

(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
2013年3月14日(14.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/035270 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 31/06 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/005388
- (22) 国際出願日: 2012年8月28日(28.08.2012)
- (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 2011-193647 2011年9月6日(06.09.2011) JP
特願 2012-174359 2012年8月6日(06.08.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友
ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川
2丁目5番8号 Tokyo (JP). 公立大学法人高知工
科大学(KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒7828502 高知県香美市土佐山田町宮ノ
口185番地 Kochi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 舟橋 正彦
(FUNABASHI, Masahiko) [JP/JP]; 〒1400002 東京都
品川区東品川2丁目5番8号住友ベークライト
株式会社内 Tokyo (JP). 鎌田 徹(KAMATA, Toru)
[JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5
番8号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
西脇 永敏(NISHIWAKI, Nagatoshi) [JP/JP]; 〒
- 7828502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
番地 公立大学法人高知工科大学内 Kochi (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI, Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田7-9-2 五反田T G
ビル9階 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,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 2013/035270 A1

(54) Title: RESIN-SUPPORTED CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING RESIN-SUPPORTED CATALYST

(54) 発明の名称: 樹脂担持触媒および樹脂担持触媒の製造方法

(57) Abstract: A resin-supported catalyst containing a hardened body obtained from a thermosetting resin, and catalytically active tiny particles supported on the surface of the hardened body, wherein the thermosetting resin has a phenolic hydroxyl group.

(57) 要約: 熱硬化性樹脂の硬化体と、前記硬化体の表面に担持された触媒活性を有する微粒子と、を含み、前記熱硬化性樹脂がフェノール性水酸基を有する樹脂担持触媒。

明 細 書

発明の名称：樹脂担持触媒および樹脂担持触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂担持触媒および樹脂担持触媒の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 触媒を担体に担持させて使用した場合、反応後の複雑な系から触媒と反応生成物を容易に分離することができる。そのため、担体に担持した触媒（以下、担持触媒という。）は、回収や再使用が容易であり、特に、触媒として高価な貴金属が用いられる場合に有効な手段になる（例えば、特許文献1および2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-140643号公報

特許文献2：特開2010-22980号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：室井高城著、「工業貴金属触媒－实用金属触媒の実際と反応－」、株式会社ジェティ発行、初版、2003年5月26日、P. 6-7

非特許文献2：触媒学会編、「触媒便覧」、株式会社講談社発行、第1刷、2008年12月10日、P. 309-311

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、担持触媒において、触媒と担体との結合力は必ずしも強いものではない。このため、使用時に担体から触媒が脱離してしまい、脱離した触媒同士で互いに凝集してしまう場合があった。その場合、担持触媒を繰り返し使用することによって、触媒活性は徐々に低下してしまう。

[0006] 繰り返し使用による担持触媒の活性劣化を抑制する方法として、例えば、特許文献1に記載の方法がある。特許文献1では、熱硬化性樹脂と金属また

は金属化合物からなる触媒またはその前駆物質との混合物を、非酸化性雰囲気中で500℃以上に加熱して熱硬化性樹脂を炭化させることにより該金属または金属化合物を炭化物に担持している。熱硬化性樹脂の硬化体を炭化した場合、縮小はするもののその形状を保ったまま炭化する。一方、金属や金属化合物からなる触媒は熱硬化性樹脂が炭化する条件では安定なものが多い。このため、触媒などを熱硬化性樹脂に混合させたのち、熱硬化性樹脂を硬化させ炭化することにより、触媒物質を強固に固定化した炭素材料を得ている。

[0007] また、特許文献2には、球状の樹脂粒子表面に触媒活性を有した微粒子を担持させるとともに、この球状の樹脂粒子を覆うように熱硬化性樹脂からなる特定の厚みの被覆層を形成することが記載されている。このように熱硬化性樹脂からなる被覆層を設けることにより、使用時における触媒活性を有する微粒子の脱離が抑制され、使用後における反応生成物などからの分離、回収が容易になるとされている。

[0008] 特許文献1および2に記載の担持触媒は、担体同士が凝集してしまう可能性があった。担体同士が凝集してしまった場合、反応物が触媒と接触しにくくなるため、反応効率は低下する。すなわち、担体あたりの活性は減少する。

[0009] しかしながら、特許文献1のように、熱硬化性樹脂と触媒またはその前駆物質との混合物を加熱して熱硬化性樹脂を炭化させることにより、触媒を炭化物に担持させると、触媒が炭化物の内部にまで取り込まれてしまう。一般的に触媒反応は、反応物が到達できる触媒表面で進行する。このため、炭化物の内部、とくに反応物が到達しにくい箇所に取り込まれた触媒微粒子は、反応物との接触効率が低いため、触媒反応に利用されにくい。この点に関して、本願発明者らは、触媒の反応効率を向上させることによって、触媒活性の向上につながるとの知見を見いだした。

[0010] また、特許文献2のように、触媒を熱硬化性樹脂からなる被覆層で覆った場合、被覆層によって触媒と反応物との接触が阻害される。このため、特許

文献2に記載の触媒には、反応物と接触しにくい箇所が存在しているため、反応物との接触効率を上げる余地があった。この点に関して、本願発明者らは、触媒の反応効率を向上させることによって、触媒活性の向上につながるとの知見を見いだした。

[0011] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、繰り返し特性と利用効率に優れた樹脂担持触媒を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、熱硬化性樹脂の硬化体を触媒担体として用いる樹脂担持触媒について触媒の繰り返し特性と利用効率を向上させることについて鋭意研究を重ねた結果、フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂の硬化体を触媒担持用の担体として用いた場合、担体から触媒微粒子が脱離することを抑制できるため、触媒の利用効率に優れた担持触媒が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] 本発明によれば、
熱硬化性樹脂の硬化体と、
前記硬化体の表面に担持された触媒活性を有する微粒子と、
を含み、
前記熱硬化性樹脂がフェノール性水酸基を有する樹脂担持触媒が提供される。

