(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/194727 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 209/26 (2006.01) *C12P 7/04* (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065435

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 25 日(25.05.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-109472 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015) JP
特願 2015-109469 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015) JP

(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社(THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋５丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 酒井　智行(SAKAI, Tomoyuki); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 清流国際特許業務法人, 外(SEIRYU PATENT PROFESSIONAL CORPORATION et al.); 〒1040045 東京都中央区築地１丁目４番５号 第３７興和ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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 2016/194727 A1

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING AGE RESISTOR

(54) 発明の名称 : 老化防止剤の製造方法

(57) **Abstract**: The present invention manufactures an age resistor using a method with excellent industrial productivity while using biomass as starting material. The invention is characterized in comprising a step for forming acetone by oxidizing isopropanol obtained by fermenting glucose, and a step for synthesizing an amine-based age resistor from the acetone obtained.

(57) 要約: バイオマスを原材料にしながら老化防止剤を工業的生産性に優れた方法で製造する。グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを酸化することによりアセトンを生成する工程、得られたアセトンからアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： 老化防止剤の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマスを原材料にして老化防止剤を得る製造方法に関する。

背景技術

[0002] 空気入りタイヤなどのゴム製品には、老化防止剤が使用される。これら老化防止剤のなかでアミン系老化防止剤は、アセトンやアニリンを原料として合成される。しかしアセトンおよびアニリンは、化石資源を原料として生産されるため、大量の熱や二酸化炭素が排出されるので地球環境への影響が懸念される。

[0003] このため特許文献１は、グルコースを微生物によって安息香酸または安息香酸誘導体に変換し得られた安息香酸または安息香酸誘導体からアニリンまたはアニリン誘導体を得ること、アセトンブタノール発酵によりアセトンを得ることを記載する。また特許文献２は、糖類またはバイオエタノールからフェノールを合成し、得られたフェノールからアニリンを合成すること、アセトンブタノール発酵、木酢液やバイオエタノールからアセトンを合成することを提案する。しかし、これらの製造方法は、いずれも天然資源からアニリンおよびアセトンを得るまでの工程数が多く、収率がそれほど高くないため工業的生産性が低いという課題があった。特にアセトンについては生産コストが高く、化石資源を原料として生産されたアセトンを置き換えることが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２０１０－１７１７６号公報

特許文献2：日本国特開２０１２－１５３６５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、バイオマスを原材料にしながら老化防止剤を工業的生産性に優れた方法で製造することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成する第１の本発明の老化防止剤の製造方法は、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを酸化することによりアセトンを生成する工程、得られたアセトンからアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴とする。

[0007] 第２の本発明の老化防止剤の製造方法は、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを、少なくとも２種の金属元素を含む金属酸化物を用いて酸化することによりアセトンおよびメチルイソブチルケトンを生成する工程、得られたアセトン、メチルイソブチルケトンからアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0008] 第１の本発明の老化防止剤の製造方法は、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを酸化することによりアセトンを高い収率で効率的に得ることができる。またアセトンを得るまでの工程数が少なく、合成に要する熱エネルギーも少ないため工業的生産性に優れるので生産コストを大幅に抑制することができる。このアセトンを用いてアミン系老化防止剤を製造することにより、バイオマスを原料にしながら生産コストを大幅に抑制したタイヤ用ゴム薬品を得ることができる。

[0009] 上述したアセトンと、植物から得られたアニリンを反応させてアミン系老化防止剤を合成するができる。アミン系老化防止剤としては、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体、Ｎ－フェニル－Ｎ′－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミンを例示することができる。

[0010] 前記アセトンからメチルイソブチルケトンを合成する工程、得られたメチルイソブチルケトンからアミン系老化防止剤を合成することができる。このアミン系老化防止剤としては、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチ

ル－ｐ－フェニレンジアミンを例示することができる。

[0011] 第２の本発明の老化防止剤の製造方法は、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを、少なくとも２種の金属元素を含む金属酸化物を用いて酸化することによりアセトンおよびメチルイソブチルケトンを高い収率で効率的に得ることができる。またアセトンおよびメチルイソブチルケトンを得るまでの工程数が少なく、合成に要する熱エネルギーも少ないため工業的生産性に優れるので生産コストを大幅に抑制することができる。得られたアセトン、メチルイソブチルケトンを用いてアミン系老化防止剤として、工業的に量産されているＮ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）を製造することにより、バイオマスを原料にしながら生産コストを大幅に抑制したタイヤ用ゴム薬品を得ることができる。

[0012] 前記金属元素としては、銅、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、鉄から選ぶことができる。

[0013] 上述したアセトン、メチルイソブチルケトンと、植物から得られたアニリンを反応させてアミン系老化防止剤を合成するができる。アミン系老化防止剤としては、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ′－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミンを例示することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 第１の本発明の老化防止剤の製造方法は、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを酸化することによりアセトンを生成する。第２の本発明の老化防止剤の製造方法は、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを、少なくとも２種の金属元素を含む金属酸化物を用いて酸化することによりアセトンおよびメチルイソブチルケトンを生成する。第１および第２の本発明の老化防止剤の製造方法は、いずれもグルコースを発酵させて得られたイソプロパノールから、効率的かつ生産コストを大幅に抑制してアセ

