(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
2015 年 9 月 17 日(17.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/137422 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 31/10 (2006.01) *C07C 11/02* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 2/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057227

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 12 日(12.03.2015)

(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 2014-049772 2014 年 3 月 13 日(13.03.2014) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岩原　昌宏(IWAHARA, Masahiro); 〒2990192 千葉県市原市姉崎海岸２番地１ Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷　保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号　虎ノ門ＥＳビル７階　特許業務法人大谷特許事務所 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)）

WO 2015/137422 A1

(54) **Title**: OLEFIN OLIGOMERIZATION CATALYST, AND METHOD FOR MANUFACTURING OLEFIN DIMER

(54) 発明の名称 : オレフィンのオリゴマー化触媒及びオレフィン二量体の製造方法

(57) **Abstract**: Provided are [1] an olefin oligomerization catalyst characterized in that a portion of an acidic cationic exchange resin has undergone modification treatment with a nitrogen-containing compound, and [2] a method for manufacturing an olefin dimer, including a step for bringing a starting material olefin into contact with the oligomerization catalyst.

(57) 要約: ［１］酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理したことを特徴とするオレフィンのオリゴマー化触媒、及び［２］前記［１］に記載のオリゴマー化触媒に原料オレフィンを接触させる工程を有するオレフィン二量体の製造方法である。

明　細　書

発明の名称 ：

オレフィンのオリゴマー化触媒及びオレフィン二量体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィンのオリゴマー化触媒及びオレフィン二量体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] イソブチレンの二量体であるジイソブチレン（２，４，４－トリメチル－１－ペンテン及び２，４，４－トリメチル－２－ペンテンからなる混合物）は、オキソアルコールの原料、イソノナン酸の原料、ｐ－オクチルフェノールの原料、ゴム粘着付与剤の原料、界面活性剤の原料、さらにはガソリン燃料添加剤、ゴム薬品などとして有用である。

ジイソブチレン（以下「ＤＩＢ」ともいう。）は、一般的には、ＦＣＣ（流動接触分解）やエチレンプラントより生成するＣ４留分から、イソブチレンを硫酸と反応させて硫酸イソブチルに変換し、１－ブテンや２－ブテン、ブタン等から分離し、その後加熱分解するという方法で得ている。あるいは、前記Ｃ４留分中のイソブチレンをＭＴＢＥ（メチルターシャリーブチルエーテル）やＴＢＡ（ターシャリーブチルアルコール）とした後、分解、二量化してＤＩＢを得ている。しかしながら前者の方法は、目的物であるＤＩＢ以外に三量体や四量体以上のオリゴマーが多量に生成し、ＤＩＢの反応選択率が低い上、反応に硫酸を使用することから、耐食材料を使用した高価な製造装置が必要となる。さらに、いずれの方法においても反応工程が多くプロセスが煩雑であるという問題を有している。

[0003] イソブチレンを二量化することによりＤＩＢを製造する際の触媒としては、硫酸、三弗化硼素、リン酸、塩化アルミニウムなどの液体又は気体の触媒、イオン交換樹脂、非結晶性又は結晶性アルミノシリケート、粘土、複合酸化物等の各種固体酸が知られている。

例えば特許文献１には、２００～６００℃の温度で焼成処理した活性白土及び酸性白土を触媒として、所定の条件下でＣ４炭化水素混合物中のイソブチレンを選択的に反応させ、次いで除去精製する、Ｃ４炭化水素混合物からの１－ブテン及び／又は２－ブテンの回収方法が開示されている。しかしながら特許文献１に開示された反応では、イソブチレンの三量体及び四量体以上のオリゴマーが主に生成し、二量体であるＤＩＢの生成は非常に少ない。また、活性白土及び酸性白土は２００℃を超える温度で焼成を行った場合、層間水や結晶水が脱離することで本来の結晶構造が崩壊し、比表面積及び酸量が大幅に減少する。したがって、特許文献１で使用している触媒はＤＩＢの選択的製造には適さないと考えられる。

特許文献２には、イソブチレン（イソブテン）及び１－ブテンを含有する炭化水素混合物を所定のモルデナイトと接触させる、イソブチレンの選択的低重合法が開示されている。しかしながら特許文献２では、１－ブテンの異性化を伴わずに選択的にイソブチレンを除去すること、及びモルデナイトを炭化水素混合物と接触させることで触媒活性を長時間維持することを目的としており、イソブチレンの転化率については記載があるものの、二量体であるＤＩＢを高収率で選択的に製造することについては言及されていない。

特許文献３には、イオン交換樹脂の一部を金属イオンに交換した触媒を用いて、イソブチレン含有のＣ４炭化水素混合物からイソブチレンを選択的にオリゴマー化する方法が開示されている。また特許文献３の実施例（試験５及び試験番号５－ｃ）では、原料中の１－ブテン濃度が１１．８％、イソブチレン濃度が５０．７％の時、ナトリウムイオンで４０％まで部分的に中和したＡｍｂｅｒｌｙｓｔ１５タイプのイオン交換樹脂を使用して反応を行った場合のイソブチレン転化率が７４．４％、ＤＩＢの選択率が７２．４％（Ｃ８選択率が７７．２％であり、この中の２，４，４－トリメチルペンテンの割合が９３．８％である）と比較的高い選択率が得られている。しかしながら、これは原料中のｎ－ブテン濃度が低くイソブチレン濃度が高かったためであると当業者であれば容易に想定できる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平２－４２０２９号公報