[0014] さらに、本発明によれば、フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂を硬化させる硬化工程と、
前記硬化工程において得られた硬化体の表面に触媒活性を有する微粒子を担持させる担持工程と、
を含む樹脂担持触媒の製造方法が提供される。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、触媒の繰り返し特性と利用効率に優れた樹脂担持触媒を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の樹脂担持触媒、およびその製造方法の実施形態について具体例を挙げて説明する。

[0017] 本実施形態に係る樹脂担持触媒は、フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂の硬化体と、その熱硬化性樹脂の硬化体の表面に担持された触媒活性を有する微粒子（以降、「触媒微粒子」とも云う。）と、を含んでいる。

[0018] （第1の実施形態）

本実施形態における樹脂担持触媒は、触媒微粒子が熱硬化性樹脂の硬化体の表面に担持されているため、反応物が触媒微粒子に到達しやすい。そのため、触媒の利用効率が優れている。

また、本実施形態における樹脂担持触媒は触媒の繰り返し特性に優れている。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。本実施形態における樹脂担持触媒では、担体として表面にフェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂の硬化体を用いられている。そして、触媒担体に存在するフェノール性水酸基により担持されているものと考えられる。こうすることにより、触媒微粒子は、従来の担持触媒と比較して、強固に担持されているものと考えられる。したがって、触媒担体である熱硬化性樹脂の硬化体から、触媒微粒子が脱離しにくくなり、触媒の繰り返し特性と利用効率が向上したものと考えられる。

[0019] また、本実施形態に係る樹脂担持触媒において、上記でも述べたように触媒微粒子は、触媒担体である熱硬化性樹脂の硬化体に分残して存在するフェノール性水酸基に担持される。このように、本実施形態に係る樹脂担持触媒において触媒微粒子は、フェノール性水酸基に担持されるため、従来の担持触媒と比較して均一に触媒担体上に分散しているものと考えられる。このため、利用時における触媒微粒子の凝集は発生しにくくなり、触媒の繰り返し特性と利用効率が向上するものと考えられる。

[0020] <熱硬化性樹脂の硬化体>

熱硬化性樹脂の硬化体は、本実施形態において触媒担体として用いられる。熱硬化性樹脂の硬化体は、例えば、粒子状、膜状、均一な層状に形成して

いてもよい。硬化処理前の熱硬化性樹脂としては、フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂であればとくに限定されないが、フェノール樹脂またはその誘導体を含むことが好ましい。

[0021] 本実施形態における熱硬化性樹脂の硬化体は、熱硬化性樹脂のフェノール性水酸基当量が30 g / eq以上であることが好ましく、35 g / eq以上であるとさらに好ましい。熱硬化性樹脂のフェノール性水酸基当量が上記下限値以上であると、表面に水酸基を有する硬化体が得られ、利用時に触媒が脱離することを抑制できる。

[0022] また、本実施形態に係る熱硬化性樹脂の硬化体は、熱硬化性樹脂のフェノール性水酸基当量が500 g / eq以下であり、好ましくは400 g / eq以下であり、さらに好ましくは350 g / eq以下である。熱硬化性樹脂のフェノール性水酸基当量がこの範囲にあることによって、優れた触媒活性を有した樹脂担持触媒を提供できる。また、熱硬化性樹脂のフェノール性水酸基当量が上記上限値以下である場合、硬化体表面のフェノール性水酸基は多くなり、触媒の保持力は弱まることなく保つことができる。また、フェノール性水酸基当量はアセチル化法などの公知の方法によって定量できる。

[0023] 本実施形態におけるフェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを、アルカリ性、または、酸性触媒の存在下で反応させて得られるものであり、分子中に少なくとも1つ以上のフェノール性水酸基を有している。

例えば、フェノール樹脂、クレゾール樹脂、レゾルシン樹脂、キシレノール樹脂、ナフトール樹脂、ビスフェノールA樹脂、アラルキルフェノール樹脂、ビフェニルアラルキルフェノール樹脂、およびフェノール性水酸基を有するカシューナッツ油などによる変性フェノール樹脂などが挙げられる。また、フェノール性水酸基を有する物質を含む、キシレン変性フェノール樹脂、およびフェノール類とロジン、テルペン油などで変性した油変性フェノール樹脂、ゴムで変性したゴム変性フェノール樹脂などの各種変性フェノール樹脂なども使用することができる。

[0024] 上記フェノール樹脂を得るために用いるフェノール類としては、分子中に

フェノール性水酸基を有するものが好ましく、さらにはフェノール性水酸基以外の置換基を有していてもかまわない。例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールなどのクレゾール、これらを混合した混合クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールなどのキシレノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノールなどのエチルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノールなどのブチルフェノール、*p*-*tert*-アミルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、*p*-クミルフェノールなどのアルキルフェノール、フルオロフェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、ヨードフェノールなどのハロゲン化フェノール、*p*-フェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノールなどの1価フェノール置換体、および1-ナフトール、2-ナフトールなどの1価のナフトール、レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールE、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタリンなどの多価フェノール類、フェノール性水酸基を有する物質より構成されるカシューナッツ油、などが挙げられる。これらを単独または2種類以上組み合わせて使用することができる。また、これらフェノール性水酸基を有するフェノール類と他のフェノール性水酸基を含有しない物質との共重合体を使用してもかまわない。これにより、分子中に少なくとも1つ以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂を得ることができる。

[0025] また、上記フェノール樹脂を得るために用いるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ポリオキシメチレン、クロラール、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、グリオキザール、*n*-ブチルアルデ

ヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、テトラオキシメチレン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、パラキシレンジメチルエーテルなどが挙げられる。これらを単独または2種類以上組み合わせて使用することもできる。

[0026] 上記フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法としてはとくに限定されず、公知の方法を採用することができる。

