担持活性炭に使用できる金属（金属成分）の前駆体としては、例えば、金属の塩化物、臭化物、フッ化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。例えば、パラジウム触媒の前駆体としては、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウムが挙げられる。

[0051] 金属の前駆体を活性炭に吸着させる方法としては、例えば、(i) 金属成分の前駆体溶液に、活性炭を懸濁させた後、溶媒を留去する含浸法、(ii) 前記前駆体溶液に活性炭を懸濁させ、沈殿剤と接触させて金属水酸化物等の沈殿を活性炭表面に生成させる沈殿法、(iii) 活性炭の酸点や塩基点に金属イオンをイオン交換するイオン交換法、(iv) 減圧状態で前記前駆体溶液を噴霧含浸するスプレー法、(v) 活性炭を排気した後、前記前駆体溶液を少量ずつ加え、活性炭の細孔容積と同容積分を含浸する *Incipient Wetness* 法等を用いることができる。これらの中でも、金属成分の分散性及び作業性の観点から、含浸法、沈殿法、イオン交換法が好ましく、含浸法、沈殿法がより好ましい。活性炭に複数種の金属成分の前駆体を吸着させる場合の吸着順序については特に制限がなく、金属成分の前駆体を同時に吸着させても、各成分の前駆体を個別に吸着させてもよい。

[0052] 活性炭に金属成分の前駆体を吸着させた後、還元処理を行うことで、金属担持活性炭を得ることができる。還元処理方法としては液相法、気相法のい

ずれでも限定されないが、液相法が好ましい。使用する還元剤としては、水素、ホルムアルデヒド、メタノール、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン等が挙げられる。溶媒としては水が好ましく、その他の水と混和する溶媒を併用してもよい。還元温度としては室温～100℃が好ましい。

[0053] 本実施形態の金属担持活性炭は、水素化反応触媒に好適に使用することができる。本実施形態の金属担持活性炭を使用して水素化反応を行う方法としては、特に限定はされず、対象物（反応基質）に水素源と金属担持活性炭を接触させて該対象物において水素化反応または脱水素反応を起こすことができればよい。

[0054] 水素源としては、水素等の還元性ガス；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；ヒドラジン、メチルヒドラジン、アリルヒドラジン、フェニルヒドラジン等のヒドラジン及びその誘導体とそれらの塩等が挙げられる。これら水素源のうち、水素が好ましく用いられる。

[0055] 前記水素源の使用量は、対象物（反応基質）1モルに対して、10～2000モルであることが好ましい。

[0056] 水素化反応における本実施形態の金属担持活性炭の使用量は、例えば、対象物（反応基質）1モルに対して、担持金属量が0.0001～1モルとなる量であることが好ましい。

[0057] 本実施形態の金属担持活性炭は、水素化反応の触媒として非常に有用であるため、様々な工業プロセスにおいて優れた効果を発揮する。

[0058] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

[0059] すなわち、本発明の一局面に係る活性炭は、荷重12kNにおける粉体抵抗測定によって得られる導電率が3.5S/cm以上であり、かつ、酸素含有量が3.0質量%以上であることを特徴とする。

[0060] このような構成により、触媒性能に非常に優れる活性炭を提供することができる。

[0061] また、前記活性炭がヤシガラ由来であることが好ましい。それにより、上

記効果をより確実に得ることができると考えられる。

[0062] さらに、本発明の別の局面に係る金属担持活性炭は、上記した活性炭に金属が担持されていることを特徴とする。このような構成により、触媒性能に非常に優れた金属担持活性炭を提供することができる。

[0063] また、前記金属担持活性炭において、前記金属がパラジウムであることが好ましい。それにより、上記効果をより確実に得ることができると考えられる。

[0064] 前記金属担持活性炭は、水素化反応触媒に使用されることにより、より効果を発揮すると考えられる。

### 実施例

[0065] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に述べるが、以下の実施例は、本発明を何ら限定するものではない。