特許文献2：特公昭６２－４１５７４号公報

特許文献3：特開２００４－１２３７１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 例えばイソブチレンとｎ－ブテン類とを含むような前述のＣ４留分を原料としてオリゴマーを製造するに際し、従来の製造方法では、とりわけ原料中のｎ－ブテン濃度が高い場合や、原料中のイソブチレン濃度が低い場合には、ｎ－ブテンをオリゴマー化せずにイソブチレンのみを選択的にオリゴマー化することが困難であった。また原料オレフィンの二量化によるオレフィン二量体の製造においては、二量化の段階で反応が止まるように制御することが難しいという問題もあった。

本発明は、このような状況下になされたものであり、イソブチレン等の原料オレフィンを選択的に二量化し、オレフィン二量体を高収率で得ることが可能なオレフィンのオリゴマー化用触媒、及び、該触媒を用いたオレフィン二量体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

[0006] 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、オレフィン二量体の製造に際し、酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理した触媒を用いることで、オレフィン二量体が高収率で得られることを見出した。また、特にイソブチレンを含む原料オレフィンを用いた場合には、イソブチレンが選択的に二量化され、各種工業用原料として有用なＤＩＢが高い反応選択率で得られることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は、

［１］酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理したことを特徴とするオレフィンのオリゴマー化触媒、

［２］前記含窒素化合物が塩基性含窒素化合物である、上記［１］に記載のオリゴマー化触媒、

［３］前記酸性陽イオン交換樹脂がスルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂である、上記［１］又は［２］に記載のオリゴマー化触媒、

［４］前記含窒素化合物による修飾率が１～５０％である、上記［１］～［３］のいずれかに記載のオリゴマー化触媒、

［５］下記（１）又は（２）の工程を有する、上記［１］～［４］のいずれかに記載のオリゴマー化触媒の製造方法、

（１）前記酸性陽イオン交換樹脂を分散媒に懸濁させて撹拌しながら、前記含窒素化合物を０．２時間以上かけて滴下する工程

（２）前記酸性陽イオン交換樹脂を攪拌しながら、前記含窒素化合物、及び前記含窒素化合物に対し０．１～１０モル％となる量の酸性化合物を添加した後、０．１～１０時間攪拌する工程

［６］上記［１］～［４］のいずれかに記載のオリゴマー化触媒に原料オレフィンを接触させる工程を有する、オレフィン二量体の製造方法、

［７］前記原料オレフィンがイソブチレンを含む、上記［６］に記載のオレフィン二量体の製造方法、

［８］前記原料オレフィンがイソブチレン単独、又はイソブチレンと炭素数４の他のオレフィンとを含む混合物である、上記［６］又は［７］に記載のオレフィン二量体の製造方法、

［９］前記工程における温度が２０～１５０℃である、上記［６］～［８］のいずれかに記載のオレフィン二量体の製造方法、及び

［１０］前記工程が液相で行われ、かつ前記工程における圧力が２ＭＰａ以上である、上記［６］～［９］のいずれかに記載のオレフィン二量体の製造方法、

を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、オレフィン二量体の製造に際し、オレフィンの三量体、四量体の生成が抑制され、オレフィン二量体を高収率で得ることができるオレフィンのオリゴマー化触媒、及び、該触媒を用いたオレフィン二量体の製造方法を提供できる。また、特にイソブチレンを含む原料オレフィンを用いた場合には、イソブチレンを選択的に二量化し、各種工業用原料として有用なＤＩＢを高い反応選択率で得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] ［オレフィンのオリゴマー化触媒］

本発明のオレフィンのオリゴマー化触媒（以下、「本発明の触媒」又は単に「触媒」ともいう。）は、酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理したことを特徴とする。本発明の触媒を原料オレフィンと接触させると、オレフィンの三量体、四量体の生成が抑制され、オレフィン二量体を高収率で得ることができる。また、イソブチレンを含む原料オレフィンを用いた場合には、イソブチレンが選択的に二量化され、ＤＩＢを高い反応選択率で製造できる。

[0010] （酸性陽イオン交換樹脂）

本発明の触媒に使用される酸性陽イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂が挙げられる。

強酸性陽イオン交換樹脂としては、酸性基としてスルホン酸基（$RSO_3^-H^+$）を有するスルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂等が挙げられる。弱酸性陽イオン交換樹脂としては、酸性基としてカルボン酸基（$R-COO^-H^+$）、ホスホン酸基（$R-P(O)(O^-H^+)_2$）、ホスフィン酸基（$R-PH(O)(O^-H^+)$）、亜ヒ酸基（$R-OAsO^-H^+$）、フェノキシド基（$R-C_6H_4O^-H^+$）を有するもの等が挙げられる。