[0027] 上記フェノール樹脂を得る場合の触媒としてはとくに限定されず、酸触媒、塩基触媒、遷移金属塩触媒などが挙げられる。酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸類などの無機酸、蔞酸、*p*-トルエンスルホン酸、有機ホスホン酸などの有機酸を用いることができる。また、塩基触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、アルキルアミンなどのアミン類などを用いることができる。さらに遷移金属塩触媒としては、シュウ酸亜鉛、酢酸亜鉛などが挙げられる。

[0028] 本実施形態における樹脂担持触媒のBET法による比表面積は、好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、とくに好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が上記上限値以下であると、熱硬化性樹脂の硬化体の内部まで取り込まれる触媒微粒子の量を抑制できる。そのため、触媒の利用効率をより一層向上させることができる。

[0029] また、本実施形態における熱硬化性樹脂の硬化体の形状は、とくに限定されない。固形、粉末状、球状などが挙げられ、いずれの形態でも用いることができる。あるいは、熱硬化性樹脂を有機物や無機物のフィラーと混合して成形後に硬化処理したり、他の基材に含浸した後に硬化処理しても構わない。

[0030] <触媒微粒子>

本実施形態における熱硬化性樹脂の硬化体の表面に担持される触媒微粒子

としては、触媒活性を有するものであれば金属、金属酸化物および金属化合物のいずれであってもよく、とくに限定されるものではない。例えばチタン、クロム、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミニウム、白金、鉄、亜鉛、マンガン、マグネシウム、カルシウム、銀、バナジウム、スズなどの金属ならびにその酸化物、その他の有機チタンなどの金属化合物および錯体などの中から選ばれる少なくとも1種からなるものが挙げられる。また、これらのうちの少なくとも二種類以上を含む複合体も使用することもできる。これらの中でも、とくにパラジウムまたは白金が好適に用いられる。

[0031] 触媒微粒子の平均粒子径は1 μm 以下であることが好ましい。こうすることによって、より一層優れた触媒活性を有した樹脂担持触媒を提供できる。また、平均粒子径が1 nm以上100 nm以下といったナノサイズの金属微粒子などを用いることもできる。基材および熱硬化性樹脂の硬化体と、触媒微粒子の質量比は適宜決定することができるが、例えば熱硬化性樹脂の硬化体：触媒微粒子=1：1~10000：1程度である。

[0032] 以下、本実施形態に係る樹脂担持触媒の製造方法について説明する。

[0033] 本実施形態に係る製造方法は、フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂を硬化させることにより、触媒担体となる硬化体を製造する工程と、触媒担体である硬化体の表面に触媒微粒子を担持する工程と、を有している。本実施形態に係る製造方法では、触媒担体である熱硬化性樹脂の硬化体を得た後に、触媒微粒子を担持することが好ましい。こうすることで、触媒微粒子が、触媒担体である熱硬化性樹脂の硬化体の内部に埋め込まれることを防ぐことができる。このため、樹脂担持触媒の繰り返し特性と利用効率を向上させることができる。

[0034] まず、熱硬化性樹脂を硬化処理する方法について説明する。

本実施形態における熱硬化性樹脂の硬化処理方法としてはとくに限定されないが、公知の方法を採用することができる。

[0035] 熱硬化性樹脂としてレゾール型フェノール樹脂を用いた場合は、加熱によ

り硬化させることができる。あるいは、パラトルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸などの酸類を混合し、常温または加熱により硬化させる方法などが挙げられる。

[0036] また、フェノール樹脂としてノボラック型フェノール樹脂を用いた場合は、ヘキサメチレンテトラミンなどの硬化剤を添加化合物とともに混合し、加熱して硬化させる方法、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂を添加化合物とともに混合し、加熱により硬化させる方法などが挙げられる。

[0037] 本実施形態における熱硬化性樹脂の硬化処理温度としてはとくに限定されないが、250℃以下であることが好ましい。硬化温度が上記上限値以下であると、経済的な硬化速度が得られ、かつ、フェノール樹脂の主鎖の分解を抑制できる。

[0038] <触媒微粒子の担持方法>

本実施形態における熱硬化性樹脂の硬化体への上記触媒微粒子の担持方法について詳細に説明する。本実施形態においては、熱硬化性樹脂の硬化体を作製後、その硬化体の表面に触媒微粒子を担持させることが好ましい。こうすることで、触媒微粒子が硬化体の内部に取り込まれるのを抑制することができる。

[0039] 熱硬化性樹脂の硬化体への触媒微粒子の担持は、本実施形態としてはとくに限定されないが、公知の方法を採用することができる。例えば熱硬化性樹脂の硬化体と、触媒となる金属化合物のコロイド溶液を混合し、金属化合物を還元させた後、固液分離し乾燥する方法がある。

[0040] なお、本実施形態によって得られる樹脂担持触媒は、基材表面に形成してもよい。以下、樹脂担持触媒を基材表面に形成した触媒を、「基材担持触媒」として説明する。

[0041] <基材担持触媒>

本実施形態に係る基材担持触媒は、シート状あるいは板状であることで、反応装置の形状に合わせて、種々の形状に変形させることが可能である。触

媒シートの形状は、例えば、折りたたまれた状態、丸めた状態など反応装置における反応管の形状に合わせて種々の形状に変形させることができる。シート状の樹脂担持触媒において連通孔が設けられている場合、触媒フィルターとして用いることも可能である。

[0042] <基材>

次に、基材の形状は、特に限定されるものではないが、例えば、粒子状、シート状あるいは板状が用いられる。これらの中でも、シート状あるいは板状であることが好ましい。

[0043] また、基材は多孔質体、あるいはメッシュ構造を形成したものであることが好ましく、特に、メッシュ構造を形成したものであるとさらに好ましい。こうすることで、表面積を増大させることができ、より多くの熱硬化性樹脂の硬化体を触媒担体として基材表面上に形成させることが可能となる。このため、触媒微粒子をより多く担持させることができる。したがって、基材担持触媒における反応場を増大させることにつながり、反応活性を向上させることができる。ここで、多孔質体とは、複数の凸凹を有したものでも、表面から裏面にかけて連通する孔（以下、連通孔と示す）が複数設けられたものであってもよい。