トンを生成するものであり、工業的生産性に優れる。

[0015] グルコースとしては、植物系原料に酸を加え加水分解あるいは加圧熱水処理することにより得られたグルコースを用いることができる。また植物系原料としては、バイオマス材料に使用される通常の植物の他、食用作物の可食部分以外の部分（茎、根、木部）、稲わら、麦わら、もみ殻、雑草、木材や廃木材、等を例示することができる。

[0016] 第１および第２の本発明において、グルコースを発酵させることによりイソプロパノールを生成する。グルコースを発酵させてイソプロパノールを得る方法は特に限定されるものではない。例えばバイオエタノールに発酵させたときに副生するイソプロパノールを用いることができる。あるいは大腸菌等を遺伝子工学的手法によって改変しイソプロパノールを代謝する経路を導入した微生物を用いることによりグルコースを発酵させてイソプロパノールを得ることができる。具体的に遺伝子組み換え技術によりイソプロパノール生合成酵素遺伝子群を導入した大腸菌を代謝改変することにより、イソプロパノールをグルコースから効率よく生産することが報告されている。このイソプロパノールの生産性は、４８時間で発酵液１Ｌ当たりイソプロパノール１１３ｇであり、バイオエタノール発酵量と同等レベルの高い生産性が得られている。

[0017] 第１の本発明の製造方法では、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを酸化することによりアセトンを生成する工程を含む。イソプロパノールを酸化する方法は、特に制限されるものではないが、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム等から選ばれる金属の酸化物および酸化亜鉛を共沈法で調製した複合酸化物によりイソプロパノールを酸化することができる。さらにクロム酸酸化やジメチルスルホキシドを使用して酸化（スワーン酸化）する方法や、銅やアルミニウム等のその他の金属酸化物や有機金属錯体を触媒として加え、酸化剤として酸素や過酸化水素を用いる方法等により、イソプロパノールを酸化させてアセトンを得ることができる。なかでもイソプロパノールからアセトンを合成する方法として、工業的にも確立されてい

るＩＰＡ法を用いる方法が好ましい。この合成方法により、アセトンの生産性をより高くすることができる。

[0018] ＩＰＡ法について、以下に記述する。蒸留したイソプロパノールを気化させて、反応器に送り、脱水素させる。その後、水素をスクラッパーで分離し、トッピング塔で水を除去し、蒸留塔などの設備で精製することで実施する。酸化反応時の圧力は、１～５ＭＰａ、より好ましくは２～４ＭＰａにすることができる。さらに酸化反応を行う時間は好ましくは０．１～１０時間、より好ましくは０．２～５時間にすることができる。イソプロパノールを酸化する反応装置は、特に制限されるものではなく、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

[0019] このようにイソプロパノールからアセトンを合成する方法は、バイオマスからアセトンを合成する他の方法（例えばアセトンブタノール発酵法、エタノール発酵からのアセトン変換方法等）に比べ、工程数が少なくしかも室温等の温和な条件でエネルギーコストを少なくしてアセトンを合成することができる。しかもアセトンの収率が高いことに加え、原料や副生成物から分離回収するのにかかる設備、労力やコストも他の方法に比べ大幅に小さくすることができる。本発明の製造方法により得られるアセトンは、バイオマスを原材料にしながら、通常、化石資源を使用して製造されたアセトンを代替し得る生産性を有する。

[0020] 第１の本発明の老化防止剤の製造方法は、アセトンからメチルイソブチルケトンを合成する工程を含むことができる。アセトンからメチルイソブチルケトンを合成する方法としては、例えば２分子のアセトンをアルドール反応させることによりジアセトンアルコールを生成する。このジアセトンアルコールは容易に脱水されてメシチルオキシドになる。このメシチルオキシドを水素化することによりメチルイソブチルケトンが合成される。なお水素化には、パラジウム、金、白金等の貴金属を共存させるとよい。アセトンからメチルイソブチルケトンを合成する方法は、上記の例に限定されるものではない。

[0021] 得られたメチルイソブチルケトンは、バイオマスでありながら生産性に優れたアセトンを原料にしているため、生産コストを抑制することができる。このメチルイソブチルケトンも、化石資源を使用して製造されたメチルイソブチルケトンを代替し得る生産性を有する。

[0022] 第２の本発明の製造方法では、グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを、少なくとも２種の金属元素を含む金属酸化物を用いて酸化することによりアセトンおよびメチルイソブチルケトンを生成する工程を含む。イソプロパノールを酸化する方法は、少なくとも２種の金属元素を含む金属酸化物を用いる限り特に制限されるものではない。金属元素は、銅、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、鉄から選ぶことが好ましい。より好ましくは、銅、マグネシウム、カルシウム、亜鉛であり、とりわけ好ましくは銅、マグネシウムである。