本発明においては、酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理してオレフィンのオリゴマー化触媒としての機能を発現する観点から、強酸性陽イオン交換樹脂を用いることが好ましく、スルホン酸型強酸性陽

イオン交換樹脂を用いることがより好ましい。

酸性陽イオン交換樹脂は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

酸性陽イオン交換樹脂の市販品としては、スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂「アンバーリスト１５」、「アンバーリスト１６」、「アンバーライトＨＸ２０７１Ｈ」（以上ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0011]（含窒素化合物）

本発明の触媒は、上記酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理したものである。含窒素化合物とは、分子内に１個以上の窒素原子を有する化合物をいう。また、「酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理する」とは、酸性陽イオン交換樹脂に含窒素化合物を作用させて、該酸性陽イオン交換樹脂が有する一部の酸性基を中和又は変性することをいう。

上記修飾処理の観点から、本発明の触媒に使用される含窒素化合物は塩基性含窒素化合物であることが好ましい。塩基性含窒素化合物としては、例えば、アンモニア；アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン等の脂肪族アミン；アニリン、トルイジン等の芳香族アミン；ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン等の複素環式含窒素化合物；グアニジン、等が挙げられる。上記脂肪族アミンとしては、炭素数１～６のアルキル基を有する脂肪族アミンが好ましく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

これらのうち、酸性陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基等の酸性基と反応して触媒中に固定化され、脱離や変質が起こり難いことから、アンモニア、炭素数１～６のアルキル基を有する脂肪族アミン、芳香族アミン、及び複素環式含窒素化合物から選ばれる少なくとも１種が好ましく、アンモニア、トリエチルアミン、アニリン及びピリジンから選ばれる少なくとも１種がより

好ましく、トリエチルアミン及びピリジンから選ばれる少なくとも１種がさらに好ましく、トリエチルアミンがさらに好ましい。

含窒素化合物は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0012] 本発明の触媒は、上記含窒素化合物による修飾率が、好ましくは１～５０％、より好ましくは５～３５％、さらに好ましくは５～２５％の範囲である。当該修飾率が１％以上であれば、触媒がオレフィン二量体の製造に対し適度な酸強度となり、オレフィン二量体以外の多量体の生成を抑制することができる。また当該修飾率が５０％以下であれば、得られる触媒の活性が低下しすぎることがない。

なお本明細書において「触媒の含窒素化合物による修飾率」とは、オリゴマー化触媒に使用する酸性陽イオン交換樹脂中の酸性基の全量に対する、含窒素化合物の反応割合をいう。当該修飾率は、例えば滴定法により測定することができる。

[0013] ［触媒の製造方法］

本発明の触媒の製造方法は、酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理できる方法であれば特に制限はないが、下記（１）又は（２）の工程を有することが好ましく、下記（１）の工程を有することがより好ましい。これにより、使用する酸性陽イオン交換樹脂間、あるいは該イオン交換樹脂表面及び内部まで、含窒素化合物によって均一に修飾処理することができるためである。

（１）前記酸性陽イオン交換樹脂を分散媒に懸濁させて撹拌しながら、前記含窒素化合物を０．２時間以上かけて滴下する工程

（２）前記酸性陽イオン交換樹脂を攪拌しながら、前記含窒素化合物、及び前記含窒素化合物に対し０．１～１０モル％となる量の酸性化合物を添加した後、０．１～１０時間攪拌する工程

[0014] （工程（１））

工程（１）で使用する分散媒は、酸性陽イオン交換樹脂を懸濁可能であれ

ば特に制限はなく、水又は水溶性有機溶剤等が挙げられ、酸性陽イオン交換樹脂の取扱いの観点からは水を用いることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、炭素数１～６の、アルコール、炭化水素等が挙げられ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ヘキサン、及びトルエンから選ばれる少なくとも１種が好ましい。

当該分散媒は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

酸性陽イオン交換樹脂を懸濁させる分散媒の使用量にも特に制限はないが、酸性陽イオン交換樹脂に対し、好ましくは体積倍率で３～１５倍であり、より好ましくは４～８倍である。３倍以上であれば酸性陽イオン交換樹脂を均一に懸濁させた懸濁液を調製することが可能であり、１５倍以下であれば含窒素化合物による修飾処理効率を高めることができる。

[0015] 工程（１）では、酸性陽イオン交換樹脂を均一に修飾処理する観点から、酸性陽イオン交換樹脂を上記分散媒に懸濁させて撹拌しながら、含窒素化合物を０．２時間以上かけて滴下することが好ましい。含窒素化合物の滴下時間は、より好ましくは０．５時間以上である。また、生産性の観点からは、滴下時間は好ましくは３時間以下、より好ましくは２時間以下である。

含窒素化合物は、必要に応じ水又は水溶性有機溶剤に溶解させてから滴下してもよい。水溶性有機溶剤としては、酸性陽イオン交換樹脂を懸濁させる分散媒として例示した有機溶剤が好ましいものとして挙げられる。