[0044] さらに、本実施形態に係る基材は、メッシュ構造を有した板状であることがより好ましい。こうすることで、触媒微粒子と反応物との接触効率を格段に向上させることが可能である。すなわち、反応活性を向上させることができ、より一層優れた触媒活性を有する基材担持触媒を提供することができる。

[0045] また、メッシュ構造を有した板状の基材を用いることで、反応場を形成している触媒微粒子に対し、未反応の反応物を常に供給することも可能である。これは反応装置に液体または気体の反応物を用いる流通式の反応槽を用いた場合、反応効率の向上に大変効果的である。このように触媒微粒子に対し、常に未反応の反応物を供給できることから、触媒微粒子の活性を向上させることが可能である。

[0046] なお、基材が連通孔を設けたものである場合、当該連通孔がハニカム構造を形成していてもよい。この場合、基材自体の機械的強度を向上させることができる。また、触媒微粒子を均一に、かつ高密度に分散させることも可能である。

[0047] 本実施形態に係る基材は、化学構造中に、カルボニル基、イミド基およびヒドロキシ基等の極性官能基を含む化合物や高分子であっても良いし、極性官能基を含まない化合物や高分子であっても良い。極性官能基を含む化合物や高分子としては、例えば、セルロース、ポリウレタン、ポリアミド、およびポリエステル等が用いられる。極性官能基を含まない化合物や高分子としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、天然ゴム、スチレンブタジエンゴムおよびブチルゴム等が用いられる。

[0048] <熱硬化性樹脂の硬化体を基材の表面に形成する方法>

本実施形態において熱硬化性樹脂の硬化体を基材の表面に形成する方法は、基材の形状によって、適宜方法を選択することができる。例えば、基材がメッシュ状である場合、固形や粉末の樹脂の溶液や液状樹脂を基材に含浸硬化する方法、固形や粉末の樹脂を加熱溶融して基材に含浸硬化する方法、等が用いられる。これに対し、基材が粒子状である場合、熱硬化性樹脂の硬化体をコーティングする方法、等が用いられる。こうすることで、基材に均一に熱硬化性樹脂の硬化体を形成することが可能である。

[0049] (第2の実施形態)

第1の実施形態において用いられている触媒微粒子の具体的な製造方法に関する。

[0050] 微粒子に触媒活性を発現させる場合、触媒担体に担持させる前に、事前に還元する必要がある。従来、触媒活性を有した触媒微粒子を得る場合、還元剤を用いて事前に触媒微粒子を還元する方法を用いていた（非特許文献1および2）。このとき用いる還元剤としては、例えば、水素、一酸化炭素、ア

ルデヒド類、カルボン酸類、アミン類、金属ヒドリド、およびヒドラジンからなる群より選択される還元剤が挙げられる。

しかしながら、還元剤を用いて事前に触媒微粒子を還元する方法は、触媒微粒子の凝集という観点では、不十分であった。

[0051] 一方、本実施形態においては、還元剤ではなく、フェノール性水酸基によって触媒微粒子を還元しており、繰り返し特性と利用効率に優れた樹脂担持触媒を製造することができる。このように、フェノール性水酸基を用いて触媒微粒子を還元することで、触媒微粒子の凝集を防ぐことができる。すなわち、フェノール性水酸基によって触媒微粒子を還元した場合、触媒担体である熱硬化性樹脂の硬化体表面に対して、触媒微粒子を均一に担持することができる。このため、反応効率の向上に繋がり、繰り返し特性と利用効率に優れた樹脂担持触媒を製造することができる。

[0052] なお、フェノール性水酸基によって触媒微粒子を還元する際、上記還元剤は、触媒微粒子を形成する材料に対して還元作用を示さず、かつフェノール性水酸基による触媒微粒子の還元反応を阻害しない程度であれば、触媒担持反応溶液中に含んでいてもよい。具体的に、上記還元剤は、触媒担持反応溶液中に、触媒微粒子を形成する材料1 molに対して、0 mol以上10 mol以下であれば、含まれていてもよく、0 mol以上5 mol以下であるとより好ましい。こうすることによって、フェノール性水酸基を有した熱硬化性樹脂の表面で、触媒微粒子を還元することができる。このため、熱硬化性樹脂の硬化体の表面に触媒微粒子を均一にかつ微細に担持することができる。よって、繰り返し特性と利用効率に優れた樹脂担持触媒を得ることができる。

[0053] また、上記還元剤は、触媒担持反応溶液中には含まれていないことが最も好ましい。こうすることによって、担持されている触媒微粒子の凝集が、従来の手法により得られた樹脂担持触媒と比べて発生しにくくなる。このため、本実施形態に係る方法により得られた樹脂担持触媒は、従来の手法により得られた樹脂担持触媒と比べて、樹脂担持触媒の繰り返し特性と利用効率

顕著に優れたものとなる。この理由は必ずしも明らかではないが、本実施形態に係る製造方法によれば、触媒微粒子を還元する際の触媒担持反応溶液中には、触媒微粒子の分散を阻害する上記還元剤分子が含まれていないため、熱硬化性樹脂の硬化体の表面に触媒微粒子を均一にかつ微細に分散したものと考えられる。このため、本実施形態に係る樹脂担持触媒は、従来の樹脂担持触媒と比較して、より強固に触媒微粒子が熱硬化性樹脂の硬化体の表面に担持されるものと考えられる。