[0066] まず、各活性炭の特性の評価方法について述べる。

[0067] [活性炭の導電率の測定]

三菱化学アナリティック社製、粉体抵抗率測定ユニット「MCP-PD51」を使用し、活性炭の導電率を測定した。導電率の測定には、測定試料の粒径が大きく影響するため、活性炭の体積基準の累積分布の10%粒子径(D10)が1~3 $\mu$ m程度、体積基準の累積分布の50%粒子径(D50)が5~8 $\mu$ m程度、体積基準の累積分布の90%粒子径(D90)が10~20 $\mu$ m程度になるよう粉碎し、荷重を12kNかけた際の活性炭ペレットの導電率を測定した。なお、粉碎した活性炭の粒径はレーザー回折測定法により測定した。すなわち、測定対象である活性炭を界面活性剤と共にイオン交換水中に入れ、超音波振動を与え均一分散液を作製し、マイクロトラック・ベル社製のMicrotrac MT3300EX-IIを用いて測定した。界面活性剤には、和光純薬工業株式会社製の「ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル」を用いた。分析条件を以下に示す。

[0068] (分析条件)

測定回数：3回

測定時間：30秒

分布表示：体積

粒径区分：標準

計算モード：MT3000II

溶媒名：WATER

測定上限：2000  $\mu\text{m}$ 、測定下限：0.021  $\mu\text{m}$

残分比：0.00

通過分比：0.00

残分比設定：無効

粒子透過性：吸収

粒子屈折率：N/A

粒子形状：N/A

溶媒屈折率：1.333

DV値：0.0100~0.0500

透過率 (TR)：0.750~0.920

[0069] [活性炭の酸素含有量の測定]

粉碎した活性炭を120℃で2時間真空乾燥した後、ELEMENTAR社製VariO EL IIIを使用し、基準物質に安息香酸を用いて、活性炭の酸素含有量を測定した。

[0070] [活性炭の比表面積の測定]

マイクロトラック・ベル（株）製のBELSORP-maxを使用し、試料となる活性炭を窒素気流下（窒素流量：50 mL/分）にて300℃で3時間加熱した後、77Kにおける活性炭の窒素吸脱着等温線を測定した。得られた吸脱着等温線からBET式により多点法による解析を行い、得られた曲線の相対圧 $P/P_0=0.01\sim0.1$ の領域での直線から比表面積を算出した。

[0071] [活性炭のミクロ孔平均細孔径の測定]

上記活性炭の比表面積の測定方法に従って得られた窒素吸脱着等温線を、

MP法により解析し、得られたマイクロ孔細孔容積およびマイクロ孔比表面積から、下式に従ってマイクロ孔平均細孔径を算出した。

$$D = 4000 \times V / S$$

(式中、D：マイクロ孔平均細孔径 (nm)，V：マイクロ孔細孔容積 (mL/g)，S：マイクロ孔比表面積 (m<sup>2</sup>/g) を表す)

[0072] [活性炭のベンゼン吸着性能の測定]

日本工業規格における活性炭試験方法 J I S K 1 4 7 4 (1991年) に準拠して、賦活処理後の活性炭のベンゼン吸着性能を測定した。25℃において、粒状試料に溶剤飽和濃度の1/10となる溶剤蒸気を含む空気を通し、質量が一定となったときの試料の増量から平衡吸着性能を求めた。

[0073] (実施例1)

ヤシガラチャー100gを炉内に投入し、空気を遮断して1300℃の条件下で熱処理した。その後に、熱処理品80gを流動炉に投入し、水蒸気分圧15%、二酸化炭素分圧11%、窒素分圧74%の混合ガスを、ガスの全圧1気圧でかつ流量20L/minで炉内に供給し、賦活温度950℃の条件下で、ベンゼン吸着性能が21.8%となるように賦活時間を調整して賦活処理を行った。次に、賦活処理品を、塩酸(濃度：1規定、希釈液：イオン交換水)を用いて、温度70℃で30分間酸洗した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、酸洗浄活性炭を得た。次に、酸洗浄活性炭を、炉内温度を500℃とした流動炉に投入し、酸素分圧7%、水蒸気分圧11%、二酸化炭素分圧8%、窒素分圧74%の混合ガスを、ガスの全圧1気圧でかつ流量30L/minで炉内に供給し、熱処理温度を550℃まで昇温させながら、収率が90%となるまで酸化処理を行い、活性炭を得た。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量(O含有量)は表1に示す通りであった。

