



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 5/31, 5/41, 13/48 C07C 15/24, B01J 23/36, 23/58 B01J 23/60, 23/62	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/02995 (43) 国際公開日 1993年2月18日(18.02.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01006 (22) 国際出願日 1992年8月6日(06. 08. 92) (30) 優先権データ 特願平 3/222440 1991年8月8日(08. 08. 91) JP 特願平 3/250341 1991年9月4日(04. 09. 91) JP 特願平 3/252793 1991年9月5日(05. 09. 91) JP 特願平 4/57950 1992年3月16日(16. 03. 92) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてののみ) 隅谷浩二(SUMITANI, Koji)[JP/JP] 〒184 東京都小金井市中町2-20-1-202 Tokyo, (JP) 島田憲造(SHIMADA, Keizo)[JP/JP] 〒740 山口県岩国市桂町2-3-58 Yamaguchi, (JP) 伊藤誠司(ITO, Seiji)[JP/JP] 〒740 山口県岩国市尾津町1-28-4-106 Yamaguchi, (JP) 佐藤公彦(SATO, Kimihiko)[JP/JP] 〒790 愛媛県松山市針田町131-4 Ehime, (JP) 鈴木利助(SUZUKI, Ritsuke)[JP/JP] 生天目昭夫(NAMATAME, Akio)[JP/JP] 〒791 愛媛県松山市南吉田町2750-1 Ehime, (JP)		(74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING DIALKYLNAPHTHALENE

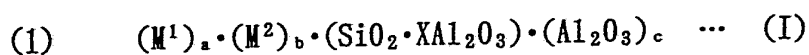
(54) 発明の名称 ジアルキルナフタレンの製造方法

(57) Abstract

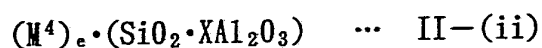
A process for producing dialkyl naphthalene in one step by bringing alkenylbenzene into contact with a solid catalyst having the following composition (I) or (II) in a gaseous or liquid phase in the presence of hydrogen: (I) $(M^1)_a \cdot (M^2)_b \cdot (SiO_2XAl_2O_3)_c \cdot (Al_2O_3)_d \dots$ (I) (2) a mixture of II-(i) with II-(ii), $(M^3)_d \cdot (Al_2O_3) \dots$ II-(i), $(M^4)_e \cdot (SiO_2XAl_2O_3) \dots$ II-(ii) wherein M^1 represents a metal selected among group VIII metals and ruthenium; M^2 represents a member selected among zinc, gallium and their oxides; M^3 represents a group VIII metal; M^4 represents an alkali metal; and a, b, c, d, e and X represent the proportions of each component.

(57) 要約

アルケニルベンゼン化合物を、水素の存在下気相または液相で固体触媒と接触させて一般でジアルキルナフタレンを製造する方法であって固体触媒として下記組成 (I) または (II) の触媒を使用する方法。



(2) 下記式II-(i) およびII-(ii) の混合物



上記式中 M^1 は第VIII族金属およびルテニウムから選ばれる金属

M^2 は亜鉛、ガリウムおよびそれらの酸化物から選ばれる

M^3 は第VIII族金属

M^4 はアルカリ金属

a、b、c、d、e及びXはそれぞれ割合を示す。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GA	ガボン	NL	オランダ
BE	ベルギー	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	NZ	ニュー・ジーランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SD	スーダン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CH	スイス	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソヴィエト連邦
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	TG	トーゴ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
DK	デンマーク	ML	マリ	US	米国
ES	スペイン	MN	モンゴル		

明 細 書

発明の名称

ジアルキルナフタレンの製造方法

発明の詳細な説明

5 産業上に利用分野

本発明はアルケニルベンゼン化合物を出発原料としてジアルキルナフタレンを製造する方法に関する。さらに詳しくは本発明はアルケニルベンゼン化合物を一段で環化－脱水素してジアルキルベンゼンを製造する方法に関する。

10 従来の技術

ジアルキルナフタレンの酸化によって得られるナフタレンジカルボン酸は、ポリエステルの製造のための二塩基酸成分として有用であり、特にナフタレン－2, 6－ジカルボン酸を二塩基酸成分とするポリエステルは優れた性質を有するものであることはよく知られている。

15 従来、ジアルキルナフタレンの製造法として、大別して2つの方法が知られている。すなわち、ナフタレン化合物から誘導する方法とベンゼン化合物から誘導する方法が提案されている。

ナフタレン化合物から誘導する方法として、ナフタレン類をメチル化する方法（特開昭60－45536号公報、特開昭60－172937号公報）、ナフタレン類をエチル化する方法〔特開昭51－6953号公報、特表平3－500179号公報（USP4873386号）〕、
20 ナフタレン類をプロピル化する方法（WO90/03961号公報、特開昭64－9942号公報、特開昭64－9943号公報）、ナフタレン類をアシル化する方法（特開昭62－53937号公報、特開昭60

—188343号公報、特開昭54-135756号公報）等が挙げられるが、これらの方法は素原料であるナフタレン化合物に含まれる不純物及び精製ナフタレン類の供給に問題があり、さらにコスト面から競争力に乏しい。

5 一方、アルキルベンゼン類から誘導する方法として下記の方法が提案されている。1つはアルキルベンゼンを HF/BF_3 触媒の存在下にアシル化して得られる原料を用い、水素化工程、脱水工程、環化脱水素工程を経て、ジアルキルナフタレンを製造する方法が（特開平2-96540号公報、特開平2-167237号公報）、提案されているが、この方法は工程が長い上に HF/BF_3 触媒を使用するのでそれ自体工業的に有利な方法とは言えない。更に、この脱水素環化触媒として、アルミナクロミア、酸化鉄触媒等の金属酸化物触媒、又はアルミナや活性炭にプラチナ、パラジウム等の貴金属を担持した触媒が提案されており、実施例として $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ が挙げられているが、目的物への選択率は極めて低い。

15 他方、トリルペンテン化合物を原料として一段で環化—脱水素を行ってジメチルナフタレンを得る方法が知られている。例えば米国特許第3,931,348号明細書には、環化脱水素触媒として、アルカリ金属とクロミアアルミナを組み合わせた触媒、酸化レニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物をアルミナに担持した触媒等の触媒の使用が記載されているが、いずれも収率が極めて低いものであり、工業的方法とは言えない。

20 また米国特許第3,244,758号明細書には、白金—アルミナまたは白金—シリカアルミナを触媒として使用し、環化—脱水素を同時に

行なう方法を示唆しているが、実際に反応させた具体的データは何等示されていない。さらに特公昭50-1036号公報にはパラジウム触媒を使用して気相で上記一段の反応を行う方法が記載されているが、この方法は、原料の分解が激しく目的とするジメチルナフタレンの収率は低い。さらに特公昭50-1037号公報には白金、パラジウム、ロジウムまたはレニウム等の金属を担持したシリカアルミナ触媒を使用して、液相で上記一段の反応を行う方法が記載されているが、この方法も原料の転化率が低く、また原料の分解も起るので工業的プロセスとしては不
5 適当である。

10 また、キシレン類とブタジエンからジメチルナフタレンを製造する方法が提案されている。（特公昭50-12430号公報、特公昭56-48494号公報）この方法は、キシレンをブタジエンでアルケニル化した化合物、即ち、トリルペンテン類を原料とし、環化工程、脱水素工程、異性化工程を経由して目的とするジメチルナフタレン化合物を製造
15 する方法である。

この方法での各反応は極めて選択性良く、高収率で進行することが特徴であるが、工程が長い上に、発熱反応である環化工程と、吸熱反応である脱水素工程が各々独立しているため、装置が複雑になるという欠点がある。これを一段反応で行なうために、従来なされた提案が工業的に
20 満足しうるものでないことは前述のとおりであり、特に発生する水素及びキャリアー水素ガスによって反応原料であるアルケニルベンゼン化合物が副反応である水素添加反応を受け、アルキルベンゼン化合物に転化してしまうため環化反応が進行しにくくなり、選択性、収率ともに悪い。

発明が解決しようとする課題

本発明の第1の目的は、アルケニルベンゼン化合物から、1段で環化－脱水素反応を行って、直接ジアルキルベンゼンを得る工業的プロセスを提供することにある。

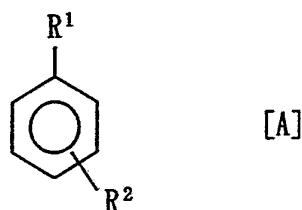
本発明の第2の目的は、上記1段反応を高転化率且つ高選択率で行なうジアルキルベンゼンの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記1段反応を工業的に実施するに適した固体触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者らの研究によれば、