[0054] 本実施形態と従来の樹脂担持触媒の製造方法の違いについて以下にさらに詳しく説明する。

上述したように従来の樹脂担持触媒の製造方法では、還元剤を用いて事前に触媒微粒子を還元している。ここで用いている還元剤としては、例えば、水素、一酸化炭素、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド類、ギ酸やシュウ酸などのカルボン酸類、トリエチルアミンなどのアミン類、水素化ホウ素ナトリウムや水素化アルミニウムリチウムなどの金属ヒドリド、およびヒドラジンが挙げられる。

[0055] 従来の樹脂担持触媒の製造方法のように還元剤を用いて触媒微粒子を還元する場合、以下に説明する手順で、触媒微粒子は触媒担体に担持される。まず、還元剤を用いて事前に触媒微粒子を還元する。次に、還元剤によって還元され、析出した触媒微粒子を、触媒担体に対して担持する。すなわち、従来の樹脂担持触媒の製造方法では、触媒微粒子を還元し、析出した触媒微粒子を溶液中に分散させた後、触媒微粒子を触媒担体に対し担持している。

[0056] 一方、本実施形態に係る樹脂担持触媒の製造方法では、フェノール性水酸基によって触媒微粒子を還元している。具体的には、フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂表面において触媒微粒子の還元が行われている。すなわち、本実施形態に係る樹脂担持触媒の製造方法では、触媒微粒子を触媒担体である熱硬化性樹脂の硬化体に接触させた後、触媒微粒子を還元して析出させている。この樹脂担持触媒の製造方法によれば、触媒微粒子を触媒担体に対して、均一かつ微細に担持することができる。こうすることによって、繰

り返し特性と利用効率に優れた樹脂担持触媒を製造することができる。この理由は必ずしも明らかではないが、還元された触媒微粒子の析出、および析出した触媒微粒子を触媒担体へ担持することが、ほぼ同時に起こっているためだと考えられる。すなわち、従来の樹脂担持触媒の製造方法と比べ、析出した触媒微粒子を溶媒中に分散させることなく、触媒微粒子を触媒担体に担持することができるため、触媒微粒子の凝集を高度に抑制できるものと考えられる。

[0057] 本実施形態における触媒微粒子の担持方法では、液相中でフェノール性水酸基によって触媒微粒子を還元し、フェノール性水酸基を有する触媒担体に担持する。フェノール性水酸基によって触媒微粒子を還元する際、上記還元剤を添加しないことが好ましい。こうすることによって、フェノール性水酸基を有した熱硬化性樹脂の表面において、触媒微粒子を還元することができる。このため、熱硬化性樹脂の硬化体の表面に触媒微粒子を均一にかつ微細に担持することができる。

[0058] また、本実施形態においても、熱硬化性樹脂の硬化体、触媒微粒子、基材担持触媒、基材および熱硬化性樹脂の硬化体を基材の表面に形成する方法としては、第1の実施形態に記載のものと同じものを用いることができる。

[0059] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0061] <実施例 A>

(実施例 A 1)

(フェノール樹脂の硬化体の作製)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた 5 L の円筒型セパラブルフラスコ中にフェノール 1 3 0 0 部、4 3 %ホルムアルデヒド水溶液 1 6 0 0 部、水 8 0 0 部およびトリエチルアミン 3 0 部および懸濁剤としてポリビニル

アルコール（クラレポバールPVA117、けん化度98%、重合度1700）30部を入れ100℃で3時間加熱し球状フェノール樹脂硬化体を合成した。なお、反応1時間経過時に反応物を採取し、凍結乾燥しアセチル化法でのフェノール性水酸基当量を測定したところ、フェノール性水酸基当量は115g/eqだった。合成した球状フェノール樹脂硬化体を固液分離し、150℃で乾燥し平均粒径100μmの球状フェノール樹脂硬化体を得た。

[0062]（樹脂担持触媒の調製）

酢酸パラジウム（和光純薬工業社製）5mgと、触媒担体である上記の球状フェノール樹脂硬化体500mgと、トリエチルアミン（和光純薬工業社製）0.15mLと、アセトニトリル（和光純薬工業社製）5mLを配合し、封管中、100℃で12時間加熱した。つづいて、分散液をろ過した後、ろ過物を洗浄し、乾燥することで、パラジウム粒子が表面に担持された樹脂担持触媒を得た。樹脂担持触媒中におけるパラジウム触媒の担持量は1wt%であった。また、この樹脂担持触媒の比表面積は、10m²/g以下であった。なお、パラジウム触媒の担持量は、市販の原子吸光分光光度計を用いて測定し、比表面積は窒素ガス、BET3点法で測定した。

[0063]（実施例A2）

市販のレゾール型フェノール樹脂（住友ベークライト社製、スミライトレジジン^(r)PR-50087、フェノール性水酸基当量130g/eq）50部にメチルエチルケトン50部を混合し、濾紙（ADVANTEC^(r)No. 590）に含浸して180℃で1時間乾燥しフェノール樹脂硬化体（フェノール樹脂分50wt%）を得た。さらに、実施例A1と同様の方法で樹脂担持触媒を得た。この樹脂担持触媒のパラジウム触媒の担持量は1wt%、比表面積は、20m²/gであった。

[0064]（実施例A3）

フェノール樹脂を市販のノボラック型フェノール樹脂（住友ベークライト社製、スミライトレジジン^(r)PR-310、フェノール性水酸基当量105g/eq）30部をメチルエチルケトン70部に溶解した以外は、実施例A2と

同様の方法で樹脂担持触媒（触媒担体中のフェノール樹脂分50wt%）を得た。この樹脂担持触媒のパラジウム触媒の担持量は1wt%、比表面積は、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0065]（比較例A1）

実施例A1で得られた球状フェノール樹脂硬化体を市販の炭化賦活炉で、窒素気流下および空気気流下で 900°C で炭化賦活した。さらに、実施例A1と同様の方法で樹脂活性炭担持触媒を得た。この樹脂活性炭担持触媒のパラジウム触媒の担持量は1wt%、比表面積は、 $950\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0066]（比較例A2）