[0023] また少なくとも２種の金属元素を含む金属酸化物としては、（ＣｕＯ）Ｍｇ、（$Ｃｕ_2Ｏ$）Ｍｇ、（$Ｃｕ_2Ｏ$）ｘ（ＭｇＯ）ｙ、（ＭｇＯ）Ｃｕ等の複合金属酸化物を挙げることができる。好ましくは（ＣｕＯ）Ｍｇ、（$Ｃｕ_2Ｏ$）Ｍｇである。このような複合金属酸化物は、例えば（ＣｕＯ）Ｍｇおよび（$Ｃｕ_2Ｏ$）Ｍｇの混合物をボールミルで、温度０～１００℃の条件で攪拌混合することにより調製するとよい。

[0024] イソプロパノールを複合金属酸化物に接触させる方法として、好ましく複合酸化物を敷き詰めたものに対して、水素気流中で滴下する方法、イソプロパノールを高温で、水素を同時に流しながら、ガス化させて通過させる方法が挙げられる。何れの方法でも水素に対するイソプロパノールのモル比が好ましくは０．００１～０．１であると良い。

[0025] イソプロパノールを複合金属酸化物で酸化するとき、酸化反応の温度は好ましくは１００～３５０℃、より好ましくは１５０～３００℃にすることができる。このような反応温度にすることにより、アセトンおよびメチルイソブチルケトンの収率を高くすることができる。酸化反応時の圧力は、好ましくは０．５～１．５ＭＰａ、より好ましくは０．５～１．０ＭＰａにすると

よい。さらに酸化反応を行う時間は好ましくは２～３０時間、より好ましくは３～２４時間にするとよい。イソプロパノールを酸化する反応装置は、特に制限されるものではなく、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

[0026] このようにイソプロパノールから複合金属酸化物を用いてアセトンおよびメチルイソブチルケトンを合成する方法は、バイオマスからアセトンを合成する他の方法（例えばアセトンブタノール発酵法、エタノール発酵からのアセトン変換方法等）に比べ、工程数が少なく収率が高く。

[0027] また同時に生成するアセトンは、原料や副生成物から分離回収するのにかかる設備、労力やコストも他の方法に比べてに小さくすることができる。また、本アセトンは、老化防止剤２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合物（ＲＤ）、６－エトキシ－１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリン（ＡＷ）等の原料として使用できる。

[0028] 第２の本発明の製造方法により得られるアセトン、メチルイソブチルケトンは、バイオマスを原材料にしながら、通常、化石資源を使用して製造されたアセトンを代替し得る生産性を有する。例えば（ＣｕＯ）Ｍｇを使用しイソプロパノールを５００℃で酸化すると、アセトンが約７０％、メチルイソブチルケトンが約３０％生成し、両者を合わせた収率は９８％以上になる。

[0029] 上記で得られたアセトンおよびメチルイソブチルケトンは、種々の工業化学品を製造するのに使用することができる。本発明では、アセトンおよびメチルイソブチルケトンを原料にしてアミン系老化防止剤を製造する。アミン系老化防止剤としては、キノリン系、アルキルアリール－ｐ－フェニレンジアミン系の各種老化防止剤を挙げることができる。これらアミン系老化防止剤は、アニリン、およびアセトンまたはメチルイソブチルケトンを用いて通常の方法で合成することができる。

[0030] キノリン系老化防止剤は、例えば２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合物（ＲＤ）、６－エトキシ－１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリン（ＡＷ）等を挙げることができる。

[0031] アルキルアリール－ｐ－フェニレンジアミン系老化防止剤は、例えばＮ－

フェニル－Ｎ′－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン（３ＰＰＤ）、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）等を挙げることができる。

[0032] 本発明の製造方法は、アミン系老化防止剤の原料となる他の化合物についても植物系資源から得られるものを使用するとよい。とりわけアニリンは、植物から抽出されたインジゴを原料にして合成することができる。インジゴからアニリンを合成する方法としては、インジゴを無溶媒で熱分解することによりアニリンを合成する方法、およびインジゴを加水分解して２－アミノ安息香酸を生成しこれを脱炭酸することによりアニリンを合成する方法を挙げることができる。これらの方法でインジゴから合成されたアニリンは、高い収率で容易に製造することができ生産性が優れる。この植物系資源由来のアニリンは、化石資源を使用して製造されたアニリンを代替し得る。

[0033] インジゴは、青藍の染料であり、体系名を$\Delta^{2,2'(3H,3'H)}$－ビ[１Ｈ－インドール]－３，３’－ジオンという。インジゴは、種々の植物に含有されており、例えば蓼藍（タデ科）、インド藍（マメ科）、琉球藍（キツネノマゴ科）、蝦夷藍（アブラナ科）、山藍（トウダイグサ科）、大青（ウォード、アブラナ科）等（以下、「藍植物」ということがある。）に多く含まれている。これら藍植物から抽出したインジゴを使用することができる。インジゴを抽出する方法は特に制限されるものではなく、藍植物から水溶性のインジカンを抽出して取り出し、このインジカンを加水分解してインドキシルを生成する。この加水分解のときインジカン分解酵素を添加することもできる。得られたインドキシルの２分子が酸化し酸素と結合することによりインジゴが得られる。インジゴは、室温で粉末状の形態である。