下記式 [A]

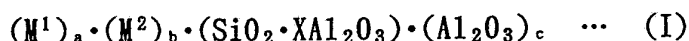


式中、R¹ はC₁～C₄ アルキル基で置換されたブテニル基または
－CH₂－CH₂－CH₂－CH＝CH－R³ (R³ は水素原子またはC₁～C₄
アルキル基である)を示し、R² はC₁～C₄ アルキル基を示す、
で表わされるアルケニルベンゼン化合物を、150～500℃の温度で、
水素の存在下、気相または液相で固体触媒と接触せしめてジアルキルナ
フタレンを製造する方法において、該固体触媒として、下記組成 (I)
または (II) は極めて優れた活性を有し、高い転化率且つ高い選択的で
ジアルキルナフタレンを与えることが見出された。

かくして本発明によれば、前記本発明の目的は下記組成 (I) または
(II) の固体触媒を使用することによって達成されることがわかった。

触媒組成 (I)

この組成 (I) は下記 (I) で表わされる。



式中、 M^1 は周期律表第VIII族金属およびルテニウムよりなる群から

選ばれた少なくとも1種の金属を示し、

M^2 は亜鉛およびガリウムよりなる群から選ばれた少なくとも

も1種の金属またはその酸化物を示し、

Xは $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比

を示し0.05～5の範囲であり、

aは $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ および $(Al_2O_3)_c$ の合計量に対する M^1

の重量%を示し、0.01～5の範囲であり、

bは $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ の重量に対する M^2 の金属としての重

量%を示し、0.1～50の範囲であり、

cは (Al_2O_3) の $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する重量比を示し、0

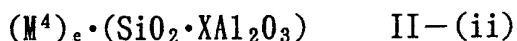
～5の範囲を示す。

触媒組成 (II)

この組成 (II) は、下記式II-(i) およびII-(ii) の混合物である。



および



式中、 M^3 は周期律表第VIII族金属の少なくとも1種の金属を示し、

dは (Al_2O_3) に対する M^3 の重量%を示し、0.05～5の

範囲であり、

M^4 はアルカリ金属の少なくとも1種を示し、

eは $(\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3)$ に対する M^4 の重量%を示し、0.05
～10の範囲であり、

Xは $(\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比
を示し、0.05～5の範囲を示す。

5 かくして本発明によれば、前記式[A]のアルケニルベンゼン化合物
を前記触媒組成(I)または触媒組成物(II)と気相或いは液相で接触
させることによって、環化反応並びに脱水素反応を一段反応で行うこと
が可能であり、原料の高い転化率と目的物の高い選択率を達成でき、高
収率でジアルキルナフタレンを得ることができる。

10 以下本発明方法について更に詳しく説明する。

本発明方法においては、前記式[A]のアルケニルベンゼン化合物が
出発原料として使用される。前記式[A]においてそのアルケニルベン
ゼン化合物は、ベンゼン環に2つの置換基 R^1 及び R^2 を有している。
 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基で置換されたブテニル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
15 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{R}^3$ (R^3 は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基である)で
ある。ここで前記ブテニル基は、式 $-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}^*\text{H}=\text{CH}_2$ において
3つの C^* のいずれか1つの C^* の炭素に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、好まし
くはメチル基が置換したものである。一方置換基 R^2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキ
ル基であり、その具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、
20 i s o-プロピル基、n-ブチル基またはi s o-ブチル基などが挙げ
られるが、メチル基であるのが好ましい。

2つの置換基 R^1 および R^2 の位置は、オルソ、メタ或いはパラのい
ずれであってもよいが、この R^1 および R^2 の位置と R^1 の置換基の種類は、
目的とするジアルキルナフタレンにおけるジアルキル基の位置に大きな

影響を与える。

前記式 [A] のアルケニルベンゼン化合物の具体例としては、例えば、
O-トリル-2-メチルブテン-3、O-トリル-3-メチルブテン-
3、m-トリル-2-メチルブテン-3、m-トリル-3-メチルブテ
ン-3、P-トリル-2-メチルブテン-3、P-トリル-3-メチル
ブテン-3、O-トリル-ペンテン-3、O-トリル-ペンテン-4、
m-トリルペンテン-3、m-トリルペンテン-4、P-トリルペンテ
ン-3、P-トリルペンテン-4、O-エチルフェニル-2-メチルブ
テン-3、O-エチルフェニル-3-メチルブテン-3、m-エチルフェ
ニル-2-メチルブテン-3、P-エチルフェニル-2-メチルブテン
-3、O-エチルフェニルペンテン-3、O-エチルフェニルペンテン
-4、m-エチルフェニルペンテン-3、m-エチルフェニルペンテン
-4、P-エチルフェニルペンテン-3、P-エチルフェニルペンテン
-4、O-プロピルフェニル-2-メチルブテン-3、O-プロピルフェ
ニル-3-メチルブテン-3、m-プロピルフェニル-2-メチルブテ
ン-3、m-プロピルフェニル-3-メチルブテン-3、P-プロピル
フェニル-2-メチルブテン-3、P-プロピルフェニル-3-メチル
ブテン-3、O-プロピルフェニルペンテン-3、O-プロピルフェ
ニルペンテン-4、m-プロピルフェニルペンテン-3、m-プロピルフェ
ニルペンテン-4、P-プロピルフェニルペンテン-3、P-プロピル
フェニルペンテン-4、O-トリル-2-エチルブテン-3、m-トリ
ル-エチルブテン-3、P-トリル-2-エチルブテン-3、O-トリ
ル-3-エチルブテン-3、m-トリル-3-エチルブテン-3、P-
トリル-3-エチルブテン-3、O-トリルヘキセン-3、O-トリル

ヘキセン-4、m-トリルヘキセン-3、m-トリルヘキセン-4、m-トリルヘキセン-5、p-トリルヘキセン-3、p-トリルヘキセン-4、p-トリルヘキセン-5等が挙げられる。

前記したように、アルケニルベンゼン化合物の置換基 R^1 および R^2 の種類と R^1 および R^2 の結合位置は、反応の結果得られるジアルキルナフタレンの種類に影響を与える。いくつかの好ましい具体例を示すと、原料としてm-トリル-2-メチルブテン-2又は3を使用した場合は2, 7-ジメチルナフタレン；m-トリル-3-メチルブテン-2又は-3およびp-トリル-2-メチルブテン-2、又は3の場合は2, 6-ジメチルナフタレン；o-トリル-ペンテン-2、3、又は4の場合は1, 5-ジメチルナフタレン；o-トリル-3-メチルブテン-2、又は3の場合は1, 6-ジメチルナフタレン；o-トリル-2-メチルブテン-2又は3の場合は1, 7-ジメチルナフタレンを主として製造することが出来る。

前記したアルケニルベンゼン化合物のうち、o-トリル-ペンテン-2、-3、または-4、はその入手容易性および目的とするジメチルナフタレンのタイプの点で好ましい。

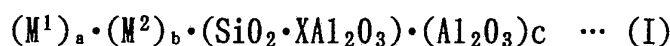
本発明方法においては、前記式[A]のアルケニルベンゼン化合物を、前記触媒組成(I)または触媒組成(II)の固体触媒と接触させて一段反応によりジアルキルナフタレンを製造する。従って本発明方法において使用するこれら触媒は、同一反応条件下において、アルケニルベンゼン化合物からジアルキルテトラリン化合物を形成する環化機能と、このテトラリン化合物からジアルキルナフタレンに転換する脱水素機能を有する多機能触媒である。しかも本発明方法において使用する前記触媒は、

本発明方法の水素雰囲気条件下においても、原料のアルケニル基の水素化などの副反応は実質的に起らず、その上意図する前記機能を長時間持続している。

次に本発明の触媒組成（I）および（II）、並びにそれらの調製について具体的に説明する。

(1) 触媒組成（I）およびその調製：

触媒組成（I）は前記のとおり下記式（I）で表わされる。



前記組成（I）は、簡単に言えば（ $SiO_2 \cdot XAl_2O_3$ ）で表わされるシリカアルミナ上に M^1 成分および M^2 成分が担持している固体触媒であると言
うことができ、さらに適宜、それに（ Al_2O_3 ） c で表わされるアルミ
ナが混合された形態をしている。