工程（１）を行う際の反応温度には特に制限はないが、生産性、経済性の観点から、好ましくは２０～６０℃の範囲である。また工程（１）における反応時間は、好ましくは含窒素化合物の滴下終了後、０．５～２時間の範囲である。

[0016] （工程（２））

工程（２）では、酸性陽イオン交換樹脂を攪拌しながら、前記含窒素化合物及び含窒素化合物に対し０．１～１０モル％となる量の酸性化合物を添加した後、０．１～１０時間攪拌する。酸性陽イオン交換樹脂が含窒素化合物

によって不均一に修飾されていても、遊離酸である酸性化合物によりイオン交換を行いながら、酸性陽イオン交換樹脂の酸性基に含窒素化合物を均一に修飾することができる。

工程（２）で使用する酸性化合物としては、含窒素化合物により修飾する酸性陽イオン交換樹脂中の酸性基と同じ酸性基を有する化合物を選択することが好ましい。例えば酸性陽イオン交換樹脂がスルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂であれば、工程（２）で使用する酸性化合物は、好ましくはスルホン酸基を有する化合物であり、例えば、パラトルエンスルホン酸等が挙げられる。

当該酸性化合物は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0017] 酸性化合物の添加量は、好ましくは含窒素化合物に対し０．１～１０モル％であり、より好ましくは０．２～８モル％、さらに好ましくは０．５～５モル％、よりさらに好ましくは１～３モル％である。酸性化合物の添加量が含窒素化合物に対し０．１モル％以上であれば、酸性陽イオン交換樹脂を均一に修飾処理することができる。また１０モル％以下であれば、使用する酸性化合物の経済性の観点で好ましく、また、修飾処理後の触媒の洗浄回数の増加、洗浄液の廃棄等の問題を低減できる。

[0018] 工程（２）において、含窒素化合物及び酸性化合物の添加順序には特に制限はなく、いずれが先であってもよいし、同時に添加してもよい。

含窒素化合物の添加方法については特に制限はないが、酸性陽イオン交換樹脂を均一に修飾処理する観点から、滴下により添加することが好ましい。好ましい滴下時間については前記工程（１）と同様である。

[0019] 含窒素化合物及び酸性化合物を添加した後の攪拌時間は、好ましくは０．１～１０時間であり、より好ましくは０．２～８時間、さらに好ましくは０．５～５時間である。攪拌時間が０．１時間以上であれば、酸性陽イオン交換樹脂を均一に修飾処理することができる。また１０時間以下であれば、生産性の点で好ましい。

工程（２）を行う際の反応温度には特に制限はないが、生産性、経済性の観点から、好ましくは２０～６０℃の範囲である。

[0020] 上記工程（１）又は（２）を行った後、ろ過、洗浄、及び、必要に応じ乾燥処理等を行い、本発明の触媒を得ることができる。乾燥処理条件については触媒の変質等が生じない条件であれば特に制限はなく、例えば温度５０～１２０℃で１～５時間、減圧乾燥する方法等が挙げられる。

[0021] ［オレフィン二量体の製造方法］

本発明はまた、前記本発明の触媒に原料オレフィンを接触させる工程を有する、オレフィン二量体の製造方法を提供する。本発明の製造方法は、当該工程を有することで、原料オレフィンのオリゴマー化反応が効率よく進行し、かつ二量体以外の多量体の生成が抑制され、オレフィン二量体を高収率で得ることができる。またイソブチレンを含む原料オレフィンを用いた場合には、イソブチレンが選択的に二量化されてＤＩＢを高反応選択率で効率よく得ることができる。

[0022] （原料オレフィン）

本発明の製造方法に用いられる原料オレフィンとしては、炭素数が３～５の範囲であることが好ましい。原料オレフィンは、１種のみでもよく、２種以上のオレフィンの混合物でもよい。

特に、本発明の製造方法によれば、原料オレフィンがイソブチレン単独、又はイソブチレンと炭素数４の他のオレフィンとを含む混合物である場合には、イソブチレンを選択的に二量化して、高反応選択率でＤＩＢを製造できるという効果を有するため好ましい。

[0023] イソブチレンと炭素数４の他のオレフィンとを含む混合物としては、混合Ｃ４留分を挙げることができる。混合Ｃ４留分とは、例えばＦＣＣプロセスで生産されるオレフィン留分、ナフサクラッカーで生産される留分からジエン成分を抽出や選択的水素化によって除去したオレフィン留分などが挙げられ、またこれらを任意の割合で混合したものでもよい。さらに、それらに対し蒸留などの公知の方法を用いて、特定の留分の含有量を増減させて調製し

たものでもよい。例えば、ナフサクラッカーで生成するＣ４留分からブタジエンを抽出したラフィネートやＦＣＣ－Ｃ４留分を蒸留（又は反応蒸留）し、ノルマルブテン類及びノルマルブタン類を除いたイソブチレンを高濃度に含有するイソブテン－イソブタン留分を用いることができる。

