

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/152001 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 63/28 (2006.01) C07C 51/41 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059400
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-077074 2014 年 4 月 3 日(03.04.2014) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0
番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 前浜 誠司(MAEHAMA, Seiji); 〒7468501
山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地 東ソー株式
会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 小林 渉
(KOBAYASHI, Wataru); 〒7468501 山口県周南市開
成町 4 5 6 0 番地 東ソー株式会社 南陽事業
所内 Yamaguchi (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).

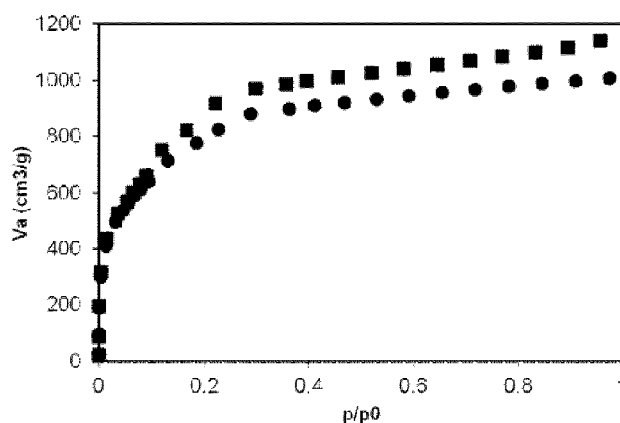
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METAL COMPLEX AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 金属錯体およびその製造方法

【図3】



(57) Abstract: Provided is a porous metal complex having terephthalic acid as ligand, the porous metal complex having both high thermal resistance and high specific surface area. The metal complex is characterized in that the metal complex has a structure in which terephthalic acid is coordinated in aluminum ion clusters, and the space group is Fd-3m. Such a metal complex can be obtained using a manufacturing method that has a reaction step in which a starting material mixture comprising an aluminum source, terephthalic acid and an aprotic solvent is reacted, the manufacturing method being characterized in that the mole ratio of water to aluminum in the starting material mixture is 1.0 or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/152001 A1



テレフタル酸を配位子とする多孔質金属錯体であって、高い耐熱性及び高比表面積を兼ね備えた多孔質金属錯体を提供する。アルミニウムイオンクラスターにテレフタル酸が配位した構造を有し、空間群が $Fd\bar{3}m$ であることを特徴とする金属錯体。この様な金属錯体は、アルミニウム源、テレフタル酸及び非プロトン性溶媒を含む原料混合物を反応させる反応工程を有する製造方法であって、前記原料混合物のアルミニウムに対する水のモル比が 1.0 以下であることを特徴とする製造方法により得ることができる。

明 細 書

発明の名称： 金属錯体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は金属錯体に関する。より詳しくは、安価、かつ実用的であって、吸着剤、触媒等の用途への適用が期待される多孔質金属錯体に関する。

背景技術

[0002] 金属イオンクラスターと有機配位子から構成される多孔質金属錯体 (Metal Organic Framework; MOF) は、ゼオライトや活性炭等と比べ、高い比表面積や細孔容積を有する。そのため、ゼオライト等の代替物質として、多孔質金属錯体はガスの吸着、分離、及び貯蔵、並びに触媒用途、更には、ドラッグデリバリー等の用途への応用が期待されている。

[0003] テレフタル酸は、多種類の金属イオンと多孔質金属錯体を形成すること、及び、工業的に安価な原料であることから、最も重要な2価の有機配位子のひとつとされている。テレフタル酸を有機配位子として含む多孔質金属錯体として、MIL-53 (Cr)、MIL-53 (Al)、MIL-53 (V)、MIL-68 (Al)、MIL-88B (Cr)、MIL-88B (Fe)、MIL-101 (Cr)、及びMIL-101 (Fe) などが具体的に挙げられる。

[0004] 例えば、非特許文献1にはクロム (Cr) イオンクラスターとテレフタル酸の配位結合で構成された、MIL-101 (Cr) が開示されている。MIL-101 (Cr) は3000 m²/g以上のBET比表面積及び、細孔径29 Åの細孔、及び細孔径34 Åの細孔を有し、なおかつ、300℃程度の耐熱性を有する。

[0005] 非特許文献2には、鉄 (Fe) イオンクラスターとテレフタル酸の配位結合で構成された、MIL-101 (Fe) が開示されている。MIL-101 (Fe) は、BET比表面積が3200 m²/gであり、なおかつ、細孔容

積が $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

[0006] アルミニウムイオンクラスターとテレフタル酸との配位結合で構成された多孔質金属錯体として、MIL-53 (Al) が非特許文献3に、MIL-68 (Al) が非特許文献4にそれぞれ報告されている。

[0007] さらに、非特許文献5には、テレフタル酸の類縁化合物を有機配位子とする多孔質金属錯体として、アルミニウム (Al) イオンクラスターと2-アミノテレフタル酸から構成される、 $\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Al)}$ が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1: Science, Vol. 309, pp. 2040-2042 (2005)

非特許文献2: Chem. Commun., Issue 48, pp. 6812-6814 (2012)

非特許文献3: Chem. Commun., Issue 24, pp. 2976-2977 (2003)

非特許文献4: J. Mater. Chem., Vol. 22, pp. 10210-10220 (2012)

非特許文献5: Chem. Mater., Vol. 23, pp. 2565-2572 (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] MIL-101 (Cr) は、毒性を有するクロムイオンを含む多孔質金属錯体であった。そのため、MIL-101 (Cr) は環境用途や生体用途で使用することはできない。さらに、MIL-101 (Cr) は、熱分解温度が 300°C であり、熱処理により劣化しやすいだけでなく、適用できる用途が限定される。また更には、MIL-101 (Cr) の合成には、200