M^1 は、周期律表第VIII族金属およびレニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であり、具体的には、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）、Ru（ルテニウム）、Os（オスミウム）、Ir（イリジウム）またはRe（レニウム）が挙げられ単独でもこれらの混合物でもよい。

これらのうち、好ましいのはPt（白金）および／またはRe（レニウム）である。

M^2 は、亜鉛（Zn）およびガリウム（Ga）よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属またはその酸化物である。

前記組成（I）において（ $SiO_2 \cdot XAl_2O_3$ ）は、シリカアルミナ成分であり、Xは SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比を示し、0.05～5の範囲、好ましくは0.1～3の範囲である。

M¹成分の割合 (a) は、(SiO₂・XA1₂O₃) および (Al₂O₃) の合計量に対して 0.01～5 重量%の範囲、好ましくは 0.1～3 重量%の範囲である。

また M²成分の割合 (b) は、(SiO₂・XA1₂O₃) に対して、金属として 0.1～50 重量%の範囲、好ましくは 1～40 重量%の範囲である。

さらにアルミナ (Al₂O₃) の割合 (c) はシリカアルミナ成分 (SiO₂・XA1₂O₃) の 1 重量部当り、0～5 重量部の範囲、好ましくは 0.2～4 重量部の範囲である。このアルミナ (Al₂O₃) は、(M¹)_a・(M²)_b・(SiO₂・XA1₂O₃) に対して混合した形態であり、希釈剤または結合剤(成形助剤)、としての作用も有している。一方別の態様として、M¹成分の一部または全部をアルミナ (Al₂O₃) 上に担持させ、これと (M²)_b・(SiO₂・XA1₂O₃) とを混合した形態の固体触媒であってもよく、この固体触媒も前記した組成を有する限り本発明の触媒組成 (I) に包含される。

前記触媒組成 (I) は以下の方法で調製することができる。すなわち、亜鉛 (Zn) および／またはガリウム (Ga) の塩の水溶液とシリカアルミナ (SiO₂・XA1₂O₃) 粉末を混合し、蒸発乾固或いは浸漬口過により、前記塩をシリカアルミナ上に担持させ、次いで焼成して亜鉛および／またはガリウムの酸化物が担持された形態のシリカアルミナを得る。次にこの得られたシリカアルミナと M¹成分の金属の化合物の水溶液を混合し、例えば 450～500℃の温度で焼成することによって M¹成分の金属の酸化物として前記シリカアルミナ (M²成分が担持したもの) 上に担持される。かくして得られた粉末は、そのまま成形するか、またはアルミナ (Al₂O₃) と混合して粒状またはペレット状に成形することができる。成形された触媒は、さらに焼成することもでき、また使用前

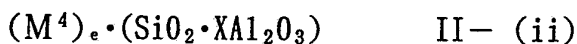
に水素雰囲気下で還元処理することによって、活性を発現するものとなる。

前記触媒組成 (I) の調製に使用される M^2 成分に誘導される亜鉛 (Zn) の塩としては、水可溶性で且つ焼成条件下で酸化亜鉛となるものが好ましく、例えば、硝酸亜鉛、塩化亜鉛または酢酸亜鉛などが挙げられる。またガリウム (Ga) の塩としては、同様に水可溶性で且つ焼成条件下で酸化ガリウムとなるものが好ましく、例えば硝酸ガリウム、塩化ガリウムまたは酢酸ガリウムなどが挙げられる。前記亜鉛の塩とガリウムの塩は単独でも或いは混合してもいずれでも使用することができる。

一方 M^1 成分に誘導される周期律表第VIII族金属およびレニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物としては、水可溶性で且つ焼成条件下で酸化物に転換されるものが好ましく、例えば、前記金属の塩化物、硝酸塩または酢酸塩が使用される。

(2) 触媒組成 (II) およびその調製：

触媒組成 (II) は、下記式II- (i) およびII- (ii) の混合物である。



上記式II- (i) は、アルミナ (Al_2O_3) 上に M^3 成分が担持されたものであり、 M^3 は周期律表第VIII族金属の少なくとも1種であり、具体的には、Pt (白金) またはPd (パラジウム)、Rh (ロジウム) が好ましく、Pt (白金) が特に好ましい。この M^3 の割合 (d) はアルミナ (Al_2O_3) に対して0.05～5重量%の範囲、好ましくは0.1～3重量%の範囲である。

また上記式II- (ii) はシリカアルミナ ($\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$) に対してアルカリ金属 (M^4) がイオン交換または担持された形態で包含されているものである。このアルカリ金属 (M^4) としては、Na (ナトリウム) またはK (カリウム) が好ましくNa (ナトリウム) が特に好ましい。この M^4 の割合 (e) は、シリカアルミナ ($\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$) に対して0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲である。一方このシリカアルミナにおけるXは、 SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比を示し0.05~3の範囲、好ましくは0.1~3の範囲である。

前記触媒組成 (II) は、前記したように前記式II- (i) およびII- (ii) の混合物であり、好ましくはII- (i) の粉末とII- (ii) の粉末の均質混合物である。この両者の混合割合は、重量で1:10~10:1の範囲、好ましくは1:5~5:1の範囲である。

前記II- (i) は、 M^3 成分の金属の化合物の水溶液をアルミナ (Al_2O_3) 粉末に浸漬し、蒸発乾固あるいは浸漬濾過により、 M^3 の化合物をアルミナ (Al_2O_3) 上に担持させ、その焼成することにより調製することができる。なおこの焼成は、400~500℃の温度で行うことができ、II- (ii) の成分と混合して後行うこともできる。使用される M^3 の化合物としては、第VIII族金属の水可溶性で且つ焼成により酸化物を形成する化合物が適当であり、例えば塩化物、硝酸塩が好ましい。

一方前記II- (ii) は、 M^4 成分の金属の化合物の水溶液をシリカアルミナ ($\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$) 粉末に浸漬し、蒸発乾固あるいは浸漬濾過により M^4 成分の化合物をシリカアルミナ上にイオン交換または担持させ、その後焼成することによって調製することができる。その焼成は400~500℃の温度で行うことができ、また前記II- (i) の成分と混合

して後に行うこともできる。II- (ii) の調製に使用されるM⁴成分の化合物としては、水可溶性で且つ焼成条件下で酸化物を形成するものが好ましく、例えば、塩化物、水酸化物または硝酸塩が好ましい。

前記のようにして得られたII- (i) およびII- (ii) はそれぞれの粉末を前記割合で混合することによって、触媒組成 (II) を調製することができ、この触媒組成 (II) は、それ自体公知の方法に従って、粉末混合物を、粒状またはペレット状に成形して反応に供することができ、またその方が好ましい。

以上説明した本発明の触媒組成 (I) および (II) は、いずれも、アルケニルベンゼン化合物の環化・脱水用触媒として新規であり、以下に説明するような、反応方法および反応条件で触媒として使用することにより高収率でジアルキルナフタレンを得ることができる。また特定のジアルキルナフタレンを高選択率で得ることができる。

III. 反応方法およびその条件；

本発明方法の反応は、前記式 [A] のアルケニルベンゼン化合物を、出発原料として、水素雰囲気下、前記触媒組成 (I) または (II) と接触することにより行なわれる。その際、原料を触媒と蒸気状で接触せしめる気相反応でも、液体状で接触せしめる液相反応でも行なうことができる。気相反応、液相反応いずれの場合でも触媒は固定床方式、移動床方式、流動床方式、懸濁方式等いずれの方式でもかまわない。更に反応は、連続方式、バッチ方式等の方式が採用される。

反応温度は、150℃～500℃好ましくは200℃～450℃で行なわれ、反応圧力は、常圧もしくは加圧のどちらでも行なわれる。液相反応の場合、原料のアルケニルベンゼン化合物を液体状に保持するよう

な条件になるように加圧下に行なわれても良い。

反応に際して原料を他の安定な希釈剤で希釈することも出来、例えば有機希釈剤としてはベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン化合物；ナフタレン、アルキルナフタレン、テトラリン、アルキルテトラリンデカリン、アルキルデカリン等のナフタレン誘導体化合物；更に無機希
5 釈剤としては、水素等のガスが例示される。収率向上、触媒劣化の防止のため、水素を存在させる。反応原料を希釈剤で希釈する場合には、希釈剤／反応原料のモル比は0.5～30好ましくは1～15である。反応原料と触媒との接触時間であるWHSVは、0.1～20好ましくは
10 0.2～10である。