[0074] (実施例2)

賦活後のベンゼン吸着性能が30.9%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例1と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表

面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0075] (実施例 3)

賦活後のベンゼン吸着性能が 45.0%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0076] (実施例 4)

賦活後のベンゼン吸着性能が 59.6%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0077] (実施例 5)

ヤシガラチャーの熱処理温度を 1200℃とし、賦活後のベンゼン吸着性能が 31.1%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0078] (実施例 6)

ヤシガラチャーの熱処理温度を 1100℃とし、賦活後のベンゼン吸着性能が 29.9%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0079] (実施例 7)

賦活後のベンゼン吸着性能が 30.9%となるように賦活時間を調整し、収率が 95.4%となるまで酸化処理をした以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0080] (比較例 1)

ヤシガラチャーを熱処理することなく炉に投入し、賦活後のベンゼン吸着性能が 21.2%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素



含有量は表 1 に示す通りであった。

[0081] (比較例 2)

ヤシガラチャーを熱処理することなく炉に投入し、賦活後のベンゼン吸着性能が 31.6%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0082] (比較例 3)

ヤシガラチャーを熱処理することなく炉に投入し、賦活後のベンゼン吸着性能が 46.0%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0083] (比較例 4)

ヤシガラチャーを熱処理することなく炉に投入し、賦活後のベンゼン吸着性能が 60.9%となるように賦活時間を調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0084] (比較例 5)

賦活後のベンゼン吸着性能が 31.0%となるように賦活時間を調整し、空気酸化処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、導電率および酸素含有量は表 1 に示す通りであった。

[0085] 実施例 1～7 及び比較例 1～5 で得られた活性炭の物性を表 1 にまとめる。

[0086]

[表1]

	熱処理	比表面積	導電率	O含有量	ミクロ孔平均細孔径
		[m <sup>2</sup> /g]	[S/cm]	[mass%]	[nm]
実施例1	1300°C	1092	12.87	5.44	1.57
実施例2	1300°C	1381	8.59	7.11	1.68
実施例3	1300°C	1625	5.08	7.14	1.81
実施例4	1300°C	1901	4.53	7.16	1.87
実施例5	1200°C	1377	6.97	8.80	1.65
実施例6	1100°C	1351	6.12	8.28	1.59
実施例7	1300°C	1256	12.69	4.36	1.60
比較例1	無	1081	3.09	9.48	1.54
比較例2	無	1391	2.58	10.03	1.57
比較例3	無	1847	2.43	8.43	1.67
比較例4	無	2245	2.13	7.96	1.80
比較例5	1300°C	1035	15.34	2.53	1.61

[0087] (考察)

実施例1～7及び比較例1～5で得られた活性炭を用い、以下のパラジウム担持方法に従ってパラジウム担持活性炭を作製した。そして、作製したパラジウム担持活性炭のパラジウム担持量、パラジウム分散度、及びニトロベンゼンの水素化性能を、下記方法に従って測定した。得られた結果を表2に示す。

[0088] [パラジウム担持活性炭の作製]

各実施例および各比較例の活性炭を粉碎して、粉末状活性炭とした。粉末状活性炭1gをイオン交換水20mlに加えて、スラリーを調製した。一方、塩化パラジウム0.0168gを0.1N塩酸20mlに溶解させた後、1N水酸化ナトリウム溶液を添加して、pHを3.8～4.2程度に調整した。活性炭スラリー溶液を攪拌しながら、pH調整後の塩化パラジウム溶液を加え、15分間攪拌した。その後、10%炭酸水素ナトリウム飽和溶液を加えて、溶液のpHを7とした後、更に1時間攪拌を行った。その後、37%ホルムアルデヒド溶液を0.8g添加し、オイルバス中100°Cで5時間