[0034] 本発明の第１のアニリンの製造方法は、植物から抽出されたインジゴを無溶媒で熱分解することによりアニリンに変換するものである。インジゴを無溶媒で熱分解することにより、アニリンの化学純度を高く、かつ収率を高くすることができ、分離回収にかかるコストを低減することができる。すなわち粉末状のインジゴを無溶媒で熱分解することにより、アニリンが気体状態

または液体状態で生成するので、これを回収し適宜、分離することができる。例えばインジゴを無溶媒で、４００℃で熱分解すると、アニリンが約２９％生成する。これらの収率は、インジゴをアルカリ水溶液中で、４００℃で熱分解したときのアニリンの収率（約３％）やインジゴをジメチルスルホキシド中で、４００℃で熱分解したときのアニリンの収率（約２％）と比べ大幅に高いものである。

[0035] インジゴを熱分解する温度は、好ましくは３２０～４３０℃、より好ましくは３５０℃～４００℃にすることができる。インジゴの熱分解温度が３２０℃より低いと分解量が少量になる。またインジゴの熱分解温度が４３０℃より高いと副生する化合物が多くなり、アニリンの収率が低くなる。なおインジゴは、無溶媒の状態で、かつ不活性ガスの雰囲気中で熱分解することによりアニリンの収率をより高くすることができる。

[0036] インジゴを熱分解する装置は、粉末状のインジゴを所定の温度で加熱し、生成したアニリンを回収することが可能であれば特に制限されるものではなく、バッチ式、連続式のいずれでもよい。インジゴを熱分解する装置として、例えば窒素雰囲気環状炉、窒素雰囲気バッチ炉等を挙げることができる。

[0037] 本発明の第２のアニリンの製造方法は、植物から抽出されたインジゴを加水分解して２－アミノ安息香酸を生成しこれを脱炭酸することによりアニリンを合成する方法である。加水分解の条件は、特に限定されるものではないが、好ましくは４０～８０℃、より好ましくは５０～７０℃で加水分解することができる。インジゴはこのような温和な条件で効率的に２－アミノ安息香酸に加水分解することができる。インジゴは水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液中で加水分解することもできる。使用するアルカリ水の性状は、特に限定されるものではないが、ｐＨが好ましくは８～１４、より好ましくはｐＨ１０～１２であるとよい。アルカリの種類としては、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等を例示することができる。

[0038] 次に得られた２－アミノ安息香酸を脱炭酸することによりアニリンを得る

ことができる。２－アミノ安息香酸を脱炭酸する条件は、特に限定されるものではないが、好ましくは酢酸、硫酸などの酸等の存在下、或いは酸等の不存在下で、好ましくは室温～２００℃、より好ましくは５０～１５０℃で脱炭酸することができる。また脱炭酸するときの圧力は、好ましくは大気圧～２．０ＭＰａ（ゲージ圧）にするとよい。さらに脱炭酸する時間は、好ましくは０．５～２４時間、より好ましくは０．５～１０時間にすることができる。上述した条件で２－アミノ安息香酸を脱炭酸することにより、アニリンの収率をより高くすることができる。

[0039] インジゴを加水分解する装置や２－アミノ安息香酸の脱炭酸に使用する装置は、特に制限されるものではなく、各操作に通常用いられる装置を使用することができる。

[0040] 第１および第２の本発明の製造方法では、バイオマスのグルコースから得られたアセトンおよび植物から得られたアニリンを反応させてアミン系老化防止剤を合成する工程を含む。例えばアニリンを出発原料にしてＮ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミンを合成し、このＮ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミンにアセトンを反応させることにより、Ｎ－フェニル－Ｎ′－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン（３ＰＰＤ）を合成することができる。またアセトンおよびアニリンを出発原料にして２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体を合成することができる。

[0041] 第１および第２の本発明の製造方法において、バイオマスのグルコースから得られたメチルイソブチルケトンまたはアセトンから合成したメチルイソブチルケトンと、植物から得られたアニリンを反応させてアミン系老化防止剤を合成する工程を含む。例えばアニリンを出発原料にしてＮ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミンを合成し、このＮ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミンにメチルイソブチルケトンを反応させることにより、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）を合成することができる。

[0042] 本発明の製造方法により得られた老化防止剤は、通常のゴム製品、特に空

気入りタイヤやコンベアベルトの配合剤として好適に使用することができる。

[0043] 空気入りタイヤやコンベアベルトを構成するゴム組成物には、ゴム成分、カーボンブラック、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤からなる基本配合に、シリカ、クレー、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機充填剤、シランカップリング剤、プロセスオイル、軟化剤、加硫促進助剤などの通常、用いられる配合剤を適宜配合することができる。

[0044] ゴム組成物として、加硫系配合剤を除く配合剤およびゴム成分をバンバリーミキサー、オープンロールなどのゴム混練機を用いて混練した後、冷却してから加硫系配合剤を混合することにより未加硫ゴム組成物が調製される。得られた未加硫ゴム組成物を、空気入りタイヤの各部品の形状に合わせて押出し成形し、タイヤ成型機上にてグリーンタイヤを形成する。さらに、このグリーンタイヤを加硫機中で加硫成形することにより空気入りタイヤが製造される。