℃以上の高温、及び毒性の高いフッ化水素（HF）の使用を必須とする。そのため、その合成には特殊な装置、管理が必要とされ、コストが高くなるという問題があった。

[0010] また、MIL-101（Fe）は、その熱分解温度が180℃程度であり、MIL-101（Cr）よりも熱処理により劣化しやすいだけでなく、適用できる用途がさらに限定される。

[0011] MIL-53（Al）の結晶構造が属する空間群はPnamであり、MIL-68（Al）の結晶構造が属する空間群はCmcmである。MIL-53（Al）及びMIL-68（Al）は、比較的高い耐熱性を有するが、このような結晶構造のため比表面積が1500m²/g程度と低かった。そのため、吸着剤等の用途としては、より高い比表面積及び細孔容積が必要とされている。

[0012] NH₂-MIL-101（Al）は、MIL-101（Cr）に類似した構造を有するため、比表面積及び細孔容積は比較的高い。しかしながら、その熱分解温度は約250℃と低い。そのため、NH₂-MIL-101（Al）は、MIL-101（Cr）に比べて使用される用途が限定される。さらに、2-アミノテレフタル酸は高価な化合物であり、2-アミノテレフタル酸を含むNH₂-MIL-101（Al）も高価であった。

[0013] このように、テレフタル酸を有機配位子とする多孔質金属錯体は、高比表面積を有するが低い耐熱性を有するもの、又は、高い耐熱性を有するが低比表面積を有するものしかなかった。

[0014] これらの課題に鑑み、本発明は、テレフタル酸を配位子とする多孔質金属錯体であって、高い耐熱性及び高比表面積を兼ね備えた多孔質金属錯体を提供することを目的とする。さらには、この様な多孔質金属錯体の簡便な製造方法を提供することを別の目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者等は、テレフタル酸を有機配位子とする多孔質金属錯体であって、高耐熱性及び高比表面積を兼ね備えるものについて検討した。その結果、

数ある金属イオンクラスターの中からアルミニウムイオンクラスターに注目し、これとテレフタル酸とからなり、特定の結晶構造を有する多孔質金属錯体が高い耐熱性と高比表面積とを兼ね備えることを見出した。さらに、このような多孔質金属錯体は、原料中の含水量に着目し、なおかつ、これを制御することではじめて得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明の要旨は以下に存する。

[1] アルミニウムイオンクラスターにテレフタル酸が配位した構造を有し、空間群が $Fd-3m$ であることを特徴とする金属錯体。

[2] BET比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする [1] に記載の金属錯体。

[3] 熱分解温度が 400°C 以上であることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の金属錯体。

[4] アルミニウム源、テレフタル酸及び非プロトン性溶媒を含む原料混合物を反応させる反応工程を有する製造方法であって、前記原料混合物のアルミニウムに対する水のモル比が 1.0 以下であることを特徴とする [1] 乃至 [3] のいずれかに記載の金属錯体の製造方法。

[5] 前記原料混合物のアルミニウム濃度が 0.01 mol/L 以上であることを特徴とする [4] に記載の製造方法。

[6] 前記原料混合物のアルミニウムに対するテレフタル酸のモル比が 0.20 以上であることを特徴とする [4] 又は [5] に記載の製造方法。

[7] 前記非プロトン性溶媒が、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N,N -ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、及び N -メチル-2-ピロリドンの群からなる少なくとも1種であることを特徴とする [4] 乃至 [6] のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明により、テレフタル酸を配位子とする多孔質金属錯体であって、高い耐熱性及び高比表面積を兼ね備えた多孔質金属錯体を提供することができ

る。さらには、本発明の金属錯体は毒性を示す金属を含まないため、ドラッグデリバリー等の用途にも適用できる金属錯体を提供することができる。

[0018] さらに、本発明の金属錯体は窒素吸着剤および触媒として使用することができ、なおかつ、これ以外の吸着剤、触媒とすることが期待できる。

[0019] 本発明の製造方法により、このような多孔質金属錯体の簡便な製造方法を提供することができる。さらには、本発明の製造方法により、アルミニウム源とテレフタル酸という安価な原料から金属錯体が得られるため、安価な金属錯体及びその製造方法として提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の金属錯体の構造（（a）アルミニウムイオンクラスター、（b）単位骨格、（c）骨格構造）

[図2]実施例1の金属錯体のXRDパターン（上：実施例1、下：対象サンプル）

[図3]実施例1の金属錯体の窒素吸着等温線（●：実施例1、■：対象サンプル）

[図4]実施例1の金属錯体のTGチャート（実線：実施例1、破線：対象サンプル）

[図5]実施例2の金属錯体のXRDパターン

[図6]実施例3の金属錯体のXRDパターン

[図7]比較例1の金属錯体のXRDパターン

[図8]比較例2の金属錯体のXRDパターン

[図9]比較例3の金属錯体のXRDパターン 以下、本発明の多孔質金属錯体について説明する。

[0021] 本発明は、金属錯体であり、より具体的には多孔質金属錯体である。多孔質金属錯体とは、金属イオンクラスターと有機配位子からなる骨格構造を有する結晶性有機金属錯体である。

[0022] 本発明の金属錯体の構造を図1に示す。本発明の金属錯体は、金属イオンクラスターとしてのアルミニウム（Al）イオンクラスターにテレフタル酸

が配位した構造である。より具体的には、本発明の金属錯体は、 Al_3-O からなるアルミニウムイオンクラスター（図1（a））の各アルミニウムイオン（ Al^{3+} ）にテレフタル酸アニオンが配位した四面体を単位骨格とする（図1（b））。本発明の金属錯体の骨格構造は、当該単位骨格が連続して結合し、MTN型ゼオライトと類似した3次元構造を有する（図1（c））。なお、当該単位骨格はMTNフレームワークの各頂点に相当する位置に存在する。