当該混合Ｃ４留分中には、一般に１－ブテン、ｔｒａｎｓ－２－ブテン、ｃｉｓ－２－ブテン、イソブチレン、ｎ－ブタン、イソブタン、ブタジエンなどの成分が含まれている。

[0024] なお、混合Ｃ４留分は、下記（１）～（３）に示す前処理を施し、不純物を除去・精製したものを用いてもよい。

（１）触媒活性低下やジイソブチレン純度低下の原因となる混合Ｃ４留分中のブタジエン等のジエン類はＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドやアセトニトリル等の抽出溶剤にて除去が可能である。さらに必要に応じてＰｄやＮｉなどの水素化触媒にて選択的に水素化してジエンを低減することが可能である。一般的には１０００質量ｐｐｍ以下が目安となる。

（２）触媒活性低下の原因となる硫黄分及び塩基性窒素分は水洗あるいは活性アルミナや活性炭、モレキュラーシーブ等の吸着剤処理によって除去が可能である。

（３）ジイソブチレン純度低下の原因となるＣ３留分は蒸留により塔頂より除去しておくことが可能である。

[0025] 本発明のオレフィン二量体の製造方法は、本発明の触媒に原料オレフィンを接触させる工程を有していれば特に制限はない。当該工程は、例えば、本発明の触媒を充填した反応管に原料オレフィンを供給して該触媒に接触させる方法などにより行うことができる。より具体的には以下に記載する条件で行うことが好ましい。

[0026] 当該工程における温度は、２０～１５０℃であることが好ましい。より好ましくは３０～１２０℃、さらに好ましくは４０～１００℃である。当該温度が２５℃以上であると、原料オレフィンの転化率が向上し、生産性が高くなる。一方、１５０℃以下であるとオレフィン二量体以外の副生成物の生成

を抑えることができ、反応熱の除去や反応の制御が容易である。

当該工程は気相又は液相で行うことができるが、触媒と原料オレフィンとの接触を効率的に行い、生産性を向上させる観点から、液相で行うことが好ましい。この際の圧力は液相を維持できる圧力であればよく、通常、大気圧以上である。液相を安定して維持する観点から、当該工程を液相で行う場合の圧力は、好ましくは１ＭＰａ以上、より好ましくは２ＭＰａ以上であり、経済性の観点からは、好ましくは１０ＭＰａ以下、より好ましくは７ＭＰａ以下、さらに好ましくは５ＭＰａ以下である。

[0027] 当該工程では溶媒を使用してもよく、無溶媒でもよい。溶媒を用いる場合は、原料オレフィンの溶解性、分離性の観点から、飽和炭化水素溶媒が好ましく、特にｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等の炭素数４～６の飽和炭化水素溶媒を用いることが好ましい。

[0028] 当該工程を行うにあたっては、断熱反応器や多管式反応器などが利用できる。また反応温度の制御（除熱）のために、反応生成液の反応器へのリサイクル（原料と混合してフィード）や希釈剤による原料希釈を行うこともできる。反応生成液の反応器へのリサイクルを行う場合は、リサイクル液が原料に対して４質量倍率以下であることが好ましく、３質量倍率以下であることがより好ましい。リサイクル量が４質量倍率以下であると、原料濃度低下により反応速度が小さくなることがなく、多量の触媒を必要としない。

[0029] なお、当該工程に用いる反応器及び反応形式には特に制限はなく、槽型反応器によるバッチ式、セミバッチ式、連続流通式反応や、固定床、流動床、移動床の流通反応器による連続流通式反応などを採用することができる。

[0030] 当該工程において、触媒に対する原料オレフィンの供給量は、体積基準の液空間速度（ＬＨＳＶ）で好ましくは０．１～３０ｈｒ$^{-1}$であり、より好ましくは０．２～２０ｈｒ$^{-1}$、さらに好ましくは０．５～１５ｈｒ$^{-1}$である。ＬＨＳＶが０．１ｈｒ$^{-1}$以上であれば、原料オレフィンの転化率が向上する。またＬＨＳＶが３０ｈｒ$^{-1}$以下であれば、原料オレフィンとして混合Ｃ４留分を用いた場合にｎ－ブテンの転化率の上昇を抑制できるので、ＤＩＢを

高反応選択率かつ高純度で得ることができる。

[0031] 当該工程をバッチ式にて行う場合には、触媒濃度は、原料オレフィンに対して０．０１～１０質量％が好ましく、０．１～５質量％がより好ましく、０．５～２質量％がさらに好ましい。触媒濃度が原料オレフィンに対して０．０１質量％以上であると、反応速度が低下しすぎることがなく、生産性が良好である。触媒濃度が原料オレフィンに対して１０質量％以下であると経済性の点で好ましく、また、原料オレフィンとして混合Ｃ４留分を用いた場合には、ｎ－ブテンの転化率の上昇を抑制できる。

[0032] 当該工程における反応時間（連続流通式の場合は液滞留時間）は、通常２分～１５時間であり、２分～１０時間が好ましい。より好ましくは３分～５時間、さらに好ましくは４分～１時間である。反応時間が２分以上であれば、原料オレフィンの転化率が向上し、１５時間以下であれば、原料オレフィンとして混合Ｃ４留分を用いた場合にｎ－ブテンの転化率の上昇を抑制できる。