[0045] 以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0046] 実施例１

＜グルコースからイソプロパノールの生成＞

グルコースを出発原料にし、例えば、日本国特許第５５６８５６２号、日本国特許第５６２８２８８号に例示されるような大腸菌を使って発酵することにより、培養開始から４８時間後、得られた発酵物を蒸留精製し、イソプロパノールを得た。イソプロパノールの収率は、グルコースに対し４８％であった。

[0047] ＜イソプロパノールからアセトンの合成＞

上記で得られたイソプロパノールに過酸化水素水を滴下しながら、酸化させた。イソプロパノールからアセトンへの変換収率は９５％以上であった。またグルコースに対する発酵製造量は１００～１２０ｇ／Ｌであった。

[0048] ＜アセトンからメチルイソブチルケトンの合成＞

上記で得られたアセトンを塩基または酸触媒を使用し、例えば、工業的には水酸化ナトリウムを使用して、室温の条件で２分子でアルドール縮合反応させることにより容易にジアセトンアルコールを生成した（収率１００％）。得られたジアセトンアルコールをヨウ素を触媒として還流させることにより、脱水してメシチルオキシドを生成した（収率９1％）。その後、得られたメシチルオキシドをパラジウムの存在下、室温～５０℃の条件で水素化することによりメチルイソブチルケトンを合成した（収率９９％）。

[0049] ＜藍からインジゴの抽出＞

藍（インド藍）から刈取った葉を水で洗った後、８０℃の熱湯で煮だした後、ミキサーにかけてろ過を行った。この液に水酸化ナトリウムを加え、０．１Ｎ規定のアルカリ溶液中に調整した。この操作で、葉の中のインジカンからインドキシルに加水分解する。この液を２日間空気にさらすことでゆるやかに酸化が行われる。さらに、ろ過を行い、２４時間乾燥することにより、粉末状のインジゴを得た。このインジゴの純度は、９１％であった。

[0050] ＜インジゴからアニリンの合成＞

熱分解装置として排ガス管の途中に冷却トラップが接続されている窒素雰囲気バッチ炉を使用した。

熱分解装置に、インジゴ５ｇをセットし、雰囲気を窒素で置換した。

雰囲気温度を４００℃まで２０分かけて昇温し、２０分間その温度を保つことにより、インジゴを熱分解した。インジゴを無溶媒で４００℃で熱分解し、排出ガスを冷却することにより、アニリン１．６ｇ（収率３２％）が合成された。

[0051] ＜アセトンおよびアニリンから老化防止剤の合成＞

上記で得られたアニリンから、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンを合成した。アセトン導入装置、蒸留装置、温度計および攪拌機を備えたフラスコに、アニリン９３ｇと、塩酸３．６ｇを加え、１２０℃まで加熱した。１２０℃に保温しながら、６時間にわたりアセトン１７４ｇを

フラスコ内に連続的に供給した。留出する未反応のアセトンやアニリンは、随時フラスコ内に戻した。２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンの重合物８１ｇ（収率約３０％）を得た。重合度は２～３であった。なお、未反応のアニリン、および２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンのモノマーは、減圧蒸留により回収した。１４０℃で未反応のアニリンが留出し、その後１９０℃まで昇温することにより、モノマーが留出した。

[0052] ＜メチルイソブチルケトンおよびアニリンから老化防止剤の合成＞

上記で得られたメチルイソブチルケトンおよびアニリンから、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）を合成した。

上記の方法で得たアニリンと、アニリンをタングステン触媒を用いて過酸化水素水で酸化することによりニトロベンゼンと、を準備した。溶媒はt-ブタノールを用いて合成した。また、ニトロベンゼンは日本国特許第３７５５９５５号等に記載のバイオ由来のベンゼンを硝酸と硫酸を用いてニトロ化することによって合成しても良い。

２５％水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（ＴＭＡＯＨ）１８７ｇを、温度５５℃、圧力７５ｍｂａｒで蒸留濃縮して、３５％溶液を得た。上記バイオマス由来アニリン５ｇに水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に添加した後、温度８０℃、圧力０．００９０ＭＰａで溜去した。この液にニトロベンゼン４．５ｇを加え、３時間撹拌した。この間、水／アニリン共沸混合物の蒸留を継続した。Ｎｉ触媒１０ｍｇを、この粗混合液に添加した。次に、温度８０℃において、水素を用いて圧力を０．６ＭＰａにして、そして反応混合液を、水素のさらなる吸収が認められなくなるまで撹拌した。これにトルエン１０ｍｌを添加し、触媒を濾別し、有機相と水相を分液ロートにて分離した。硫酸マグネシウムで脱水した後精製することにより、４－アミノジフェニルアミンを９8％の収率で得た。