[0023] 本発明の金属錯体の空間群は $Fd-3m$ である。すなわち、本発明の金属錯体の結晶構造の対称性が、空間群 $Fd-3m$ に属する。本発明の金属錯体は、アルミニウムイオンクラスター及びテレフタル酸からなる骨格構造を有し、当該空間群に属する結晶構造を有することにより、高い耐熱性及び高い比表面積を兼ね備える。さらには、細孔容積が多くなりやすい。

[0024] 本発明の金属錯体は、粉末X線回折（以下、「XRD」とする。）パターンにおいて、 $2\theta = 3 \sim 17^\circ$ の範囲に特徴的なピークを有する。すなわち、本発明の金属錯体のXRDパターンは、少なくともとも $2\theta = 5.10 \pm 0.1^\circ$ 、 $5.85 \pm 0.1^\circ$ 、 $8.40 \pm 0.1^\circ$ 、及び $9.00 \pm 0.1^\circ$ に中強度のXRDピーク、及び $2\theta = 4.90 \pm 0.1^\circ$ 、 $5.55 \pm 0.1^\circ$ 、及び、 $16.50 \pm 0.1^\circ$ に弱強度のXRDピークを有する。本発明の金属錯体の特徴的なXRDピークを表1に示す。

[0025]

[表1]

2 θ (°)	回折強度
4.90 $\pm$ 0.1	60 $\pm$ 20
5.10 $\pm$ 0.1	85 $\pm$ 20
5.55 $\pm$ 0.1	60 $\pm$ 20
5.85 $\pm$ 0.1	70 $\pm$ 20
8.40 $\pm$ 0.1	85 $\pm$ 20
9.00 $\pm$ 0.1	100
16.50 $\pm$ 0.1	25 $\pm$ 20

回折強度は 2 θ =9.00 $\pm$ 0.1° を 100 としたときの相対値

[0026] 本発明の金属錯体の空間群及び結晶構造は、MIL-101 (Cr) の XRD パターンと比較することで同定することができる。MIL-101 (Cr) は金属イオンクラスターとしてクロムイオンクラスターを有し、これにテレフタル酸が配位した多孔質金属錯体であり、その空間群が Fd-3m である。このように、MIL-101 (Cr) と同様な結晶構造及び空間群を有することをもって、本発明の金属錯体の結晶構造及び空間群を同定することができる。

[0027] 従来のテレフタル酸を有機配位子として含む多孔質金属錯体と比べて、本発明の金属錯体はより高い耐熱性を有する。そのため、本発明の金属錯体の熱分解温度は 400℃ 以上、更には 450℃ 以上である。本発明の金属錯体は 400℃ 以上であっても、有機配位子の熱分解やアルミニウムイオンクラスター中のアルミニウム-酸素間の結合の熱的な解離が生じにくい。このような高い耐熱性を有することで、本発明の金属錯体を高温下で使用する触媒や吸着剤などの用途で使うことができる。熱分解温度が高いほど、使用できる用途が広がるため、本発明の金属錯体の熱分解温度は 490℃ 以上、更には 495℃ 以上、また更には 500℃ 以上であることが好ましい。本発明の金属錯体の熱分解温度として、例えば、400℃ 以上 600℃ 以下、更には 400℃ 以上 500℃ 以下、また更には 490℃ 以上 500℃ 以下、ま

た更には495℃以上500℃以下を挙げることができる。

[0028] 本発明において、金属錯体の熱分解温度は熱重量分析（TG分析）により求めることができる。

[0029] 本発明の金属錯体は高い比表面積を有する。本発明の金属錯体の比表面積は、BET比表面積として1500m²/g以上、更には2500m²/g以上、また更には3000m²/g以上である。比表面積が高いほど適用できる用途が多くなるため、本発明の金属錯体のBET比表面積は3200m²/g以上であることが好ましい。

[0030] 本発明の金属錯体のBET比表面積は4500m²/g以下、更には4000m²/g以下である。好ましいBET比表面積の範囲として、例えば、3000m²/g以上4500m²/g以下、更には3030m²/g以上4500m²/g以下、また更には3200m²/g以上4500m²/g以下、また更には3000m²/g以上4000m²/g以下、また更には3030m²/g以上4000m²/g以下、また更には3200m²/g以上4000m²/g以下を挙げることができる。本発明の金属錯体のより具体的なBET比表面積として、3030m²/g以上3260m²/g以下、更には3200m²/g以上3260m²/g以下を挙げることができる。

[0031] BET比表面積は窒素吸着法により測定することができる。例えば、乾燥処理した金属錯体を真空脱気した後、77Kで窒素ガスを導入し、その平衡圧と吸着量を測定して吸着等温線を得る。得られた吸着等温線からBET比表面積を求めればよい。

[0032] 本発明の金属錯体は細孔容積が0.9cm³/g以上、更には1.0cm³/g以上、また更には1.5cm³/g以上である。細孔容積が多くなるほど被吸着物質の吸着量が多くなりやすい。

[0033] 本発明の金属錯体を触媒、吸着剤又はドラッグデリバリーシステムなどの用途で使用する場合、例えば、細孔容積は4.0cm³/g以下、更には3.0cm³/g以下であればよい。本発明の金属錯体をこれらの用途で使用する場合、その細孔容積は0.9cm³/g以上4.0cm³/g以下、更には1

、 $0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $4.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、また更には $1.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $4.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、また更には $1.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $4.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、また更には $1.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、また更には $1.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下を例示することができる。本発明の金属錯体のより具体的な細孔容積として、 $1.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $1.89\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、更には $1.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $1.89\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下を挙げることができる。