還流してパラジウムの還元を行った。還元後、触媒を吸引濾過機で濾過し、イオン交換水で十分に洗浄した。洗浄後、120℃で真空乾燥を行い、パラジウム担持活性炭を得た。

[0089] [パラジウム担持活性炭のパラジウム担持量の測定]

上記で得られた各実施例および各比較例のパラジウム担持活性炭を120℃で2時間真空乾燥した後、分解容器に0.1g入れ、60%硝酸10mlを加え混ぜた後、マイクロウェーブ試料前処理装置（CEM社製、Discoveer SP-D80）を用いて試料を溶解した。その溶解液を取り出し、25mlにメスアップして測定溶液を調製した後、ICP発光分光分析装置（（株）島津製作所製、ICPE-9800）にて分析した。得られた値と既知濃度のパラジウム標準液から作成した検量線より、パラジウム担持量を求めた。

[0090] [パラジウム担持活性炭のパラジウム分散度の測定]

マイクロトラック・ベル株式会社製BeI-CATIIを用いて、COパルス法によりパラジウム分散度を測定した。各実施例および各比較例のパラジウム担持活性炭を石英製の測定容器に充填し、装置内にセットした。前処理を以下の手順で行った。ヘリウムガスを50ml/分で流通し、5℃/分の昇温速度で100℃に昇温して15分保持した。その後、水素ガスを50ml/分で20分流通する事で、還元処理を行った。還元処理後、再度ヘリウムガスを50ml/分で流通し、測定容器内が50℃になるまで冷却した。前処理後、COパルス測定を行った。吸着ガスには10%CO/Heを用い、測定温度50℃の条件で、CO吸着量を測定した。得られたCO吸着量、及びICP測定によって算出したパラジウム担持量から、パラジウム担持活性炭のパラジウム分散度を測定した。

[0091] [ニトロベンゼンの水素化性能測定]

株式会社石井理化機器製作所製の中圧還元装置「CH-200」を用いて評価した。反応容器内にニトロベンゼン4.2ml、2-プロパノール25mlを加えて混合後、上記で得られた各実施例および各比較例のパラジウム

担持活性炭をそれぞれ50mg添加し、溶液中に分散させた。反応容器を装置内にセットし、容器内を水素ガスで十分置換後、40℃に昇温した。15分間攪拌して安定化後、初期圧0.35MPaとした水素ガスを導入し、反応容器内水素圧の経時変化を測定することで、水素化性能を評価した。反応20分後での初期水素圧からの水素圧変化量を読み取り、活性炭の比表面積で割った値を比較した。本実施例では、この値が $1.7E-05$ 以上を合格とする。

[0092] [表2]

	D50	Pd担持量	Pd分散度	反応開始20min後の水素圧力変化	反応開始20min後の水素圧力変化/比表面積
	$\mu\text{m}$	質量%	%	MPa	MPa/ $\text{m}^2/\text{g}$
実施例1	5.7	0.85	17	0.026	$2.38E-05$
実施例2	5.3	0.83	27	0.033	$2.39E-05$
実施例3	6.5	0.85	26	0.036	$2.22E-05$
実施例4	6.3	0.85	17	0.039	$2.05E-05$
実施例5	5.6	0.84	22	0.027	$1.96E-05$
実施例6	6.3	0.86	29	0.024	$1.78E-05$
実施例7	7.9	0.87	16	0.026	$2.07E-05$
比較例1	5.3	0.86	19	0.018	$1.67E-05$
比較例2	5.8	0.80	27	0.023	$1.65E-05$
比較例3	6.8	0.82	29	0.029	$1.57E-05$
比較例4	6.7	0.82	23	0.032	$1.43E-05$
比較例5	5.8	0.85	1	0.010	$9.66E-06$