その後、オートクレーブに、得られた４－アミノジフェニルアミンとメチ

ルイソブチルケトンを白金触媒及び活性炭を入れ、水素雰囲気下とした後、槽内を２００℃にした。次いで、水素を加圧して、１時間反応を行った。

常圧、室温まで槽内を戻して、アセトンで濾下することにより、活性炭および触媒を除去し、４－（１，３－ジメチルブチルアミノ）ジフェニルアミンを９5%の収率で得た。

[0053] 比較例１

グルコースを原料にして、Ｃｌｏｓｔｒｉｄｉｕｍ ａｃｅｔｏｂｕｔｙｌｉｃｕｍ菌を用いて、アセトンブタノール発酵を室温（３０℃）で、嫌気性条件にて、４８時間行った。培地および培養条件は、ブタノール発酵の分野で公知のものを使用した。振盪速度は３００ｒｐｍで実施した。得られたアセトンの発酵製造量は２～３ｇ／Ｌと少なかった。またアセトンを利用するには、副生成物が多いため反応溶液を複数回蒸留してアセトンを分離、回収しなければならない。

[0054] 比較例２

グルコースを原料にし酵母を加えたエタノール発酵によりエタノールを生成した。エタノールの収率は、グルコースに対し４５％であった。得られたエタノールを原料にして

脱水してエチレン、その後、Ｎｉおよびタングステン触媒を利用してプロピレンに変換することが出来た（収率は最大７５％）。このプロピレンに濃硫酸を反応させてイソプロパノールが得られる。イソプロパノールから上記と同様に酸化して、アセトンを得ることができる。エタノールからアセトンへの変換収率はトータルで５０％で、最大温度は２００℃、変換工程数が５と多かった。得られたアセトンの発酵製造量は１００～１２０ｇ／Ｌであった。またアセトンを利用するには、副生成物があるため反応溶液を複数回蒸留してアセトンを分離、回収しなければならない。

[0055] 比較例３

グルコースを原料にしエタノール発酵によりエタノールを生成した。エタノールの収率は、グルコースに対し４５％であった。得られたエタノールを

原料にして、Ｚｒ－Ｆｅ触媒の存在下で５００℃以上に加熱することでアセトンへの変換反応を行った。温度条件や触媒量を変更したが、エタノールからアセトンへの変換収率は最大８０％で、変換工程数は１であった。得られたアセトンの発酵製造量は１００～１２０ｇ／Ｌであった。またアセトンを利用するには、副生成物があるため反応溶液を蒸留してアセトンを分離、回収しなければならない。

[0056] 比較例４

木酢液からクロマトグラムを用いて５００℃でアセトンを分離、回収した。木酢液１００％に対するアセトンの回収率は０．１％以下であった。

[0057] 実施例２

＜グルコースからイソプロパノールの生成＞

実施例１と同様にして、グルコースを出発原料にし、大腸菌を使って発酵することにより、イソプロパノールを得た。イソプロパノールの収率は、グルコースに対し４８％であった。

[0058] ＜複合金属酸化物の調製＞

複合金属酸化物として（ＣｕＯ）Ｍｇを以下の製造法により調製した。酸化銅を７９ｇおよびマグネシウム粉を２４ｇを秤量し、その混合物をミキサーミル（ＳＰＥＸ社製８０００Ｍ）で、５００回転で、３時間、攪拌混合することにより、（ＣｕＯ）Ｍｇを調製した。攪拌混合時の温度は室温から初めても最終的には９０℃近くまで高温になった。

[0059] ＜イソプロパノールからメチルイソブチルケトンおよびアセトンの合成＞

上記で得られたイソプロパノールを、３００℃で、上記で得られた（ＣｕＯ）Ｍｇをパイレックス（登録商標）ガラス管製の反応管に敷き詰め、滴下速度５ｇ/ｈで滴下した。イソプロパノールが水素に対して０．０１になるように水素を流しながら（ＣｕＯ）Ｍｇ接触させることにより酸化させ、アセトンまたはメチルイソブチルケトンを生成した。得られたガスをクロマトグラフィーで検出した。イソプロパノールからアセトンへの転化率は約６８％

、メチルイソブチルケトンへの転化率は約３０％で、両者を合計した転化率は９８％以上であった。またグルコースに対する発酵製造量は１００～１２０ｇ／Ｌであった。

[0060] ＜藍からインジゴの抽出、およびインジゴからアニリンの合成＞

実施例１と同様にして、藍（インド藍）から粉末状のインジゴを抽出した。このインジゴの純度は、９１％であった。更に実施例１と同様にして、インジゴを無溶媒で４００℃で熱分解し、排出ガスを冷却することにより、アニリンが１．６ｇ（収率３２％）合成された。

[0061] ＜メチルイソブチルケトンおよびアニリンから老化防止剤の合成＞

上記で得られたメチルイソブチルケトンおよびアニリンから、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）を合成した。