[0034] 上記の様に、本発明の金属錯体はMIL-101 (Cr)と同様な構造を有する。そのため、本発明の金属錯体は細孔径 $29\text{ \AA}$ の細孔、及び細孔径 $34\text{ \AA}$ の2種類の細孔を有する。

[0035] 次に、本発明の金属錯体の製造方法について説明する。

[0036] 本発明の金属錯体は、アルミニウム源、テレフタル酸及び非プロトン性溶媒を含む原料混合物を反応させる反応工程を有する製造方法であって、前記原料混合物のアルミニウムに対する水のモル比が 1.0 以下であることを特徴とする製造方法により得ることができる。

[0037] 本発明の製造方法は、アルミニウム源、テレフタル酸及び非プロトン性溶媒を含む原料混合物を反応させる反応工程を有する。非プロトン性溶媒中でアルミニウム源及びテレフタル酸を反応させ、これを結晶化することで本発明の金属錯体を得ることができる。

[0038] 反応工程における原料混合物のアルミニウムに対する水のモル比 (mol/mol) (以下、「 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 」とする。)は 1.0 以下、更には 0.5 以下、また更には 0.2 以下である。 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ が 1.0 を超えると、本発明の金属錯体を得られない。例えば、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ が 1.0 を超えた場合、得られる金属錯体は空間群が $Fd-3m$ 以外の金属錯体、例えば、MIL-53 (Al)やMIL-68 (Al)、又はこれらを含んだ金属錯体となる。 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ は 1.0 以下であればよいが、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ は 0.1 以下、更には 0.05 以下であってもよい。

[0039] なお、原料混合物中の水 (H_2O) にはアルミニウム源やテレフタル酸、更

には非プロトン性溶媒のいずれかに由来する結晶水、吸着水及びその他の水を含む。

[0040] アルミニウム源は、アルミニウムを含む化合物であり、なおかつ、原料混合物中の H_2O/AI が1.0以下となるものであればよい。アルミニウム源として、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム6水和物、フッ化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウム16水和物、硝酸アルミニウム、硝酸アルミニウム9水和物、水酸化アルミニウム、アルミニウムエトキシド、及びアルミニウムイソプロポキシドの群から選ばれる少なくとも1種、更には塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムエトキシド、及びアルミニウムイソプロポキシドの群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

[0041] 原料混合物中の H_2O/AI をより低くするため、アルミニウム源は、ハロゲン化アルミニウムの無水物、更には無水塩化アルミニウムであることが好ましい。アルミニウム源は固体であってもよく、非プロトン性溶媒に溶解したアルミニウム源溶液であってもよい。

[0042] 原料混合物のアルミニウム濃度として、0.01mol/L以上、更には0.03mol/L以上を挙げることができる。また、アルミニウム濃度は、2.0mol/L以下、更には1.0mol/L以下であればよい。

[0043] テレフタル酸は吸着水などの水分が少ないものであればよく、原料混合物中の H_2O/AI が1.0以下となるものであればよい。テレフタル酸は、1位と4位にカルボン酸基を有するベンゼン環からなる芳香族化合物であり、カルボン酸基以外の置換基を有さない芳香族化合物である。したがって、アミノテレフタル酸やメチルテレフタル酸など、カルボン酸基以外の置換基を有するテレフタル酸は含まれない。テレフタル酸は、その純度が90重量%以上、好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上であることが好ましい。テレフタル酸は固体であってもよく、非プロトン性溶媒に

溶解されたテレフタル酸溶液であってもよい。

- [0044] 原料混合物中のテレフタル酸濃度は、原料混合物中のアルミニウムに対するテレフタル酸のモル比 (mol/mol) (以下、「 TA/Al 」とする) として、0.2以上、更には0.4以上を挙げることができる。 TA/Al が0.2以上であることで、本発明の金属錯体の収率が高くなる傾向がある。 TA/Al は1.2以下、更には1.0以下であれば、十分な収率で本発明の金属錯体を得られる。 TA/Al として、例えば、0.2以上1.2以下、更には0.4以上1.2以下、また更には0.4以上1.0以下を挙げることができる。
- [0045] 非プロトン性溶媒は、プロトン供与性を有さない極性又は非極性の溶媒であり、なおかつ、原料混合物中の $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ が1.0以下となるものであればよい。具体的な非プロトン性溶媒として、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、及びN-メチル-2-ピロリドンの群からなる少なくとも1種を挙げることができる。本発明の金属錯体を得られやすくなることから、非プロトン性溶媒は、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、及びN, N-ジエチルホルムアミドの群から選ばれる少なくとも1種、更にはN, N-ジメチルホルムアミドであることが好ましい。
- [0046] 反応工程における反応は、例えば、アルミニウム源、テレフタル酸、及び非プロトン性溶媒を混合して原料混合物を得た後に当該原料混合物を所定の反応温度として結晶化させること、アルミニウム源又はテレフタル酸のいずれか一方の原料と非プロトン性溶媒とを混合した後、所定の反応温度としてから、テレフタル酸又はアルミニウム源の他方の原料をこれに混合して原料混合物とし、当該原料混合物を結晶化させること、並びに、非プロトン性溶媒を所定の反応温度とした後、アルミニウム源、テレフタル酸、又はこれらの混合物を非プロトン性溶媒に混合して原料混合物とし、当該原料混合物を結晶化させることが挙げられる。