フェノール性水酸基を含有しない熱硬化性樹脂の硬化体を触媒担体とした、市販のパラジウム-尿素樹脂（和光純薬工業社製、Pdエンキャット30）を比較例A2とした。このパラジウム-尿素樹脂のパラジウム触媒の担持量は4.2wt%、比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であった。

[0067]（比較例A3）

市販のパラジウム-活性炭（和光純薬工業社製、パラジウム-活性炭素）を比較例A3とした。このパラジウム-活性炭素のパラジウム触媒の担持量は5wt%、比表面積は $650\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0068]（評価試験）

担持触媒の触媒活性は、ヨードベンゼンと、アクリル酸メチルとのヘック反応で得られるトランス-桂皮酸メチルの反応収率により評価した。

ヨードベンゼン $23\ \mu\text{L}$ （ 0.20 mmol ）、アクリル酸メチル $23\ \mu\text{L}$ （ 0.25 mmol ）、トリエチルアミン $35\ \mu\text{L}$ （ 0.25 mmol ）をアセトニトリル（ 2 mL ）に溶解した。得られた溶液に担持触媒を 50 mg 加えた。混合物をオイルバスを用いて加熱し、 120°C で12時間攪拌した。反応終了後、担持触媒をろ別した。

ろ液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン：酢酸エチル=5：1）で精製し、トランス-桂皮酸メチルを得た。

なお、必要に応じて、トランス-桂皮酸メチルを取り出すことなく、反応

液を一定量取り出し、液体クロマトグラフィーを用いて分析した。以下、とくに断らない限り、反応前後のクロマトグラムの面積比から反応収率を算出した。ここで、反応収率は、 $(C_0 - C_f) / C_0 \times 100$ (%) で定義され、 C_0 は反応前のヨードベンゼンのモル数、 C_f は反応後のヨードベンゼンのモル数である。

[0069] (繰り返し試験)

反応終了後、反応液から担持触媒を一旦取り出し、洗浄した。その後、再度担持触媒として上記のヘック反応をおこなった。これらのヘック反応の一連の操作を4回繰り返した。

[0070] ヘック反応の反応収率の結果を表1に示す。従来の担持触媒に比べ、本実施形態における樹脂担持触媒は、高い反応収率を有していた。すなわち、担持した触媒の利用効率が優れていた。また、繰り返し使用してもその高い反応収率を維持していた。

[0071] [表1]

表1

	担体	比表面積 [m ² /g]	触媒担持量 [wt%/担体]	反応収率 [%]				
				繰り返し回数				
				1	2	3	4	平均
実施例 A1	フェノール樹脂の硬化物	10以下	1	99	95	95	91	95
実施例 A2	フェノール樹脂の硬化物	20	1	98	95	95	92	95
実施例 A3	フェノール樹脂の硬化物	25	1	98	94	94	93	95
比較例 A1	フェノール樹脂の炭化物	950	1	92	87	79	69	82
比較例 A2	尿素樹脂の硬化物	10以下	4.2	90	80	73	67	78
比較例 A3	活性炭	650	5	70 注)	52 注)	50 注)	48 注)	55 注)

注) 比較例A3では相当量のビスフェニル化合物が副生した

[0072] <実施例 B>

(実施例 B 1)

(フェノール樹脂の硬化体の作製)

液状フェノール樹脂 (住友ベークライト社製、スミライトレジジン PR-50087) とメタノールを重量比 1 対 1 で混合したフェノール樹脂溶液に、シート状のポリプロピレン不織布 (日本バイリーン社製) を室温で 1 分間浸し、常温で 30 分間自然乾燥した。乾燥後、90℃で 30 分間加熱し、さらに 150℃で 30 分間加熱してフェノール樹脂を 30 重量%含むシート状の

フェノール樹脂担体を得た。

[0073] (樹脂担持触媒の調製)

酢酸パラジウム (和光純薬工業社製) 10 mg と、触媒担体である上記フェノール樹脂触媒担体 1 g と、アセトニトリル (和光純薬工業社製) 10 mL を配合し、封管中、100°C で12時間加熱した。つづいて、フェノール樹脂担体をピンセットで取り出した後、洗浄し乾燥することによって、パラジウム粒子が担持されたフェノール樹脂担持触媒を得た。フェノール樹脂担持触媒中におけるパラジウム触媒の担持量は1重量%であった。パラジウム触媒の担持量は、市販の原子吸光分光光度計を用いて測定した。

[0074] (実施例 B 2)

酢酸パラジウム (和光純薬工業社製) 10 mg と、実施例 B 1 と同様に作製したフェノール樹脂担体 1 g と、トリエチルアミン (和光純薬工業社製, 酢酸パラジウムに対して 5 mol) 0.03 mL と、アセトニトリル (和光純薬工業社製) 10 mL を配合し、封管中、100°C で12時間加熱した。つづいて、フェノール樹脂担体をピンセットで取り出した後、洗浄し乾燥することによって、パラジウム粒子が担持されたフェノール樹脂担持触媒を得た。フェノール樹脂担持触媒中におけるパラジウム触媒の担持量は1重量%であった。

[0075] (実施例 B 3)

酢酸パラジウム (和光純薬工業社製) 10 mg と、実施例 B 1 と同様に作製したフェノール樹脂担体 1 g と、トリエチルアミン (和光純薬工業社製, 酢酸パラジウムに対して 50 mol) 0.3 mL と、アセトニトリル (和光純薬工業社製) 10 mL を配合し、封管中、100°C で12時間加熱した。つづいて、フェノール樹脂担体をピンセットで取り出した後、洗浄し乾燥することで、パラジウム粒子が担持されたフェノール樹脂担持触媒を得た。フェノール樹脂担持触媒中におけるパラジウム触媒の担持量は1重量%であった。

[0076] (評価試験)