発明の効果

本発明によれば特定のアルケニルベンゼン化合物を特定の触媒を用いて反応させることによりジアルキルナフタレンを製造するので、高選択率及び高収率で特定のジアルキルナフタレンを得ることが出来る。更に、
15 従来、2工程で行なわれる反応を1工程で行なうことが出来ることから、経済的に優れた方法である。

殊に、本発明方法において目的とする特定のジアルキルナフタレンを極めて高い選択率で得ることが出来るので優れている。以下この利点について更に詳しく説明する。

20 アルケニルベンゼン化合物の環化反応生成物であり、本発明方法の中間生成物であるジアルキルテトラリンは酸触媒上で自由に異性化し種々の異性体を与える。所がそれが脱水素されジアルキルナフタレンに転化すると下記表に示した如く4つの族に分類され各族内に含まれる異性体間の異性化反応は容易に起こるものの、各族間の異性化反応は一般に起

こりにくい。

No.	族	異 性 体
1	2,3族	1,4-、1,3-、2,3-ジアルキルナフタレン
2	2,6族	1,5-、1,6-、2,6- "
3	2,7族	1,8-、1,7-、2,7- "
4	その他	1,2-ジアルキルナフタレン、その他

従ってキシレン類をブタジエンでアルケニル化したアルケニルベンゼン化合物を原料として環化工程、脱水素工程、異性化工程を經由して目的とするジメチルナフタレン化合物を製造する方法においては脱水素工程を経た反応物が特定の、あるいは特定族のジメチルナフタレンであることが、次の異性化工程で容易に起こりうる各族内に含まれる異性体間の異性化反応のみを進行させれば良いという点で重要となる。この方法の発熱反応である環化工程と吸熱反応である脱水素工程とを一段反応で実施する場合にも同様に環化反応により生成したジアルキルテトラリンの異性化反応を抑制しつつ脱水素反応を効率的に進行させることが目的とするジアルキルナフタレン化合物を得るために重要となる。

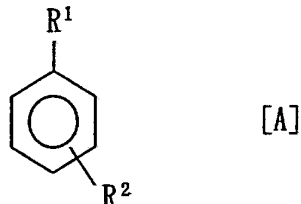
本発明方法における触媒組成 (I) および (II)、特に組成 (II) は反応中間体であるジアルキルテトラリンの異性化反応を実質的に抑制し、結果として特定族のジアルキルナフタレンを高転化率且つ高選択率で得ることができる。例えばポリエステルのために有用な 2,6-ナフタレンジカルボン酸の原料として、2,6族のジアルキルナフタレンが望ましい。そのためには、例えば、m-トリル-3-メチルブテン-2 また

は-3およびp-トリル-2-メチルブテン-2または-3から2, 6-ジメチルナフタレンが主として得られ、O-トリル-ペンテン-2、-3または-4からは1, 5-ジメチルナフタレンが主として得られ、さらに、O-トリル-3-メチルブテン-2または-3からは1, 6-ジメチルナフタレンが主として得られる。

ジアルキルトトラリンの製造

本発明者らの別の研究によれば、前記式[A]のアルケニルベンゼン化合物から高転化率且つ高選択率でジアルキルトトラリンを製造する下記の方法が見出された。かくして得られたジアルキルトトラリンはこれを脱水素触媒と接触させることにより容易にジアルキルナフタレンに転換することができる。

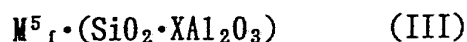
すなわち、本発明によれば、下記式[A]



式中、 R^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたブテニル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-R^3$ (R^3 は水素原子または $C_1 \sim C_4$

アルキル基を示す) を示し、 R^2 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す、

で表わされるアルケニルベンゼン化合物を、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で、実質的に水素の非存在下に、気相もしくは液相で固体触媒と接触せしめてジアルキルトトラリン化合物を製造する方法において、該固体触媒として、下記組成 (III)



式中、 M^5 はアルカリ金属、亜鉛およびガリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属またはその酸化物を示し、 f は

$(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する M^5 の金属としての重量%を示し0.01
～50の範囲であり、 X は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ における SiO_2 に対する
 Al_2O_3 のモル比を示し、0.05～5範囲である、

で表わされる触媒を使用することを特徴とする方法が提供される。

前記方法において、出発原料として使用される式[A]のアルケニルベンゼン化合物は、前記ジアルキルナフタレンの製造において説明したものと同じものを使用することができ、また好ましい原料も、また同様に好ましいものとして説明したものを使用することができる。

前記方法において使用される組成(III)で表わされる固体触媒について説明すると、シリカアルミナ($SiO_2 \cdot XAl_2O_3$)に M^5 成分が担持された触媒ということができる。この組成(III)において、 M^5 はアルカリ金属、亜鉛およびガリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属またはその酸化物であり、アルカリ金属としては、ナトリウムまたはカリウムが好ましい。 f は、シリカアルミナ($SiO_2 \cdot XAl_2O_3$)に対する M^5 の金属として0.01～50重量%の範囲、好ましくは0.1～40重量%の範囲である。この f の最も好ましい範囲は、 M^5 がアルカリ金属の場合0.1～30重量%の範囲であり、 M^5 が亜鉛、ガリウムまたはそれらの酸化物である場合1～40重量%の範囲である。シリカアルミナ($SiO_2 \cdot XAl_2O_3$)における X は、 SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比であり、0.05～5の範囲、好ましくは0.1～3の範囲である。

この組成(III)は、 M^5 成分の金属の塩の水溶液とシリカアルミナ($SiO_2 \cdot XAl_2O_3$)粉末を混合し、蒸発乾固或いは浸漬濾過して、 M^5 成分

の金属の塩をシリカアルミナ上に担持し、次いで焼成することにより調製することができる。その焼成は450～500℃の温度が適当である。前記調製の際使用されるアルカリ金属の塩としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることもできる。また亜鉛またはガリウムの塩としては、例えば硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸ガリウム、塩化ガリウムまたは酢酸ガリウムなどを挙げることもできる。

前記した調製方法で得られた粉末は、適当な方法で成形して粒状またはペレット状とすることができる。その際成型法としては、どのような方法も採用できるが成形助剤を用いることができる。すなわち、上記粉末と成形助剤を混合、成形、焼成した成形体を反応に用いることができる。成形助剤としては粘度、シリカアルミナ、ベーマイト、アルミナ等が用いられるがアルミナが好ましい。成形助剤は上記触媒に対し0.5～1.9の重量比で用いることが好ましい。

前記調製方法で得られた触媒組成(III)は、アルケニルベンゼン化合物の環化によるジアルキルベンゼンの製造のための触媒として新規な触媒組成物である。

かくして得られた触媒組成(III)を用いたアルケニルベンゼン化合物の接触反応は、原料を蒸気状にして触媒と接触せしめる気相反応でも、液体状で接触せしめる液相反応でも行なうことができる。気相反応、液相反応いずれの場合でも触媒は固定床方式、移動床方式、流動床方式、懸濁方式等いずれの方法でもかまわない。更に反応は、連続方式、バッチ方式等の方式が採用される。

反応温度は200～500℃、好ましくは200～450℃で行なわれ、反応圧力は、常圧もしくは加圧のどちらでも行なわれる。液相反応

の場合、原料を液体状に保持するような条件になるように加圧下に行なわれても良い。

反応に際して原料を他の安定な希釈剤で希釈することもでき、例えば有機希釈剤としてはベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン化合物、更に無機希釈剤としては、窒素等のガスが例示される。反応原料を希釈剤で希釈する場合には、希釈剤／反応原料のモル比は0.5～30好ましくは1～15である。反応原料と触媒との接触時間であるWHSVは0.1～20、好ましくは0.2～10の範囲である。

本発明の反応は、水素の存在下で行うと目的生成物が得られず、実質的に水素の不存在下で反応を行う必要がある。

従来、シリカアルミナなどの触媒を使用して副反応を防止するため比較的低温（例えば150～180℃の温度）で行っていたアルケニルベンゼン化合物の環化反応を、本発明によれば比較的高温でしかも高選択率、高収率で行うことが可能となった。

かくして得られたジアルキルテトラリンはそれ自体公知の方法で、例えば300～500℃の温度において、脱水素触媒たとえば白金－アルミナと接触させて、脱水素を行いジアルキルナフタレンに転換することができる。