- [0047] 反応工程においては、原料混合物を加熱することでこれを結晶化して本発明の金属錯体を得る。反応工程では上記の原料混合物を使用するため、高い反応温度を必要としない。そのため、反応工程における反応温度は200℃未満、更には170℃以下、また更には160℃以下、また更には130℃以下とすることができる。反応温度は90℃以上、更には100℃以上、また更には110℃以上であれば、原料混合物の結晶化が促進されやすくなる。反応時間との兼ね合いから、反応温度は90℃以上、150℃以下であることが好ましい。反応温度として、例えば、90℃以上200℃未満、更には90℃以上170℃以下、また更には90℃以上160℃以下、また更には100℃以上200℃未満、また更には110℃以上200℃未満、また更には110℃以上170℃以下を挙げることができる。
- [0048] 反応中に反応温度を変化させてもよい。例えば、上記の温度範囲であれば、反応中の温度は反応開始温度より高い温度としてもよく、反対に、反応開始温度より低い温度としてもよい。
- [0049] 反応工程において、温度が高くなるほど反応に要する時間が短くなる傾向がある。反応時間として、0.5時間以上、36時間以下、更には1時間以上、24時間以下を挙げることができる。
- [0050] 反応工程は1気圧以上、2気圧以下で行うことができる。一般的な反応装置を使用することができるため、反応工程は開放系、例えば、大気中で行われることが好ましい。一方、反応工程はオートクレーブ等の密閉型反応器を用いてさらに高い圧力で反応させてもよい。
- [0051] 反応工程において、反応は原料混合物を静置して行われてもよいが、原料混合物を攪拌しながら反応させてもよく、攪拌した後にこれを停止し、静置しながら反応させてもよい。反応の初期段階、例えば、テレフタル酸とアルミニウム源とが反応温度にて反応を開始してから1時間以内に原料混合物を攪拌しながら反応させることにより、本発明の金属錯体を得られやすくなる。
- [0052] 本発明の製造方法において、反応工程の後に洗浄工程又は焼成工程を含ん

でいてもよい。

[0053] 洗浄工程では、金属錯体に付着した不純物を除去することができる。洗浄方法は任意であるが、原料混合物に含まれる非プロトン性溶媒と同じ種類の溶媒や、アルコールなどにより洗浄することが挙げられる。

[0054] 焼成工程では、未反応のテレフタル酸や、金属錯体に吸着する溶媒を除去する。焼成方法は任意であるが、種々のガス雰囲気や減圧下における加熱処理を挙げることができる。加熱処理の条件としては、例えば、乾燥空気、乾燥窒素気流下及び減圧下のいずれか任意の雰囲気中、 $100\sim500^{\circ}\text{C}$ で $1\sim100$ 時間加熱処理する方法が挙げられる。

実施例

[0055] 以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に何ら制限されるものではない。以下、評価方法及び評価条件を示す。

[0056] (結晶構造の同定)

試料の結晶構造をXRD測定により測定した。得られた試料のXRDパターンと、対象サンプルのXRDパターンとを対比することで、その結晶構造及び空間群を同定した。XRD測定の測定装置及び測定条件は以下のとおりである。

装置 : M03XHF、マックスサイエンス社製

X線源 : Cu-K α 線

測定範囲 : $2\theta = 3\sim43^{\circ}$

ステップ幅 : $0.02^{\circ}/\text{sec}$

なお、対象サンプルとして、以下に示した方法で合成したMIL-101(Cr)を使用した。

[0057] (BET比表面積および細孔容積)

試料のBET比表面積及び細孔容積はBET多点法により測定した。BET比表面積及び細孔容積の測定装置及び測定条件は以下のとおりである。

装置 : BELSORP 28SA、日本ベル株式会社製

解析ソフトウェア：BELMaster バージョン5.3.3.0

前処理：200℃、6.5時間、脱気処理

吸着ガス：窒素

吸脱着温度：-196℃（窒素の沸点）

比表面積の算出に用いた平衡相対圧： $0.05 < p/p_0 < 0.15$ 。

[0058] （熱分解温度の評価）

試料の熱分解温度をTGにより測定した。TG測定の測定装置及び測定条件は以下のとおりである。

装置：TG/DTA6300、SEIKO社製

温度範囲：20～600℃

昇温速度：10℃/min

ガス雰囲気：乾燥空気

TG測定により得られた重量減少曲線の変曲点における接線と、基線との延長線との交点に対応する温度を熱分解温度とした。

[0059] （対象サンプルの合成）

本発明の金属錯体の結晶構造及び空間群を同定するために、対象サンプルとしてMIL-101(Cr)を合成した。MIL-101(Cr)は、非特許文献1のMIL-101(Cr)の合成方法に準じた方法で合成した。

[0060] すなわち、テフロン（登録商標）内筒密閉容器に硝酸クロム9水和物1.20g（3mmol）、テレフタル酸0.498g（3mmol）、フッ化水素3mmol、及び脱イオン水15mLを混合し、これを220℃で8時間加熱した。自然放冷後、粗いグラスフィルターで未反応のテレフタル酸を取り除いた後、アセトンでリンス洗浄した。洗浄後、窒素気流下、100℃で3時間乾燥させることで淡緑色固体1.21gを得、これを対象サンプルとした。また、対象サンプルのBET比表面積は3370m²/g、また細孔容積は1.84cm³/gであった。

[0061] 当該対象サンプルのXRDパターンは、非特許文献1のFig. 4に記載された空間群Fd-3mのMIL-101(Cr)のXRDパターン、及び

参考文献 (Chem. Commun., pp. 4192–4194 (2008)) の Fig. S3 に記載された計算による MIL-101 (Cr) の XRD パターンと同様なパターンを示した。これより、対象サンプルは空間群 $Fd-3m$ の MIL-101 (Cr) であることが確認された。