担持触媒の触媒活性は、ヨードベンゼンと、アクリル酸メチルとのヘック反応で得られるトランス-桂皮酸メチルの反応収率により評価した。

ヨードベンゼン230 μ L (2.0 mmol)、アクリル酸メチル230 μ L (2.5 mmol)、トリエチルアミン350 μ L (2.5 mmol)をアセトニトリル(20 mL)に溶解した。得られた溶液に担持触媒を500 mg加えた。混合物をオイルバスを用いて加熱し、120 $^{\circ}$ Cで12時間攪拌した。反応終了後、担持触媒をピンセットによって取り出すか、あるいは濾別することによって回収した。

[0077] 濾過して得られた反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(n-ヘキサン：酢酸エチル=5：1)で精製し、トランス-桂皮酸メチルを得た。なお、必要に応じて、トランス-桂皮酸メチルを取り出すことなく、反応液を一定量採取し、液体クロマトグラフィーを用いて分析した。以下、とくに断らない限り、反応収率は、反応前後のクロマトグラムの面積比から算出した。ここで、反応収率は、 $(C_0 - C_f) / C_0 \times 100$ (%)で定義され、 C_0 は反応前のヨードベンゼンのモル数、 C_f は反応後のヨードベンゼンのモル数である。

[0078] (繰り返し試験)

反応終了後、反応液から担持触媒を回収し、洗浄した。その後、回収した担持触媒を用いて上記のヘック反応をおこなった。これらのヘック反応の一連の操作を、トランス-桂皮酸メチルの反応収率が80%を下回るまで繰り返した。その結果を下記表2に示す。

[0079]

[表2]

	実施例B1	実施例B2	実施例B3
トリエチルアミン配合量	0mL	0.03mL	0.3mL
酸化パラジウム1molに対するトリエチルアミン配合率	0mol	5mol	50mol
繰り返し試験回数毎の反応収率 (%)	1	96	98
	2	99	95
	3	100	100
	4	100	95
	5	97	98
	6	96	96
	7	95	97
	8	100	100
	9	100	91
	10	91	89
	11	100	96
	12	100	100
	13	100	100
	14	91	100
	15	98	98
	16	100	83
	17	99	78
	18	100	—
	19	100	—
	20	100	—
	21	92	—
	22	97	—
	23	100	—
	24	96	—
	25	87	—
	26	77	—

[0080] 表2より、実施例のフェノール樹脂担持触媒は、製造過程において用いる還元剤の配合量を低減させるにつれ、触媒の繰り返し使用という観点において優れたものとなる。すなわち、実施例に記載の樹脂担持触媒を用いれば、触媒を交換することなく、優れた触媒活性を長期間持続させることができる。

[0081] 本発明は以下の態様を含む。

[1-1] フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂の硬化物と、

前記熱硬化性樹脂の硬化物の表面に担持された触媒活性を有する微粒子とを含む、樹脂担持触媒。

[1-2] [1-1]に記載の樹脂担持触媒において、

前記熱硬化性樹脂のフェノール性水酸基当量が 30 g/e q 以上 500 g/e q 以下である、樹脂担持触媒。

[1-3] [1-1] または [1-2] に記載の樹脂担持触媒において、前記熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂を含む、樹脂担持触媒。

[1-4] [1-1] 乃至 [1-3] いずれか一つに記載の樹脂担持触媒において、

BET法による比表面積が、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、樹脂担持触媒。

[1-5] [1-1] 乃至 [1-4] いずれか一つに記載の樹脂担持触媒において、

前記熱硬化性樹脂の硬化物は、前記熱硬化性樹脂を 250°C 以下で硬化することにより得られる、樹脂担持触媒。

[1-6] [1-1] 乃至 [1-5] いずれか一つに記載の樹脂担持触媒において、

前記熱硬化性樹脂の硬化後に、前記触媒活性を有する微粒子を前記硬化物の表面に担持させた、樹脂担持触媒。

[1-7] [1-1] 乃至 [1-6] いずれか一項に記載の樹脂担持触媒において、

前記触媒活性を有する微粒子が、金属、金属酸化物および金属化合物のいずれか1種以上を含む、樹脂担持触媒。

[1-8] フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂を硬化処理する硬化工程と、

前記熱硬化性樹脂の硬化物の表面に触媒活性を有する微粒子を担持させる担持工程と

を含む、樹脂担持触媒の製造方法。

[1-9] [1-8] に記載の樹脂担持触媒の製造方法において、

前記熱硬化性樹脂の水酸基当量が 30 g/e q 以上 500 g/e q 以下である、樹脂担持触媒の製造方法。

[1-10] [1-8] または [1-9] に記載の樹脂担持触媒の製造方法

において、

前記熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂を含む、樹脂担持触媒の製造方法。

[1-11] [1-8] 乃至 [1-10] いずれか一つに記載の樹脂担持触媒の製造方法において、

前記硬化工程は前記熱硬化性樹脂を250℃以下で硬化する工程を含む、樹脂担持触媒の製造方法。

[0082] [2-1] フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂を硬化させる硬化工程と、

前記硬化工程において得られた硬化体の表面に触媒活性を有する微粒子を担持させる担持工程と、

を有し、

前記微粒子は、金属、金属酸化物および金属化合物のいずれか1種以上からなる材料により形成されたものであって、

前記担持工程は、前記フェノール性水酸基によって前記微粒子を還元する還元工程を含む樹脂担持触媒の製造方法。

[2-2] 前記還元工程は、水素、一酸化炭素、アルデヒド類、カルボン酸類、アミン類、金属ヒドリド、およびヒドラジンから成る群より選択される還元剤を、前記材料1molに対して、0mol以上10mol以下含有することを特徴とする[2-1]に記載の樹脂担持触媒の製造方法。

[2-3] 前記還元工程において、水素、一酸化炭素、アルデヒド類、カルボン酸類、アミン類、金属ヒドリド、およびヒドラジンからなる群より選択される還元剤は、いずれも加えないことを特徴とする[2-1]に記載の樹脂担持触媒の製造方法。