[0033] 上記工程を行った後に、未反応の原料オレフィンと、生成したオレフィン二量体を含むオリゴマー成分とを蒸留法などにより分離、精製して、高純度のオレフィン二量体を得ることができる。

[0034] 本発明の製造方法は、原料オレフィンがイソブチレン単独、又はイソブチレンと炭素数４の他のオレフィンとを含む混合物である場合にイソブチレンを選択的に二量化できる点で、特にＤＩＢの製造方法として好適である。得られたＤＩＢ（２，４，４－トリメチル－１－ペンテン及び２，４，４－トリメチル－２－ペンテン）は、例えばオキソアルコールの原料、イソノナン酸の原料、ｐ－オクチルフェノールの原料、ゴム粘着付与剤の原料、界面活性剤の原料、さらにはガソリン燃料添加剤、ゴム薬品などとして用いられる。

実施例

[0035] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、本実施例における反応生成物の分析方法は下記の通りである。

[0036] ＜反応生成物の分析方法＞

２台のガスクロマトグラフ（ＧＣ）を用いて反応生成物の分析を行った。「気相部」は主に炭素数４のオレフィンの異性体の分析に、「液相部」は主に炭素数８以上のオリゴマーの分析に用いた。

〔気相部〕

ＧＣ装置：Ｖａｒｉａｎ社製「ＣＰ４９００」

検出器：ＴＣＤ（４チャンネル）

・チャンネル１

カラム；Ｖａｒｉａｎ社製「ＭＳ－５Ａ」（長さ１０ｍ）、温度；１００℃、キャリアガス；Ａｒ

・チャンネル２

カラム；ＰｏｒａＰＬＯＴ－Ｑ（長さ１０ｍ）、温度；８０℃、キャリアガス；Ｈｅ

・チャンネル３

カラム；Al_2O_3／ＫＣｌ（長さ１０ｍ）、温度；８０℃、キャリアガス；Ｈｅ

・チャンネル４

カラム；ＣＰ－Ｓｉｌｌ　５ＣＢ（長さ８ｍ）、温度；１２０℃、キャリアガス；Ｈｅ

〔液相部〕

ＧＣ装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製「６８５０ＧＣ」

カラム：ＨＰ－１（長さ３０ｍ，内径０．２５ｍｍ，膜厚０．２５μｍ）

キャリアガス；Ｈｅ（流量１．５ｍＬ／分）

注入口温度：２８０℃

Ｓｐｌｉｔ：１／２０

オーブン：５０℃（５分保持）→昇温１０℃／分→３００℃（１０分保持）

検出器：ＦＩＤ

検出器温度：３００℃

[0037] また、イソブチレン転化率、二量体選択率、二量体中のジイソブチレン（ＤＩＢ）選択率、及び三量体選択率は下記式に基づいて算出した。

イソブチレン転化率（％）＝｛１－（反応生成物中のイソブチレン量［ｇ／ｈｒ］／イソブチレン供給量［ｇ／ｈｒ］）｝×１００

二量体選択率（％）＝（反応生成物中の二量体量［ｇ／ｈｒ］／反応生成物中の全オリゴマー量［ｇ／ｈｒ］）×１００

二量体中のＤＩＢ選択率（％）＝（反応生成物中のＤＩＢ量［ｇ／ｈｒ］／反応生成物中の全二量体（Ｃ８成分）量［ｇ／ｈｒ］）×１００

三量体選択率（％）＝（反応生成物中の三量体量［ｇ／ｈｒ］／反応生成物中の全オリゴマー量［ｇ／ｈｒ］）×１００

[0038] 実施例１－１～１－８、比較例１－１～１－２（オレフィンのオリゴマー化触媒の調製）

（実施例１－１）

５００ｍＬの３つ口フラスコに、スルホン酸型陽イオン交換樹脂（Ｒ＆Ｈ社製「アンバーリスト１５」）６０ｍＬとイオン交換水２４０ｍＬを入れ、室温にて撹拌しながら、トリエチルアミン０．５４７ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が５％となる量）をイオン交換水で２０倍に希釈した溶液を１時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、更に１時間撹拌し、ろ過して、オリゴマー化触媒である５％トリエチルアミン修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0039] （実施例１－２）

実施例１－１において、トリエチルアミンの使用量を１．０９ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が１０％となる量）に変更したこと以外は、実施例１－１と同様にして、オリゴマー化触媒である１０％トリエチルアミン修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0040] （実施例１－３）

実施例１－１において、トリエチルアミンの使用量を２．１９ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が２０％となる量）に変更したこと以外は、実施例１－１と同様にして、オリゴマー化触媒である２０％トリエチルアミン修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0041] （実施例１－４）

実施例１－１において、トリエチルアミンをピリジン０．４２７ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が５％となる量）に変更したこと以外は、実施例１－１と同様にして、オリゴマー化触媒である５％ピリジン修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0042] （実施例１－５）

実施例１－１において、トリエチルアミンをピリジン０．８５４ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が１０％となる量）に変更したこと以外は、実施例１－１と同様にして、オリゴマー化触媒である１０％ピリジン修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0043] （実施例１－６）