[0062] 実施例 1

<合成>

200 mL のナスフラスコに無水塩化アルミニウム 0.67 g (5.0 mmol)、テレフタル酸 0.50 g (3.0 mmol) 及び、含水量 10 重量 ppm 以下の N, N-ジメチルホルムアミド (以下、「DMF」とする。) 120 mL を混合して原料混合物を得た。原料混合物の H_2O/AI は検出限界 (0.02) 以下、 TA/AI は 0.6、及びアルミニウム濃度は 0.042 mol/L であった。

[0063] 当該原料混合物を攪拌しながら 20 分で 110℃ まで加熱し、攪拌を継続したまま 110℃ で 3 時間保持した。その後、攪拌を停止し、110℃ で 12 時間静置することで白色固体状の金属錯体を得た。

[0064] 当該金属錯体をろ過して回収し、20 mL の DMF で洗浄した後に、20 mL のエタノールでリンス洗浄した。洗浄後の金属錯体を、窒素気流下、100℃ で 3 時間乾燥することで 0.66 g の粗製物を得た。当該粗製物 0.50 g をエタノール 25 mL に分散させ、80℃ で 12 時間洗浄した。洗浄後、ろ過後、乾燥窒素流通下、100℃ で 6 時間加熱することで本実施例の金属錯体とした。

[0065] <評価>

本実施例の金属錯体の XRD パターンは、対象サンプルの XRD パターンと同一であった。これより、本実施例の金属錯体は、空間群 $Fd-3m$ であり、MIL-101 (Cr) と同一の結晶構造を有することが確認できた。本実施例の金属錯体の XRD パターンを図 2 に示し、主な XRD ピークを表 2 に示した。

[0066]

[表2]

実施例 1		対象サンプル (MIL-101(Cr))	
2 θ	回折強度	2 θ	回折強度
4.88	60	4.92	37
5.08	87	5.22	57
5.56	62	5.72	32
5.82	70	5.96	40
8.40	84	8.52	62
9.00	100	9.12	100
16.58	27	16.56	26

回折強度は 2 θ =9.00° (実施例 1)、2 θ =9.12° (対象サンプル)
の強度を 100 としたときの相対値

[0067] 本実施例の金属錯体は、比表面積が 3 0 3 0 m²/g、及び細孔容積が 1.5 6 c m³/g であった。これにより当該金属錯体は高い比表面積と細孔容積を有していることが確認された。

[0068] 当該金属錯体および対象サンプル (M I L - 1 0 1 (C r)) の窒素吸着等温線を図 3 に示した。当該金属錯体は、その吸着等温線は M I L - 1 0 1 (C r) と同様な吸着挙動を示すことが確認された。これにより、当該金属錯体が M I L - 1 0 1 (C r) と同様な細孔構造を有すること、すなわち、細孔径 2 9 Å の細孔、及び細孔径 3 4 Å の 2 種類の細孔を有することが示唆された。また、本発明の金属錯体が窒素吸着剤として適用できることが確認された。

[0069] 本実施例の金属錯体及び対象サンプルの熱分解挙動を図 4 に示した。本実施例の金属錯体の熱分解温度は 5 0 0 °C であったのに対し、M I L - 1 0 1 (C r) の熱分解温度は 3 1 0 °C であった。これより、M I L - 1 0 1 (C r) と有機配位子、結晶構造及び空間群が同じであるにも関わらず、本実施例の金属錯体は M I L - 1 0 1 (C r) と比べて著しく高い熱分解温度を有することが確認された。結果を表 3 に示した。

[0070] 実施例 2

<合成>

200 mL のナスフラスコに無水塩化アルミニウム 0.67 g (5.0 mmol)、テレフタル酸 0.50 g (3.0 mmol)、及び、含水量 250 重量 ppm の DMF 60 mL を混合し、原料混合物を得た。当該原料混合物の H_2O/Al は 0.16、 TA/Al は 0.6、及びアルミニウム濃度は 0.083 mol/L であった。

[0071] 当該原料混合物を攪拌しながら 20 分で 130℃ まで加熱し、攪拌を継続したまま 130℃ で 3 時間保持した。その後、攪拌を停止し、130℃ で 12 時間静置することで白色固体状の金属錯体を得た。

[0072] 当該金属錯体をろ過して回収し、20 mL の DMF で洗浄した後に、20 mL のエタノールでリンス洗浄した。洗浄後の金属錯体を、窒素気流下、100℃ で 3 時間乾燥することで 0.87 g の粗製物を得た。

[0073] 当該粗製物 0.50 g をエタノール 25 mL に分散させ、80℃ で 12 時間洗浄した。洗浄後、ろ過後、乾燥窒素流通下、100℃ で 6 時間加熱することで本実施例の金属錯体とした。

<評価>

本実施例の金属錯体の XRD パターンから、本実施例の金属錯体は MIL-101 (Cr) と同等な XRD パターンを有することが確認された。XRD パターンを図 5 に、結果を表 3 に示した。

[0074] 実施例 3

<合成>

200 mL のナスフラスコに無水塩化アルミニウム 0.67 g (5.0 mmol)、テレフタル酸 0.50 g (3.0 mmol) および含水量 125 重量 ppm の N, N-ジメチルホルムアミド 60 mL を混合し、原料混合物を得た。当該原料混合物の H_2O/Al は 0.08、 TA/Al は 0.6、及びアルミニウム濃度は 0.083 mol/L であった。

[0075] 当該原料混合物を攪拌しながら 20 分で 110℃ まで加熱し、攪拌を継続

したまま 110℃で1時間保持した。その後、160℃に加熱して原料混合物を還流させながら、2時間反応させることで白色固体状の金属錯体を得た。

[0076] 当該金属錯体をろ過して回収し、20 mLのDMFで洗浄した後に、20 mLのエタノールでリンス洗浄した。洗浄後の金属錯体を、窒素気流下、100℃で3時間乾燥することで0.75 gの粗製物を得た。