たとえば、1,5-ジメチルテトラリン及び／又は1,6-ジメチルテトラリンを気相で白金アルミナ触媒を用いて反応せしめ、1,5-ジメチルナフタレン及び／又は1,6-ジメチルナフタレンを得る場合においては、触媒焼成温度を300～400℃、触媒還元温度を400～500℃、反応温度を350～450℃とするか又は触媒焼成温度を400～500℃、触媒還元温度を300～400℃、反応温度を350

～450℃とすることにより1, 5-ジメチルナフタレン及び／又は1, 6-ジメチルナフタレンを効率よく製造することができる。

本発明により、アルケニルベンゼン化合物の環化反応をジアルキルテトラリンの脱水素反応とほぼ同じ温度範囲で行うことが可能になり、環化反応及び脱水素反応を反応温度の変化を伴うことなく、高いエネルギー効率で行うことが可能となった。

この環化、脱水素の一連の反応はほぼ同じ温度領域で反応が進行するため、同一の反応器内でもそれぞれの反応器内でも行うことができ、連続的、逐次的あるいはこれらの組合せによっても行い得る。

10 実施例

以下、実施例をあげ、本発明を詳細に説明する。

実施例1 組成(I)の触媒調製

シリカ・アルミナ触媒(日揮製N631HN Al_2O_3 28wt%含有)のパウダー10gを硝酸亜鉛6水塩、6.8gを含有する純水50mlに攪拌下に投入し、50℃で4時間攪拌した。次いでロータリーエバポレーターにて乾固した後、電気乾燥機内で空気雰囲気中120℃で一夜乾燥した。得られたパウダーを500℃マッフル炉内、空気雰囲気中で8時間焼成し、15%亜鉛担持シリカ・アルミナパウダーを調製した。

上記15%亜鉛担持シリカ・アルミナパウダー5.75gを純水50mlに懸濁させ、そこに白金にして5.75mgを含有する塩化白金酸水溶液1mlを投入し、50℃で4時間攪拌した。次いでロータリーエバポレーターにて乾固した後、電気乾燥機内で空気雰囲気中120℃で一夜乾燥した。得られたパウダーを500℃マッフル炉において、空気

雰囲気中で8時間焼成した後等重量の γ -アルミナ（和光純薬工業（株）クロマト用）とをよく混ぜたものをペレット化し、10～20メッシュに粒度を調節して触媒A-1を得た。

触媒A-1はシリカ・アルミナとアルミナの総重量を基準に0.05%の白金、シリカ・アルミナの重量を基準に15%の亜鉛を含有する。

上記触媒A-1と同様にして表1に示される白金及び亜鉛を含有する触媒A-2～A-4、白金以外の第VIII族金属又はレニウム、及び亜鉛を含有する触媒B-1～B-6、白金及びガリウムを含有する触媒C-1～C-6、レニウム及びガリウムを含有する触媒D-1を調製した。

又、比較触媒として金属を含有しない触媒E、及び白金のみを含有する触媒Fを上記と同様にして調製した。

実施例2 組成（I）の触媒性能評価

上記で得られた触媒5gを予め、電気炉中450℃空気雰囲気下4時間予備焼成した後、ガラス製反応管に充填した。水素気流中500℃で2時間水素還元を実施した後、反応温度に調節し、 α -トリルペンテン-3及び α -トリルペンテン-4の混合物の10%トルエン溶液をWHSV=1の条件でフィードした。通油開始後12時間目及び24時間目のサンプルを捕集し、ガスクロマトグラフにて分析した結果を表1にまとめた。

（表1においてモル比とはキャリアガスと原料のモル比をいう）。

尚表中の用語は下記定義によるものである。

22

$$\text{転化率} = \frac{\text{O-トリルペンテン-3、4の転化量 (モル)}}{\text{O-トリルペンテン-3、4の供給量 (モル)}} \times 100$$

$$\text{ロス率} = \frac{\text{O-トリルペンテンの生成量 (モル)}}{\text{O-トリルペンテン-3、4の転化量 (モル)}} \times 100$$

$$5 \quad \text{選択率-1} = \frac{\text{ジメチルテトラリンの生成量 (モル)}}{\text{O-トリルペンテン-3、4の転化量 (モル)}} \times 100$$

$$\text{選択率-2} = \frac{\text{ジメチルナフタレンの生成量 (モル)}}{\text{O-トリルペンテン-3、4の転化量 (モル)}} \times 100$$

10

15

20

表-1

触媒名	触媒組成		反 応 条 件				
	M ¹ 、 w t %	M ² 、 w t %	温度 (℃)	W H S V (hr ⁻¹)	キャリアー モル比	通油時間 (hrs)	
5	A-1	Pt, 0.05	Zn, 15	450	1	H ₂ , 4	12
	A-2	Pt, 0.15	"	"	"	"	"
	A-3	Pt, 0.25	"	"	"	"	"
	A-4	Pt, 0.5	"	"	"	"	"
	A-4	"	"	"	"	"	24
10	B-1	Pd, 0.15	Zn, 15	450	1	H ₂ , 4	24
	B-2	Rh, 0.15	"	"	"	"	"
	B-3	Ru, 0.15	"	"	"	"	"
	B-4	Os, 0.15	"	"	"	"	"
	B-5	Ir, 0.15	"	"	"	"	"
	B-6	Re, 0.15	"	"	"	"	"
15	C-1	Pt, 0.15	Ga, 1	450	1	H ₂ , 4	12
	C-2	"	Ga, 3	"	"	"	"
	C-3	"	Ga, 5	"	"	"	"
	C-4	"	Ga, 10	"	"	"	"
	C-5	"	Ga, 15	"	"	"	"
	C-5	"	"	"	"	"	24
	C-6	Pt, 0.05	"	"	"	"	12
20	D-1	Re, 0.15	Ga, 15	450	1	H ₂ , 4	12
	比較E	-	-	450	1	H ₂ , 4	12
	比較F	Pt, 0.15	-	"	"	"	"

表-1 (続き)

触媒名	反 応 結 果							
	転化率 (%)	ロス率 (%)	選択率 -1(%)	選択率 -2(%)	ジアルキルナフタレン分布(%)			
					2,3族	2,6族	2,7族	その他
5 A-1	100.0	1.0	4.6	91.7	1.7	80.1	18.2	0
A-2	100.0	0.5	5.8	90.0	0.8	81.1	18.1	0.1
A-3	100.0	0.6	3.7	94.1	1.6	80.5	17.8	0.1
A-4	100.0	0.4	4.3	93.0	0.6	81.3	18.0	0.1
A-4	100.0	1.0	3.8	90.5	0.5	81.0	18.5	0
10 B-1	100.0	1.2	4.0	90.1	0.7	81.2	18.0	0.1
B-2	100.0	0.2	7.4	89.4	0.0	82.0	17.9	0.1
B-3	100.0	1.0	5.5	89.7	0.0	80.9	19.0	0.1
B-4	100.0	1.2	4.4	89.9	2.0	80.0	18.0	0.0
B-5	100.0	6.4	3.8	84.9	0.7	80.1	19.2	0.0
B-6	100.0	0.9	5.0	89.8	0.2	80.3	19.5	0.0
15 C-1	100.0	0	7.1	91.2	0.0	79.5	20.3	0.2
C-2	100.0	0	6.0	90.0	0.1	80.3	19.5	0.1
C-3	100.0	0	3.5	91.9	1.0	80.2	18.6	0.2
C-4	100.0	0	3.3	92.0	0.9	82.0	17.0	0.1
C-5	100.0	0.3	3.7	92.0	0.6	82.0	17.3	0.1
C-5	100.0	0.4	4.0	90.8	0.4	83.0	16.5	0.1
C-6	100.0	0	3.8	91.5	1.1	82.0	16.8	0.1
20 D-1	100.0	0	4.1	91.7	0.8	80.9	18.2	0.1
比較E	100.0	19.2	2.9	40.4	1.7	69.5	28.7	0.1
比較F	95.4	43.0	7.3	6.4	1.0	70.0	29.0	0.0

実施例3 (アルケニルベンゼン化合物として、O-トリル-2-メチルブテン-3を使用した例)

前記実施例1における触媒A-2 5gを上記実施例2と同様に反応管に充填、水素還元を実施した後O-トリル-2-メチルブテン-3の10%トルエン溶液を反応温度450℃、水素キャリアー/原料モル比4の条件下WHSV=1にてフィードした。12時間目のサンプルを捕集し、ガスクロマトグラフにて分析した結果、以下の性能を確認した。