実施例１－１において、トリエチルアミンをピリジン１．７１ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が２０％となる量）に変更したこと以外は、実施例１－１と同様にして、オリゴマー化触媒である２０％ピリジン修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0044] （実施例１－７）

実施例１－１において、トリエチルアミンをイオン交換水で２０倍に希釈した溶液の代わりに、アニリン０．９９６ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が１０％となる量）をメタノールで２０倍に希釈した溶液を用いたこと及びイオン交換樹脂用のイオン交換水２４０ｍＬをメタノールに変更した（全体の溶媒をイオン交換水からメタノールに変更）以外は、実施例１－１と同様にして、オリゴマー化触媒である１０％アニリン修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0045] （実施例１－８）

実施例１－１において、トリエチルアミンをイオン交換水で２０倍に希釈した溶液の代わりに、２８％アンモニア水１．９７ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が３０％となる量）を用いたこと以外は、実施例１－１と同様にして、オリゴマー化触媒である３０％アンモニア修飾イオン交換樹脂を調製した。

[0046]（比較例１－１）

実施例１－１において、トリエチルアミンを水酸化ナトリウム０．４３２ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が１０％となる量）に変更したこと以外は、実施例１－１と同様にして１０％ナトリウム金属交換イオン交換樹脂を調製した。

[0047]（比較例１－２）

実施例１－１において、トリエチルアミンを塩化カルシウム・２水和物２．３８ｇ（スルホン酸型陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対し、修飾率が３０％となる量）に変更したこと以外は、実施例１－１と同様にして３０％カルシウム金属交換イオン交換樹脂を調製した。

[0048] 実施例２－１～２－８、比較例２－１～２－４（オレフィン二量化反応）

（実施例２－１）

ナフサのクラッキングから得られた混合Ｃ４留分の前処理を行った。混合Ｃ４留分中のブタジエン等のジエン成分をジメチルホルムアルデヒドにて抽出後、さらに市販のＰｄ触媒にて選択的に水素化してジエン濃度を１０質量ｐｐｍ以下とした。続いて水洗によりＳ成分とＮ成分を５質量ｐｐｍ以下に除去した。さらに連続蒸留によりＣ３成分を塔頂より除去し、これを原料オレフィンとした。

次に、実施例１－１で得られた触媒を８０℃にて真空乾燥し、４０ｍＬをＳＵＳ製反応管（内径１４ｍｍ、長さ９５ｃｍ）に充填した。

反応装置として固定床高圧流通反応装置を用い、前記触媒を充填したＳＵＳ製反応管に、前記の前処理終了後の混合Ｃ４原料（組成：イソブチレン４７．０％、ｎ－ブテン２０．５％、２－ブテン１７．８％、ブタン１４．５

%、その他０．２%）を供給して、温度３５℃、圧力２ＭＰａ、ＬＨＳＶ（液時空間速度）０．８hr^{-1}の条件でオリゴマー化反応を行った。反応開始４８時間後、反応器出口の反応生成物（気相及び液相）をガスクロマトグラフにより分析した。結果を表１に示す。

[0049] （実施例２－２～２－８、比較例２－１～２－３）

オリゴマー化触媒及び反応温度を表１に記載のとおり変更したこと以外は、実施例２－１と同様の方法で反応を行った。反応開始４８時間後の、反応器出口の反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0050] （比較例２－４）

オリゴマー化触媒として未処理のアンバーリスト１５を使用し、反応温度を３５℃としたこと以外は実施例２－１と同様の方法で反応を行った。反応開始４８時間後の、反応器出口の反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0051]

[表1]

表１

	オリゴマー化触媒				原料オレフィン	反応条件			評価結果（48時間後）			
	番号	酸性陽イオン交換樹脂	修飾に用いた化合物	修飾率（%）	種類	反応方式	反応温度（℃）	反応圧力（MPa）	イソブチレン転化率（%）	二量体選択率（%）	二量体中のDIB選択率（%）	三量体選択率（%）
実施例2－1	実施例1－1	スルホン酸型	トリエチルアミン	5	混合C4	液相	35	2	85	75	92	22
実施例2－2	実施例1－2	スルホン酸型	トリエチルアミン	10	混合C4	液相	40	2	90	72	91	24
実施例2－3	実施例1－3	スルホン酸型	トリエチルアミン	20	混合C4	液相	60	2	88	74	93	23
実施例2－4	実施例1－4	スルホン酸型	ピリジン	5	混合C4	液相	35	2	92	73	90	22
実施例2－5	実施例1－5	スルホン酸型	ピリジン	10	混合C4	液相	40	2	91	72	91	25
実施例2－6	実施例1－6	スルホン酸型	ピリジン	20	混合C4	液相	55	2	85	75	92	20
実施例2－7	実施例1－7	スルホン酸型	アニリン	10	混合C4	液相	40	2	82	71	88	23
実施例2－8	実施例1－8	スルホン酸型	アンモニア	30	混合C4	液相	50	2	83	74	88	21
比較例2－1	比較例1－1	スルホン酸型	水酸化ナトリウム	10	混合C4	液相	40	2	77	66	86	26
比較例2－2	比較例1－1	スルホン酸型	水酸化ナトリウム	10	混合C4	液相	50	2	90	65	85	28
比較例2－3	比較例1－2	スルホン酸型	塩化カルシウム	30	混合C4	液相	70	2	30	61	80	30
比較例2－4	－	スルホン酸型	－	0	混合C4	液相	35	2	95	57	78	32