## [0093] (考察)

表2の結果から明らかなように、比較例1～5で得られた活性炭をパラジウム担体として使用した場合は、比表面積に対する反応開始20分における水素圧変化量は小さい。

[0094] これらに対して、実施例1～7で得られた活性炭をパラジウム担体として使用すると、パラジウム分散度が同程度であるにもかかわらず、比表面積に対する反応開始20分における水素圧変化量は向上し、同比表面積における水素化性能が向上していることは明らかである。

[0095] この出願は、2017年12月25日に出願された日本国特許出願特願2017-247439を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0096] 本発明を表現するために、前述において具体例等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

#### **産業上の利用可能性**

[0097] 本発明は、活性炭やそれを用いた触媒担持活性炭等に関する技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

### 請求の範囲

- [請求項1] 荷重 1 2 k N における粉体抵抗測定によって得られる導電率が 3 . 5 S / c m 以上であり、かつ、酸素含有量が 3 . 0 質量%以上である、活性炭。
- [請求項2] 前記活性炭がヤシガラ由来である、請求項 1 に記載の活性炭。
- [請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の活性炭に金属が担持されている金属担持活性炭。
- [請求項4] 前記金属がパラジウムである、請求項 3 に記載の金属担持活性炭。
- [請求項5] 請求項 3 または 4 に記載の金属担持活性炭を用いた水素化反応触媒。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/046301

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. C01B32/30 (2017.01) i, B01J23/44 (2006.01) i, B01J32/00 (2006.01) i,  
 C01B32/312 (2017.01) i, C07B61/00 (2006.01) n, C07C209/36 (2006.01) n,  
 C07C211/46 (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)  
 Int.Cl. C01B32/30, B01J23/44, B01J32/00, C01B32/312, C07B61/00,  
 C07C209/36, C07C211/46

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/125504 A1 (KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 13 October 2011 & US 2013/0023405 A1 & CN 102822093 A & KR 10- 2013-0049185 A	1-5
A	WO 2008/053919 A1 (KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 08 May 2008 (Family: none)	1-5
A	JP 2001-035522 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 09 February 2001 & JP 3096686 B1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 23.01.2019	Date of mailing of the international search report 05.02.2019
---	--

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/JP2018/046301

## 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 2016-159256 A (KUREHA CORPORATION) 05 September 2016 & WO 2016/140358 A1	1-5
A	JP 2013-163629 A (KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 22 August 2013 (Family: none)	1-5
A	JP 2011-136937 A (SHOWA DENKO KK) 14 July 2011 (Family: none)	1-5
P, A	WO 2018/116842 A1 (KURARAY CO., LTD.) 28 June 2018 & TW 201829311 A	1-5



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B32/30(2017.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, C01B32/312(2017.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07C209/36(2006.01)n, C07C211/46(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. C01B32/30, B01J23/44, B01J32/00, C01B32/312, C07B61/00, C07C209/36, C07C211/46

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

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	WO 2011/125504 A1 (クラレケミカル株式会社) 2011.10.13, & US 2013/0023405 A1 & CN 102822093 A & KR 10-2013-0049185 A	1-5
A	WO 2008/053919 A1 (クラレケミカル株式会社) 2008.05.08, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-035522 A (本田技研工業株式会社) 2001.02.09, & JP 3096686 B1	1-5

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

23.01.2019

国際調査報告の発送日

05.02.2019

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)

▲高▼橋 真由

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

4490

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 2016-159256 A (株式会社クレハ) 2016. 09. 05, & WO 2016/140358 A1	1-5
A	JP 2013-163629 A (クラレケミカル株式会社) 2013. 08. 22, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-136937 A (昭和電工株式会社) 2011. 07. 14, (ファミリーなし)	1-5
P, A	WO 2018/116842 A1 (株式会社クラレ) 2018. 06. 28, & TW 201829311 A	1-5