転化率：100.0%、ロス率：0.6%、

選択率-1：7.0%、 選択率-2：89.5%、

ジアルキルナフタレン分布：

2,3族1.0%、2,6族18.3%、2,7族80.6%、

その他0.1%

実施例4 組成(II)の触媒調製

組成物II-(i)の調製

γ-アルミナ粉末(触媒化成(株)ACP-1)50gを200mlの水中に懸濁させ、そこに白金にして1ml当たり7.53mgを含有する塩化白金酸水溶液26.56mlを投入し、50~60℃で5時間攪拌した。ついでロータリーエバポレーターにて乾固した後、電気乾燥機内で空気雰囲気中120℃で一夜更に200℃で3時間乾燥した。

組成物II-(ii)の調製

シリカ・アルミナ粉末(日揮(株)製N631HN Al₂O₃ 28wt%含有)10グラムを水酸化ナトリウム1.04gを含有する水30mlに攪拌下に投入し、50℃で24時間攪拌した。次いでに内容物を濾過、水にて洗浄した後、電気乾燥機内で空気雰囲気中120℃で一

夜乾燥し、次いで500℃にて5時間焼成した。

組成 (II) の触媒調製

かくして得られた白金担持アルミナとナトリウム担持シリカ・アルミ
ナの粉末を重量比2/1の割合で混合したものを10～20メッシュに
粒度を調節した後、450℃で8時間焼成し、白金0.4%、ナトリウ
ムを2.34%含有する触媒G-1を調製した。

上記触媒と同様にして表2に示される第VIII金属、アルカリ金属種類
及び量の異なる触媒G-2～G-8を調製した。

実施例5 組成 (II) の触媒性能評価

実施例2と全く同様にして反応を行ない、結果を表-2にまとめた。
尚表2中の各用語の定義は表-1の場合と全く同一である。

表1及び表2から判るように本発明によればo-トリルペンテン-3
及び-4混合物を出発原料に一段反応により高収率で目的とするジアル
キルナフタレンが得られる。

表-2

触媒名	触媒組成			反 応 条 件			
	組成物 II-(i) M ³ , wt%	組成物 II-(ii) M ⁴ , wt%	II-(i)/ II-(ii) 重量比	温度 (°C)	WHSV (hr ⁻¹)	キャリアー モル比	通油時間 (hrs)
G-1	Pt, 0.4	Na, 2.34	2	425	1	H ₂ , 4	12
G-2	Pt, 0.4	Na, 1.22	2	400	1	H ₂ , 4	12
G-3	Pt, 0.4	Na, 0.86	2	375	1	H ₂ , 4	12
G-4	Pt, 0.4	K, 0.17	2	400	1	H ₂ , 4	12
G-5	Pt, 0.4	Rb, 0.10	2	400	1	H ₂ , 4	12
G-6	Pt, 0.4	Cs, 1.84	2	400	1	H ₂ , 4	12
G-7	Pt, 0.2	Na, 0.49	2	400	1	H ₂ , 4	12
G-8	Rh, 0.4	Na, 0.86	2	350	1	H ₂ , 4	12

触媒名	反 応 結 果							
	転化率 (%)	ロス率 (%)	選択率 -1(%)	選択率 -2(%)	ジアルキルナフタレン分布(%)			
					2,3族	2,6族	2,7族	その他
G-1	100.0	0.0	1.3	98.6	0.0	99.6	0.4	0.0
G-2	100.0	0.0	1.3	98.6	0.0	99.6	0.4	0.0
G-3	100.0	0.0	1.9	97.9	0.0	99.8	0.2	0.0
G-4	97.5	0.3	3.7	90.0	0.5	92.2	7.3	0.0
G-5	97.2	0.4	3.7	91.3	0.3	92.1	7.5	0.1
G-6	96.9	0.4	3.7	90.7	0.4	92.4	7.1	0.1
G-7	98.7	0.1	1.7	96.2	0.2	93.4	6.4	0.0
G-8	100.0	0.0	1.3	98.6	0.0	99.8	0.2	0.0

実施例6 ジアルキルテトラリン合成触媒の調製

シリカアルミナ触媒（日揮製N 6 3 1 H N、アルミナ2 8重量%含有）
の粉末1 0 gを7 0 mm o lのN a O Hを含む水溶液1 0 0 m lに加え、
室温で4時間攪拌した。次いで、粉末を濾別し、5 0 0 m lの純水で充
分洗浄した後、電気乾燥機内で空気雰囲気中1 2 0℃で一夜乾燥した。

次いで、5 0 0℃マッフル炉内、空気雰囲気中で8時間焼成した。この
ものを分析した結果、シリカアルミナに対してN aが1. 9 1重量%含
有されていた。このN a含有シリカアルミナ粉末を等重量のγ-アルミ
ナ（和光純薬工業（株）クロマト用）とよく混合したものをペレット化
し、1 0～2 0メッシュに粒度を調節して触媒H-1を得た。

使用するN a O H量を変更して、又N a O Hの代わりにK₂C O₃を用
いて上記と同様にして触媒H-2、H-3、I-1を調製した。

上で用いたのと同じシリカアルミナ粉末1 0 gを硝酸亜鉛6水塩6.
8 gを含有する水溶液5 0 m lに加え、5 0℃で4時間攪拌した。

次いでロータリーエバポレーターにて乾固した後、電気乾燥機内で空
気雰囲気中1 2 0℃で一夜乾燥した後、5 0 0℃マッフル炉内空気雰
気中で8時間焼成し、1 5重量%亜鉛担持シリカアルミナ粉末を調製し
た。これを用いて上記と同様にして成形し、触媒J-1を得た。

用いる硝酸亜鉛の量を変えて触媒J-2、J-3を、0. 6 3% N a
含有シリカアルミナ粉末を用いて触媒K-1を、更に硝酸亜鉛の代りに
塩化ガリウムを用いて触媒L-1～L-3を得た。

実施例7 ジアルキルテトラリン合成触媒性能の評価

上記で得られた触媒5 gを予め電気マッフル炉4 5 0℃空気雰囲気下、
4時間予備焼成した後、ガラス製反応管に充填した。触媒層を反応温度

に設定し、*o*-トリルペンテン-3及び*o*-トリルペンテン-4の混合物の10%トルエン溶液をWHSV 1でフィードした。通油開始後12時間目のサンプルを捕集し、ガスクロマトグラフで分析し結果を下記表3に纏めた。

5 尚比較触媒としては実施例1で調製した触媒Eを用いた。

なお表中の用語は下記定義によるものである。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{o-トリルペンテン-3、4の転化量 (モル)}}{\text{o-トリルペンテン-3、4の供給量 (モル)}} \times 100$$

$$10 \quad \text{選択率 (\%)} = \frac{\text{ジメチルテトラリンの生成量 (モル)}}{\text{o-トリルペンテンの転化量 (モル)}} \times 100$$

15

20

表-3

触媒名	触媒組成 M ⁵ 、w t %	反応温度 (°C)	転化率 (%)	選択率 (%)
比較 E	-	200	100.0	86.3
"	-	250	100.0	80.1
H-2	Na, 0.63	200	100.0	95.7
H-1	" 1.91	200	98.5	96.3
"	" "	250	100.0	94.1
H-3	" 3.81	250	93.9	97.5
"	" "	350	100.0	91.4
"	" "	450	100.0	89.8
I-1	K, 3.23	200	100.0	91.5
J-2	Zn, 5	200	100.0	93.5
J-1	" 15	200	100.0	92.3
"	" 15	250	100.0	89.6
J-3	" 30	300	100.0	86.9
K-1	Zn, 15: Na, 0.63	300	100.0	95.6
L-1	Ga, 5	200	100.0	91.5
L-2	" 15	200	100.0	89.3
"	" "	250	100.0	87.1
L-3	" 30	300	100.0	85.6

実施例8 ジアルキルテトラリンの脱水素反応

実施例3で調製した組成物II-(i) (0.4%白金担持アルミナ)を成型後粉碎して10~20メッシュに粒度を調節した。この組成物5.0gを予め電気マッフル炉450℃空気雰囲気下4時間予備焼成した後、ガラス製反応管に充填した。水素気流下400℃で2時間水素還元を実施した後400℃にて1,5-ジメチルテトラリンの10%トルエン溶液をWHSV 1hr⁻¹にて供給した。水素ガス/供給原料モル比は4であった。通油開始後20時間目のプロダクトを捕集し分析した結果、転化率は98.5%、選択率は91.5%、収率は90.1%であった。