[0062] 上記の方法で得たアニリン、とアニリンをタングステン触媒を用いて過酸化水素水で酸化することによりニトロベンゼンを準備した。溶媒はt-ブタノールを用いて合成した。また、ニトロベンゼンは日本国特許第３７５５９５５号等に記載のバイオ由来のベンゼンを硝酸と硫酸を用いてニトロ化することによって合成しても良い。２５％水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（ＴＭＡＯＨ）１８７ｇを、温度５５℃、圧力７５ｍｂａｒで蒸留濃縮して、３５％溶液を得た。上記バイオマス由来アニリン５ｇに水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に添加した後、温度８０℃、圧力０．００９０ＭＰａで溜去した。この液にニトロベンゼン４．５ｇを加え、３時間撹拌した。この間、水／アニリン共沸混合物の蒸留を継続した。Ｎｉ触媒１０ｍｇを、この粗混合液に添加した。次に、温度８０℃において、水素を用いて圧力を０．６ＭＰａにして、そして反応混合液を、水素のさらなる吸収が認められなくなるまで撹拌した。これにトルエン１０ｍｌを添加し、触媒を濾別し、有機相と水相を分液ロートにて分離した。硫酸マグネシウムで脱水した後精製することにより、４－アミノジフェニルアミンを９８％の収率で得た。

[0063] その後、オートクレーブに、得られた４－アミノジフェニルアミンとメチ

ルイソブチルケトンを白金触媒及び活性炭を入れ、水素雰囲気下とした後、槽内を２００℃にした。次いで、水素を加圧して、１時間反応を行った。常圧、室温まで槽内を戻して、アセトンで濾下することにより、活性炭および触媒を除去し、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミンを調製した。収率は９５％であった。

[0064] ＜同時に生成するアセトンおよびアニリンから老化防止剤の合成＞

上記で得られたアニリンから、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンを合成した。アセトン導入装置、蒸留装置、温度計および攪拌機を備えたフラスコに、アニリン９３ｇと、塩酸３．６ｇを加え、１２０℃まで加熱した。１２０℃に保温しながら、６時間にわたりアセトン１７４ｇフラスコ内に連続的に供給した。留出する未反応のアセトンやアニリンは、随時フラスコ内に戻した。２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンの重合物８１ｇ（収率約３０％）を得た。重合度は２～３であった。なお、未反応のアニリン、および２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンのモノマーは、減圧蒸留により回収した。１４０℃で未反応のアニリンが留出し、その後１９０℃まで昇温することにより、モノマーが留出した。

[0065] 比較例５

＜イソプロパノールからアセトンの合成＞

上記で得られたイソプロパノールに過酸化水素水を滴下しながら、酸化させた。イソプロパノールからアセトンへの変換収率は９５％以上であった。またグルコースに対する発酵製造量は１００～１２０ｇ／Ｌであった。

[0066] ＜アセトンからメチルイソブチルケトンの合成＞

上記で得られたアセトンを塩基または酸触媒を使用し、例えば、工業的には水酸化ナトリウムを使用して、室温の条件で２分子でアルドール縮合反応させることにより容易にジアセトンアルコールを生成した（収率１００％）。得られたジアセトンアルコールをヨウ素を触媒として還流させることにより、脱水してメシチルオキシドを生成した（収率９１％）。その後、得られ

たメシチルオキシドをパラジウムの存在下、室温～５０℃の条件で水素化することによりメチルイソブチルケトンを合成した（収率９９％）。工業的な方法で、アセトンから３ステップの工程で合成できる。

[0067] 比較例６

触媒に酸化銅を敷き詰める以外は酸化銅を加えた以外は、実施例２と同じように反応させた。アセトンが５７％、メチルイソブチルケトンが１１％、ジイソブチルケトンが８％得られた。

[0068] 比較例７

＜触媒ＺｎＯ：ＺｒＯ２（９４：６）の調製＞

５００ｍｌの攪拌羽付き丸底フラスコに、炭酸ナトリウム１５．９４ｇ（０．１５ｍｏｌ）及び水１３０ｍｌを入れ溶解させた。得られた水溶液に、硝酸亜鉛六水和物３４．３６ｇ（０．１１ｍｏｌ）及び酸化二硝酸ジルコニウム二水和物１．３０ｇ（０．０５ｍｏｌ）を１５０ｍｌの水に溶解させた水溶液を、１時間半かけて滴下した。そのまま５日間熟成させた後、ろ過し、よく水洗した。得られた白色物を１２０℃で２時間、４００℃で１時間乾燥し、最後に６００℃で２時間焼成した。複合酸化物触媒ＺｎＯ：ＺｒＯ２（９４：６）を白色の粉末として９．５０ｇを得た。

[0069] ＜アセトンの生産＞

直径１ｃｍ、長さ４０ｃｍのＳＵＳ製反応器に、複合酸化物触媒ＺｎＯ：ＺｒＯ２（９４：６）１．０ｇ（２０ＭＰａで圧縮成型後、２５０～５００μｍへ分級したもの）を充填し、１０ｍｌ／ｍｉｎの窒素気流下、３５０℃で、混合液（アセトン１８．７質量％、イソプロパノール６２．６質量％、不明成分０．２質量％、残りは水）を１．５０ｇ／ｈｒの割合で流通させた。反応器の出口を冷却し反応液と反応ガスとを捕集した。反応開始５時間後の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、７８．３モル％のアセトン、および０．２モル％のメチルイソブチルケトンが生成していた。