[0077] 当該粗製物0.50 gをエタノール25 mLに分散させ、80℃で12時間洗浄した。洗浄後、ろ過後、乾燥窒素流通下、100℃で6時間加熱することで本実施例の金属錯体とした。

[0078] <評価>

本実施例の金属錯体のXRDパターンから、本実施例の金属錯体はMiller-101 (Cr) と同等なXRDパターンを有することが確認できた。XRDパターンを図6に、結果を表3に示した。

[0079] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3
空間群	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m
BET比表面積(m ² /g)	3030	3200	3260
細孔容積(cm ³ /g)	1.56	1.75	1.89
熱分解温度(℃)	500	495	495

[0080] 比較例1

<合成>

DMFとして、含水量が1000重量ppmのDMFを使用したこと以外は実施例2と同様な方法により、本比較例の金属錯体を得た。本比較例において、原料混合物のH₂O/AIは1.05、TA/AIは0.6、及びアルミニウム濃度は0.083 mol/Lであった。得られた粗製物は0.72 gの白色固体であった。

[0081] <評価>

実施例 1 と同様にして本比較例の金属錯体を評価した。得られた X R D パターンは $2\theta = 5.82^\circ$ の X R D ピークを有していなかった。また、当該 X R D パターンより、本比較例の金属錯体は M I L - 5 3 (A I) であり、その空間群は P n a m であることが確認された。また、B E T 比表面積は $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 、及び、細孔容積は $0.62\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。X R D パターンを図 7 に、結果を表 4 に示した。

[0082] 比較例 2

<合成>

アルミニウム源として塩化アルミニウム 6 水和物 1.21 g (5.0 mmol) を使用したこと以外は実施例 2 と同様な方法により、本比較例の金属錯体を得た。本比較例において、原料混合物はアルミニウム源の水和物に由来する水 (H_2O) を含むため、その $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ は 6.0 以上である。また、原料混合物の TA/Al は 0.6、及びアルミニウム濃度は 0.083 mol/L であった。得られた粗製物は 0.68 g の白色固体であった。

[0083] <評価>

実施例 1 と同様にして本比較例の金属錯体を評価した。得られた X R D パターンは $2\theta = 5.82^\circ$ の X R D ピークを有していなかった。また、当該 X R D パターンより、本比較例の金属錯体は M I L - 5 3 (A I) であり、その空間群は P n a m であることが確認された。また、B E T 比表面積は $1030\text{ m}^2/\text{g}$ 、及び、細孔容積は $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。X R D パターンを図 8 に、結果を表 4 に示した。

[0084] 比較例 3

<合成>

DMF を 120 mL としたこと、及び、反応温度を 120°C としたこと以外は比較例 2 と同様な方法により、本比較例の金属錯体を得た。本比較例において、原料混合物はアルミニウム源の水和物に由来する水 (H_2O) を含むため、その $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ は 6.0 以上である。また、原料混合物の TA/Al は 0.6、及びアルミニウム濃度は 0.042 mol/L であった。得られ

た粗製物は0.80gの白色固体であった。

[0085] <評価>

実施例1と同様にして本比較例の金属錯体を評価した。得られたXRDパターンは $2\theta = 5.82^\circ$ のXRDピークを有していなかった。また、当該XRDパターンより、本比較例の金属錯体はMIL-68(AI)であり、その空間群はCmcmであることが確認された。また、BET比表面積は $1420\text{ m}^2/\text{g}$ 、及び、細孔容積は $0.87\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。XRDパターンを図9に、結果を表4に示した。

[0086] [表4]

	比較例1	比較例2	比較例3
空間群	Pnam	Pnam	Cmcm
BET 比表面積(m^2/g)	1100	1030	1420
細孔容積(cm^3/g)	0.62	0.60	0.87
熱分解温度($^\circ\text{C}$)	530	525	510

[0087] これらの比較例より、 $\text{H}_2\text{O}/\text{AI}$ が0.50を超えた原料混合物を用いた場合、MIL-53(AI)またはMIL-68(AI)が得られることが確認された。特に、比較例1は、実施例2と $\text{H}_2\text{O}/\text{AI}$ 以外は同じである。このように、原料混合物中の水の量に着目し、これを制御することで本発明の金属錯体を得られることが確認された。

[0088] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正をくわえることができることは当業者にとって明らかである。

[0089] なお、2014年4月3日に出願された日本特許出願2014-077074号、の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

産業上の利用可能性

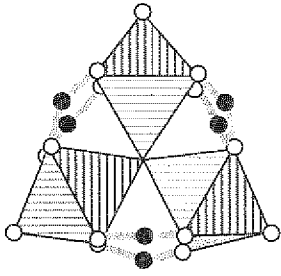
[0090] 本発明の金属錯体は、高い耐熱性及び高比表面積を兼ね備え、さらには高い細孔容積を有する。そのため、本発明の金属錯体は、水素、二酸化炭素、窒素、並びにメタン及びプロパン等の炭化水素やこれらの混合ガスのガス吸着、分離、又は貯蔵に適用できる。さらに、本発明の金属錯体は、これをそのまま触媒として適用することや、白金やパラジウム等の貴金属を表面に固定化した上で触媒として適用することができる。