10 尚上記各用語は下記定義によるものである。

転化率(%) =

$$\left\{ 1 - \frac{\text{脱水素生成物中に残存する} \\ \text{1,5-ジメチルテトラリン (mol)}}{\text{反応管中にフィードした} \\ \text{1,5-ジメチルテトラリン (mol)}} \right\} \times 100$$

15

選択率(%) =

$$\frac{\text{生成した1,5-ジメチルナフタレン (mol)}}{\text{(反応管中にフィードした1,5-ジメチルテトラリン -} \\ \text{脱水素生成物中に残存する1,5-ジメチルテトラリン)(mol)}} \times 100$$

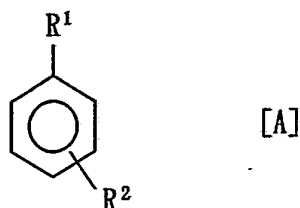
収率(%) =

$$\frac{\text{生成した1,5-ジメチルナフタレン (mol)}}{\text{反応管中にフィードした1,5-ジメチルテトラリン(mol)}} \times 100$$

20

請 求 の 範 囲

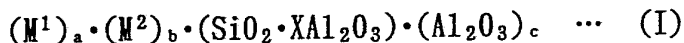
1. 下記式 [A]



式中、 R^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたブテニル基または
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-R^3$ (R^3 は水素原子または $C_1 \sim C_4$
 アルキル基である) を示し、 R^2 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す、
 で表わされるアルケニルベンゼン化合物を、 $150 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で、
 水素の存在下、気相または液相で固体触媒と接触せしめてジアルキルナ
 フタレンを製造する方法において、

該固体触媒として、下記組成 (I) または (II)

(1) 組成 (I)



式中、 M^1 は周期律表第VIII族金属およびルテニウムよりなる群か
 ら選ばれた少なくとも1種の金属を示し、

M^2 は亜鉛およびガリウムよりなる群から選ばれた少なくと
 も1種の金属またはその酸化物を示し、

X は $(\text{SiO}_2 \cdot X\text{Al}_2\text{O}_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比
 を示し $0.05 \sim 5$ の範囲であり、

a は $(\text{SiO}_2 \cdot X\text{Al}_2\text{O}_3)$ および $(\text{Al}_2\text{O}_3)_c$ の合計量に対する M^1
 の重量%を示し、 $0.01 \sim 5$ の範囲であり、

b は $(\text{SiO}_2 \cdot X\text{Al}_2\text{O}_3)$ の重量に対する M^2 の金属としての重

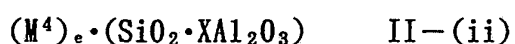
量%を示し、0.1～50の範囲であり、

cは (Al_2O_3) の $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する重量比を示し、0～5の範囲を示す

(2) 下記式II-(i) およびII-(ii)の混合物(II)



および



式中、 M^3 は周期律表第VIII金属の少なくとも1種の金属を示し、

dは (Al_2O_3) に対する M^3 の重量%を示し、0.05～5の範囲であり、

M^4 はアルカリ金属の少なくとも1種を示し、

eは $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する M^4 の重量%を示し、0.05～10の範囲であり、

Xは $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比を示し、0.05～5の範囲を示す

で表わされる触媒を使用することを特徴とする方法。

2. M^1 が白金である第1項記載の方法。

3. M^3 が白金である第1項記載の方法。

4. M^4 がナトリウムまたはカリウムである第1項記載の方法。

5. Xが0.1～3の範囲である第1項記載の方法。

6. aが0.1～3の範囲である第1項記載の方法。

7. bが1～40の範囲である第1項記載の方法。

8. cが0.2～4の範囲である第1項記載の方法。

9. dが0.1～3の範囲である第1項記載の方法。

10. eが0.1～5の範囲である第1項記載の方法。

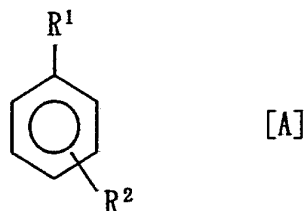
11. 前記混合物 (II) おいて式II-(i) およびII-(ii) の混合割合が重量で1:10～10:1の範囲である第1項記載の方法。

12. 前記式 [A] の化合物は、 R^1 がメチル置換ブテニル基または
 5 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ であり且つ R^2 がメチル基である第1項記載の方法。

13. 前記式 [A] の化合物は、O-トリル-ペンテン類である第1項記載の方法。

14. 下記式 [A]

10

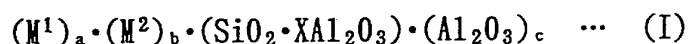


15

式中、 R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基で置換されたブテニル基または
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^3$ (R^3 は水素原子または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$
 アルキル基である)を示し、 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基を示す、
 で表わされるアルケニルベンゼン化合物を、 $150\sim500^\circ\text{C}$ の温度で、
 水素の存在下、気相または液相で固体触媒と接触せしめてジアルキルナ
 フタレンを製造する方法において、

20

該固体触媒として、下記組成 (I)



式中、 M^1 は周期律表第VIII族金属およびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を示し、
 M^2 は亜鉛およびガリウムよりなる群から選ばれた少なくとも

も1種の金属またはその酸化物を示し、

Xは $(\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比を示し0.05～5の範囲であり、

aは $(\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3)$ および $(\text{Al}_2\text{O}_3)_c$ の合計量に対する M^1 の重量%を示し、0.01～5の範囲であり、

bは $(\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3)$ の重量に対する M^2 の金属としての重量%を示し、0.1～50の範囲であり、

cは (Al_2O_3) の $(\text{SiO}_2 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3)$ に対する重量比を示し、0～5の範囲を示す

10 で表わされる触媒を使用することを特徴とする方法。

15 15. M^1 が白金である第14項記載の方法。

16. Xが0.1～3の範囲である第14項記載の方法。

17. aが0.1～3の範囲である第14項記載の方法。

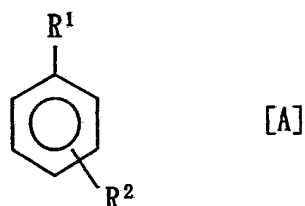
18. bが1～40の範囲である第14項記載の方法。

15 19. cが0.2～4の範囲である第14項記載の方法。

20. 前記式[A]の化合物は、 R^1 がメチル置換ブテニル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ であり且つ R^2 がメチル基である第14項記載の方法。

21. 前記式[A]の化合物は、O-トリル-ペンテン類である第14項記載の方法。

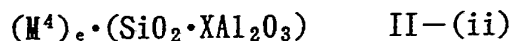
22. 下記式[A]



5 式中、 R^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたブテニル基または
 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-R^3$ (R^3 は水素原子または $C_1 \sim C_4$
 アルキル基である) を示し、 R^2 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す、
 で表わされるアルケニルベンゼン化合物を、 $150 \sim 500^\circ C$ の温度で、
 水素の存在下、気相または液相で固体触媒と接触せしめてジアルキルナ
 10 フタレンを製造する方法において、
 該固体触媒として、下記式 II-(i) および II-(ii) の混合物 (II)



および



15 式中、 M^3 は周期律表第VIII金属の少なくとも1種の金属を示し、
 d は (Al_2O_3) に対する M^3 の重量%を示し、 $0.05 \sim 5$ の
 範囲であり、
 M^4 はアルカリ金属の少なくとも1種を示し、
 e は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する M^4 の重量%を示し、 0.05
 ~ 10 の範囲であり、
 20 X は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比
 を示し、 $0.05 \sim 5$ の範囲を示す

を使用することを特徴とする方法。

23. M^3 が白金である第22項記載の方法。

24. M^4 がナトリウムまたはカリウムである第22項記載の方法。

25. X が0.1～3の範囲である第22項記載の方法。

26. d が0.1～3の範囲である第22項記載の方法。

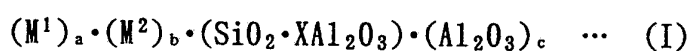
27. e が0.1～5の範囲である第22項記載の方法。

5 28. 前記混合物 (II) おいて式II-(i) およびII-(ii) の混合割合が重量で1:10～10:1の範囲である第22項記載の方法。

29. 前記式 [A] の化合物は、 R^1 がメチル置換ブテニル基または
-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂であり且つ R^2 がメチル基である第22項記
載の方法。

10 30. 前記式 [A] の化合物は、O-トリル-ペンテン類である第22
項記載の方法。

31. 下記組成 (I)