請求の範囲

[請求項1] グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを酸化することによりアセトンを生成する工程、得られたアセトンからアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴とする老化防止剤の製造方法。

[請求項2] 前記アセトンおよび植物から得られたアニリンを反応させてアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴する請求項１に記載の老化防止剤の製造方法。

[請求項3] 前記アミン系老化防止剤が、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体またはＮ－フェニル－Ｎ′－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミンであることを特徴する請求項１または２に記載の老化防止剤の製造方法。

[請求項4] 前記アセトンからメチルイソブチルケトンを合成する工程、得られたメチルイソブチルケトンからアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴する請求項１または２に記載の老化防止剤の製造方法。

[請求項5] 前記アミン系老化防止剤が、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミンであることを特徴する請求項４に記載の老化防止剤の製造方法。

[請求項6] グルコースを発酵させて得られたイソプロパノールを、少なくとも２種の金属元素を含む金属酸化物を用いて酸化することによりアセトンおよびメチルイソブチルケトンを生成する工程、得られたアセトン、メチルイソブチルケトンからアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴とする老化防止剤の製造方法。

[請求項7] 前記金属元素が、銅、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、鉄から選ばれることを特徴する請求項６に記載の老化防止剤の製造方法。

[請求項8] 前記アセトンまたはメチルイソブチルケトン、および植物から得ら

れたアニリンを反応させてアミン系老化防止剤を合成する工程を含むことを特徴する請求項６または７に記載の老化防止剤の製造方法。

[請求項9] 前記アミン系老化防止剤が、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体、Ｎ－フェニル－Ｎ′－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ′－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミンから選ばれることを特徴する請求項６，７または８に記載の老化防止剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C209/26(2006.01)i, *C07C211/54*(2006.01)i, *C12P7/04*(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)
C07C209/26, C07C211/54, C12P7/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN),
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CASREACT(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3538161 A (Frederick S. DOVELL), 03 November 1970 (03.11.1970), claims 1 to 4 & GB 1230626 A & DE 1803915 A & FR 1589332 A	1-9
Y	CN 103539962 A (Kemai Chemical Co., Ltd.), 29 January 2014 (29.01.2014), claim 1 (Family: none)	1-9
Y	Satoshi KAMIGUCHI, Vapor-phase synthesis of 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinolines from anilines and acetone over group 5-7 metal halide clusters as catalysts, Applied Catalysis A: General, 2006, Vol.309, Pages 70-75	1-9

☒ 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
20 June 2016 (20.06.16)	28 June 2016 (28.06.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065435

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/40392 A1 (SWEDISH BIOFUELS AB), 06 May 2005 (06.05.2005), claims 1 to 55 & JP 2007-533301 A & US 2005/0112739 A1 & EP 1680509 A1	1-9
Y	JP 62-77338 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 09 April 1987 (09.04.1987), page 2, upper left column (Family: none)	1-9
Y	Mohammed A. AL-DAOUS, Acid-base properties of γ-Al_2O_3 and MgO-Al_2O_3 supported gold nanoparticles, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, Vol.363-364, Pages 512-520	1-9
Y	Shuhei OGO, Hydrothermal synthesis of vanadate-substituted hydroxyapatites, and catalytic properties for conversion of 2-propanol, Applied Catalysis A: General, 2008, Vol.348, Pages 129-134	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６５４３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C209/26(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)i, C12P7/04(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.　C07C209/26, C07C211/54, C12P7/04, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CASREACT (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	US 3538161 A (Frederick S. DOVELL) 1970.11.03, 請求項１－４ & GB 1230626 A & DE 1803915 A & FR 1589332 A	1-9
Y	CN 103539962 A (Kemai Chemical Co., Ltd.) 2014.01.29, 請求項１（ファミリーなし）	1-9

☑　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 ２０．０６．２０１６	国際調査報告の発送日 ２８．０６．２０１６
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）　４Ｂ　３２２９ 長部　喜幸 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４８

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	Satoshi KAMIGUCHI, Vapor-phase synthesis of 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinolines from anilines and acetone over group 5-7 metal halide clusters as catalysts, Applied Catalysis A: General, 2006, Vol.309, Pages 70-75	1-9
Y	WO 2005/40392 A1 (SWEDISH BIOFUELS AB) 2005.05.06, 請求項１－５５ & JP 2007-533301 A & US 2005/0112739 A1 & EP 1680509 A1	1-9
Y	JP 62-77338 A (石川島播磨重工業株式会社) 1987.04.09, 第２頁左上欄 (ファミリーなし)	1-9
Y	Mohammed A. AL-DAOUS, Acid-base properties of γ-Al_2O_3 and MgO-Al_2O_3 supported gold nanoparticles, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, Vol.363-364, Pages 512-520	1-9
Y	Shuhei OGO, Hydrothermal synthesis of vanadate-substituted hydroxyapatites, and catalytic properties for conversion of 2-propanol, Applied Catalysis A: General, 2008, Vol.348, Pages 129-134	1-9