[2-4] 前記微粒子が、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミニウム、白金、鉄、亜鉛、マンガン、マグネシウム、カルシウム、銀、バナジウム、スズからなる金属ならびにその酸化物、その他の有機チタンからなる金属化合物および錯体のいずれか1種以上を含む材料により形成されたものである[2-1]乃至

[2-3] のいずれか一つに記載の樹脂担持触媒の製造方法。

[2-5] 前記熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である [2-1] 乃至 [2-4] のいずれか一つに記載の樹脂担持触媒の製造方法。

[2-6] 前記硬化工程は前記熱硬化性樹脂を 250℃以下で硬化する工程である [2-1] 乃至 [2-5] のいずれか一つに記載の樹脂担持触媒の製造方法。

[2-7] 基材を準備する工程をさらに含んでおり、

前記担持工程が、前記基材の表面に熱硬化性樹脂の前記硬化体を形成するとともに、前記熱硬化性樹脂の表面に触媒活性を有する微粒子を担持させる工程である [2-1] 乃至 [2-6] のいずれか一つに記載の樹脂担持触媒の製造方法。

[2-8] 前記熱硬化性樹脂におけるフェノール性水酸基当量が 500 g/eq 以下である [2-1] 乃至 [2-7] のいずれか一つに記載の樹脂担持触媒の製造方法。

[0083] この出願は、2011年9月6日に提出された日本出願特願2011-193647号および2012年8月6日に提出された日本出願特願2012-174359号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 熱硬化性樹脂の硬化体と、
前記硬化体の表面に担持された触媒活性を有する微粒子と、
を含み、
前記熱硬化性樹脂がフェノール性水酸基を有する樹脂担持触媒。
- [請求項2] 前記熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である請求項1に記載の樹脂担持触媒。
- [請求項3] 前記熱硬化性樹脂におけるフェノール性水酸基当量が500 g / e q以下である請求項1または2に記載の樹脂担持触媒。
- [請求項4] B E T法により測定された比表面積が300 m² / g以下である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒。
- [請求項5] 前記微粒子は、金属、金属酸化物および金属化合物のいずれか1種以上からなる材料により形成されたものである請求項1乃至4のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒。
- [請求項6] 前記微粒子は、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミニウム、白金、鉄、亜鉛、マンガン、マグネシウム、カルシウム、銀、バナジウム、スズからなる金属ならびにその酸化物、その他の有機チタンからなる金属化合物および錯体のいずれか1種以上を含む材料により形成されたものである請求項1乃至5のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒。
- [請求項7] フェノール性水酸基を有する熱硬化性樹脂を硬化させる硬化工程と、
、
前記硬化工程において得られた硬化体の表面に触媒活性を有する微粒子を担持させる担持工程と、
を含む樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項8] 前記微粒子は、金属、金属酸化物および金属化合物のいずれか1種以上からなる材料により形成されたものである請求項7に記載の樹脂担持触媒の製造方法。

- [請求項9] 前記担持工程は、前記フェノール性水酸基によって前記微粒子を還元する還元工程を含む請求項8に記載の樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項10] 前記還元工程は、水素、一酸化炭素、アルデヒド類、カルボン酸類、アミン類、金属ヒドリド、およびヒドラジンからなる群より選択される還元剤を、前記材料1 molに対して、0 mol以上10 mol以下含有する請求項9に記載の樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項11] 前記還元工程は、前記還元剤を、用いない工程である請求項10に記載の樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項12] 前記微粒子が、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミニウム、白金、鉄、亜鉛、マンガン、マグネシウム、カルシウム、銀、バナジウム、スズからなる金属ならびにその酸化物、その他の有機チタンからなる金属化合物および錯体のいずれか1種以上を含む材料により形成されたものである請求項7乃至11のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項13] 前記熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である請求項7乃至12のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項14] 前記硬化工程は前記熱硬化性樹脂を250℃以下で硬化する工程である請求項7乃至13のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項15] 前記熱硬化性樹脂におけるフェノール性水酸基当量が500 g / eq以下である請求項7乃至14のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒の製造方法。
- [請求項16] 前記微粒子は、前記熱硬化性樹脂を硬化させた後に、前記硬化体の表面に担持される請求項7乃至15のいずれか一項に記載の樹脂担持触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/005388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J31/06(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J31/06, B01J35/10, C08J7/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

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 2002-201284 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 July 2002 (19.07.2002), claims; paragraphs [0002], [0007], [0010], [0015] to [0036] (Family: none)	1-10, 12-16 11
X A	JP 07-238183 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 12 September 1995 (12.09.1995), claims; paragraphs [0014], [0016] to [0019]; examples (Family: none)	1-6 7-16
A	JP 2010-207777 A (Osaka Municipal Technical Research Institute), 24 September 2010 (24.09.2010), (Family: none)	1-16

 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
04 December, 2012 (04.12.12)Date of mailing of the international search report
18 December, 2012 (18.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/005388

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-237065 A (Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), (Family: none)	1-16
A	JP 02-307976 A (Unitika Ltd.), 21 December 1990 (21.12.1990), (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J31/06(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J31/06, B01J35/10, C08J7/04

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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 2002-201284 A (日本ペイント株式会社) 2002.07.19, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0007】, 【0010】, 【0015】 - 【0036】 (ファミリーなし)	1-10, 12-16 11
X A	JP 07-238183 A (触媒化成工業株式会社) 1995.09.12, 特許請求の範囲, 【0014】, 【0016】 - 【0019】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6 7-16
A	JP 2010-207777 A (地方独立行政法人大阪市立工業研究所) 2010.09.24, (ファミリーなし)	1-16

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 04.12.2012	国際調査報告の発送日 18.12.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 後藤 政博 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-237065 A (ミヨシ油脂株式会社) 2007.09.20, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 02-307976 A (ユニチカ株式会社) 1990.12.21, (ファミリーなし)	1-16