式中、 M^1 は周期律表第VIII族金属およびルテニウムよりなる群か
ら選ばれた少なくとも1種の金属を示し、

15

M^2 は亜鉛およびガリウムよりなる群から選ばれた少なくと
も1種の金属またはその酸化物を示し、

X は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比
を示し0.05～5の範囲であり、

20

a は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ および $(Al_2O_3)_c$ の合計量に対する M^1
の重量%を示し、0.01～5の範囲であり、

b は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ の重量に対する M^2 の金属としての重
量%を示し、0.1～50の範囲であり、

c は (Al_2O_3) の $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する重量比を示し、0

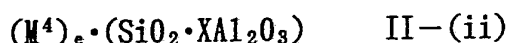
～5の範囲を示す

で表わされる、アルケニルベンゼン化合物の環化－脱水素によるジアルキルナフタレンの製造のための触媒組成物。

32. 下記式II-(i) およびII-(ii) の混合物 (II)



および



式中、 M^3 は周期律表第VIII金属の少なくとも1種の金属を示し、

d は (Al_2O_3) に対する M^3 の重量%を示し、0.05～5の

範囲であり、

M^4 はアルカリ金属の少なくとも1種を示し、

e は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する M^4 の重量%を示し、0.05

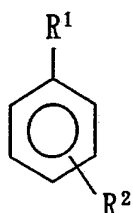
～10の範囲であり、

X は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ における SiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比

を示し、0.05～5の範囲を示す

よりなる、アルケニルベンゼン化合物の環化－脱水素によるジアルキルナフタレンの製造のための触媒組成物。

33. 下記式 [A]

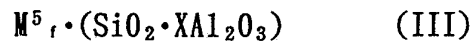


[A]

式中、 R^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたブテニル基または

$-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-R^3$ (R^3 は水素原子または $C_1 \sim C_4$

アルキル基を示す)を示し、 R^2 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す、
で表わされるアルケニルベンゼン化合物を、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で、
実質的に水素の非存在下に、気相もしくは液相で固体触媒と接触せしめ
てジアルキルテトラリン化合物を製造する方法において、
該固体触媒として、下記組成 (III)



式中、 M^f はアルカリ金属、亜鉛およびガリウムよりなる群から選
ばれた少なくとも1種の金属またはその酸化物を示し、 f は

$(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ に対する M^f の金属としての重量%を示し 0.01

~ 50 の範囲であり、 X は $(SiO_2 \cdot XAl_2O_3)$ における SiO_2 に対する

Al_2O_3 のモル比を示し、 $0.05 \sim 5$ 範囲である、

で表わされる触媒を使用することを特徴とする方法。

34. M^f がナトリウムまたはカリウムである第33項記載の方法。

35. M^f が亜鉛及びガリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種
の金属またはその酸化物である第33項記載の方法。

36. f が $0.1 \sim 40$ の範囲である第33項記載の方法。

37. X が $0.1 \sim 3$ の範囲である第33項記載の方法。

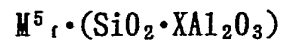
38. 前記式 [A] の化合物は、 R^1 がメチル置換ブテニル基または
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ であり且つ R^2 がメチル基である第33項記
載の方法。

39. 前記式 [A] の化合物は、 O -トリル-ペンテン類である第33
項記載の方法。

40. 第33項記載の方法によって得られたジアルキルテトラリンを気
相または液相で脱水素触媒と接触せしめることを特徴とするジアルキル

ナフタレンの製造方法。

4 1. 下記組成 (III)



式中 M^f はアルカリ金属、亜鉛およびガリウムよりなる群から選ば

れた少なくとも1種の金属またはその酸化物を示し、 f は

($SiO_2 \cdot XAl_2O_3$) に対する M^f の金属としての重量%を示し0.01

～50の範囲であり、 X は($SiO_2 \cdot XAl_2O_3$)における SiO_2 に対する

Al_2O_3 のモル比を示し、0.05～5範囲である、

で表わされる、アルケニルベンゼン化合物の環化によるジアルキルテト

ラリンの製造のための触媒組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01006

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ C07C5/31, 5/41, 13/48, 15/24, B01J23/36, 23/58, 23/60, 23/62		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07C5/22-5/41, 13/28-13/48, 15/20-15/24, B01J21/00-23/62	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, B1, 50-17985 (Teijin Ltd.), June 25, 1975 (25. 06. 75), Lines 20 to 32, column 1, lines 15 to 24, 31 to 32, 35 to 39, column 3 (Family: none)	1, 2, 5-7, 12-17, 20, 21, 31
A	JP, B1, 50-665 (Teijin Ltd.), January 10, 1975 (10. 01. 75), Lines 36, column 1 to line 18, column 3, lines 28 to 30, column 3 (Family: none)	1, 3, 9, 11, 22, 23, 26, 28, 32
EA	JP, A, 3-251545 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), Line 6, lower left column to line 1, lower right column, page 1, lines 10 to 13, lower right column, page 3, line 20, upper left column to line 12, upper right column, page 4 & EP, A1, 430714 & CA, A, 2031257 & US, A, 5068480	1, 4, 10, 11, 22, 24, 25, 27-30, 32
Y	JP, B1, 50-22551 (Teijin Ltd.), July 31, 1975 (31. 07. 75),	1, 5-7, 12- 14, 16, 17,
¹⁰ 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 document 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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
October 6, 1992 (06. 10. 92)		November 2, 1992 (02. 11. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	Line 11, column 2 to line 1, column 3 (Family: none)	20, 21, 31
A	JP, B1, 50-1269 (Teijin Ltd.), January 16, 1975 (16. 01. 75), Lines 1 to 17, column 2 (Family: none)	33-41
A	JP, B1, 50-4655 (Teijin Ltd.), February 22, 1975 (22. 02. 75), Lines 3 to 33, column 2 (Family: none)	33-41
A	JP, B1, 50-17985 (Teijin Ltd.),	8, 18, 19

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

June 25, 1975 (25. 06. 75),
Lines 20 to 32, column 1,
lines 15 to 24, 31 to 32,
35 to 39, column 3
(Family: none)

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP92/01006

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C07C5/31, 5/41, 13/48, 15/24, B01J23/36, 23/58, 23/60, 23/62			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	C07C5/22-5/41, 13/28-13/48, 15/20-15/24, B01J21/00-23/62		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
III. 関連する技術に関する文献			
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	請求の範囲の番号	
X	JP, B1, 50-17985 (帝人株式会社), 25. 6月. 1975 (25. 06. 75), 第1欄, 第20-32行, 第3欄, 第15-24行, 第31-32行, 第35-39行 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 12-17, 20, 21, 31	
A	JP, B1, 50-665 (帝人株式会社), 10. 1月. 1975 (10. 01. 75), 第1欄, 第36行-第3欄, 第18行, 第3欄, 第28-30行 (ファミリーなし)	1, 3, 9, 11, 22, 23, 26, 28, 32	
EA	JP, A, 3-251545 (三菱瓦斯化学株式会社), 11. 11月. 1991 (11. 11. 91), 第1頁, 左下欄, 第6行-右下欄, 第1行, 第3頁, 右下欄, 第10-13行, 第4頁, 左上欄, 第20行- 右上欄, 第12行 & EP, A1, 430714 & CA, A, 2031257 & US, A, 5068480	1, 4, 10, 11, 22, 24, 25, 27-30, 32	
※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」先行文献ではあるが、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の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の文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 06. 10. 92		国際調査報告の発送日 02.11.92	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 関 政 立	

第2ページから続く情報		
	(Ⅲ欄の続き)	
Y	JP, B1, 50-22551(帝人株式会社), 31.7月.1975(31.07.75), 第2欄, 第11行-第3欄, 第1行(ファミリーなし)	1, 5-7, 12-14, 16, 17, 20, 21, 31
A	JP, B1, 50-1269(帝人株式会社), 16.1月.1975(16.01.75), 第2欄, 第1-第17行(ファミリーなし)	33-41
A	JP, B1, 50-4655(帝人株式会社), 22.2月.1975(22.02.75),	33-41
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ*	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	請求の範囲の番号
	第2欄, 第3-第33行(ファミリーなし)	
A	JP, B1, 50-17985(帝人株式会社), 25. 6月. 1975(25. 06. 75), 第1欄, 第20-32行, 第3欄, 第15-24行, 第31-32行, 第35-39行(ファミリーなし)	8, 18, 19