[0052] 表１より、本発明のオリゴマー化触媒（実施例１－１～１－８）を用いて

反応を行うと、イソブチレンの転化率が向上するとともに、三量体の生成が抑制され、オレフィン二量体が高収率で得られることがわかる。また、原料オレフィンの中でもジイソブチレンが選択的に二量化され、高い反応選択率でＤＩＢを製造できる（実施例２－１～２－８）。

これに対し、酸性陽イオン交換樹脂を含窒素化合物以外の塩基性化合物で処理した触媒を用いた比較例２－１～２－３、及び修飾処理を行わない酸性陽イオン交換樹脂を触媒として用いた比較例２－４では、いずれも二量体選択率及びＤＩＢ選択率が低下し、三量体の選択率が上昇した。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、オレフィン二量体を高収率で得ることができるオレフィンのオリゴマー化触媒、及び、該触媒を用いたオレフィン二量体の製造方法を提供できる。また、特にイソブチレンを含む原料オレフィンを用いた場合には、イソブチレンを選択的に二量化し、各種工業用原料として有用なＤＩＢを高い反応選択率で得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 酸性陽イオン交換樹脂の一部を含窒素化合物により修飾処理したことを特徴とするオレフィンのオリゴマー化触媒。

[請求項2] 前記含窒素化合物が塩基性含窒素化合物である、請求項１に記載のオリゴマー化触媒。

[請求項3] 前記酸性陽イオン交換樹脂がスルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂である、請求項１又は２に記載のオリゴマー化触媒。

[請求項4] 前記含窒素化合物による修飾率が１～５０％である、請求項１～３のいずれかに記載のオリゴマー化触媒。

[請求項5] 下記（１）又は（２）の工程を有する、請求項１～４のいずれかに記載のオリゴマー化触媒の製造方法。

（１）前記酸性陽イオン交換樹脂を分散媒に懸濁させて撹拌しながら、前記含窒素化合物を０．２時間以上かけて滴下する工程

（２）前記酸性陽イオン交換樹脂を攪拌しながら、前記含窒素化合物、及び前記含窒素化合物に対し０．１～１０モル％となる量の酸性化合物を添加した後、０．１～１０時間攪拌する工程

[請求項6] 請求項１～４のいずれかに記載のオリゴマー化触媒に原料オレフィンを接触させる工程を有する、オレフィン二量体の製造方法。

[請求項7] 前記原料オレフィンがイソブチレンを含む、請求項６に記載のオレフィン二量体の製造方法。

[請求項8] 前記原料オレフィンがイソブチレン単独、又はイソブチレンと炭素数４の他のオレフィンとを含む混合物である、請求項６又は７に記載のオレフィン二量体の製造方法。

[請求項9] 前記工程における温度が２０～１５０℃である、請求項６～８のいずれかに記載のオレフィン二量体の製造方法。

[請求項10] 前記工程が液相で行われ、かつ前記工程における圧力が２ＭＰａ以上である、請求項６～９のいずれかに記載のオレフィン二量体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/057227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J31/10(2006.01)i, *B01J37/02*(2006.01)i, *C07C2/28*(2006.01)i, *C07C11/02*(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)
B01J31/10, B01J37/02, C07C2/28, C07C11/02, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 57-26626 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 February 1982 (12.02.1982), claims 1, 3, 5 to 7; page 3, upper right column, line 19 to lower left column, line 11; table 1, experiment no.3, 4, 9 (Family: none)	1,3-6,9,10 2
X A	JP 2008-520664 A (Lyondell Chemical Technology, L.P.), 19 June 2008 (19.06.2008), claim 1; page 3, line 50 to page 4, line 2; paragraphs [0018], [0019] & US 2006/0111598 A1 & WO 2006/057692 A1 & EP 1814833 A1	1,3,6-10 2

☐ 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	Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)	16 June 2015 (16.06.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５７２２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J31/10(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07C2/28(2006.01)i, C07C11/02(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.　B01J31/10, B01J37/02, C07C2/28, C07C11/02, 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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 57-26626 A (三洋化成工業株式会社) 1982.02.12, 請求項1, 3, 5～7, 第3頁右上欄第19行～左下欄第11行, 表－1の実験No. 3, 4, 9 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9, 10 2
X A	JP 2008-520664 A (ライオンデル　ケミカル　テクノロジー、　エル. ピー.) 2008.06.19, 請求項1, 第3頁第50行～第4頁第2行, [0018], [0019] & US 2006/0111598 A1 & WO 2006/057692 A1 & EP 1814833 A1	1, 3, 6-10 2

☐　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	国際調査報告の発送日
０２．０６．２０１５	１６．０６．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３１２９
西山　義之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６