請求の範囲

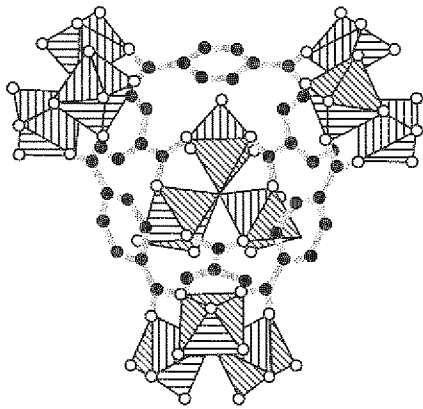
- [請求項1] アルミニウムイオンクラスターにテレフタル酸が配位した構造を有し、空間群が $Fd-3m$ であることを特徴とする金属錯体。
- [請求項2] BET比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の金属錯体。
- [請求項3] 熱分解温度が 400°C 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属錯体。
- [請求項4] アルミニウム源、テレフタル酸及び非プロトン性溶媒を含む原料混合物を反応させる反応工程を有する製造方法であって、前記原料混合物のアルミニウムに対する水のモル比が1.0以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の金属錯体の製造方法。
- [請求項5] 前記原料混合物のアルミニウム濃度が 0.01 mol/L 以上であることを特徴とする請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記原料混合物のアルミニウムに対するテレフタル酸のモル比が0.20以上であることを特徴とする請求項4又は5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記非プロトン性溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、及びN-メチル-2-ピロリドンの群からなる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4乃至6のいずれかに記載の製造方法。

[図1]

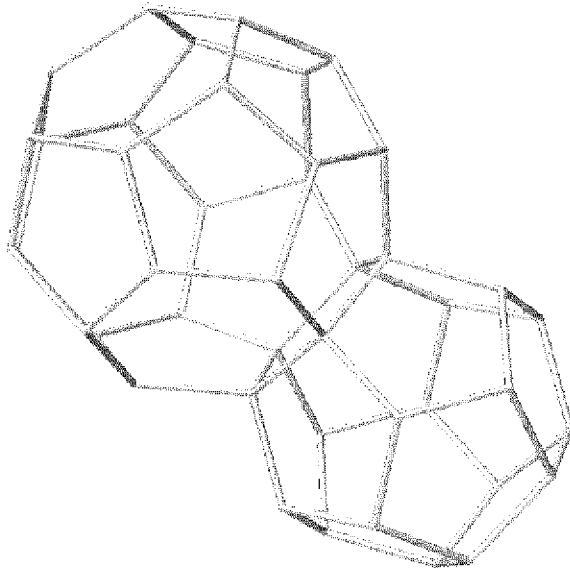
(a)



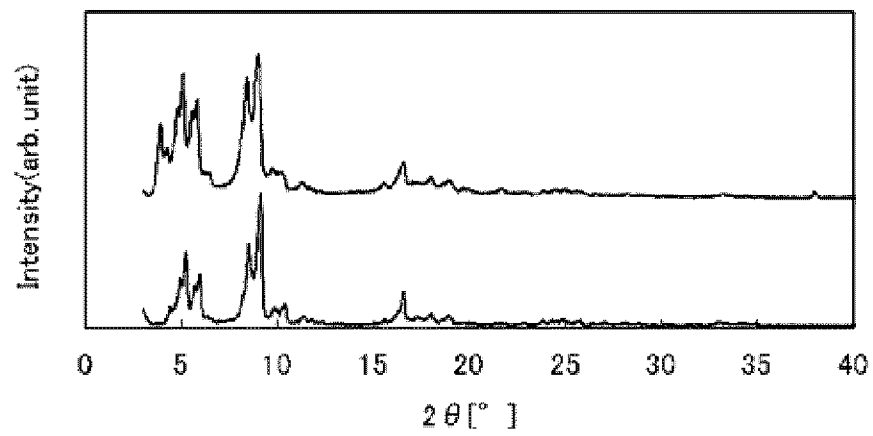
(b)



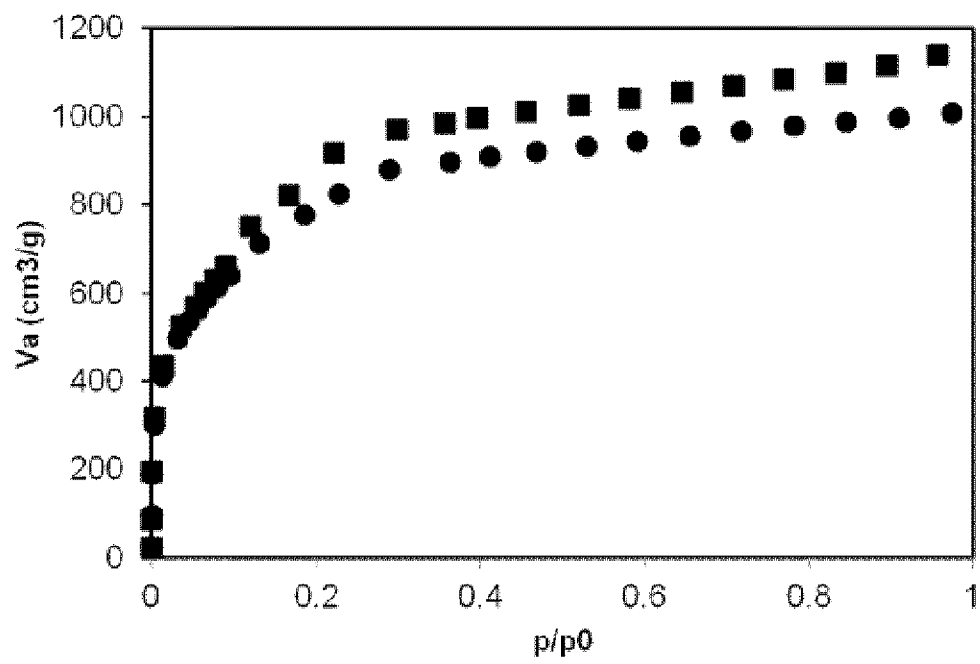
(c)



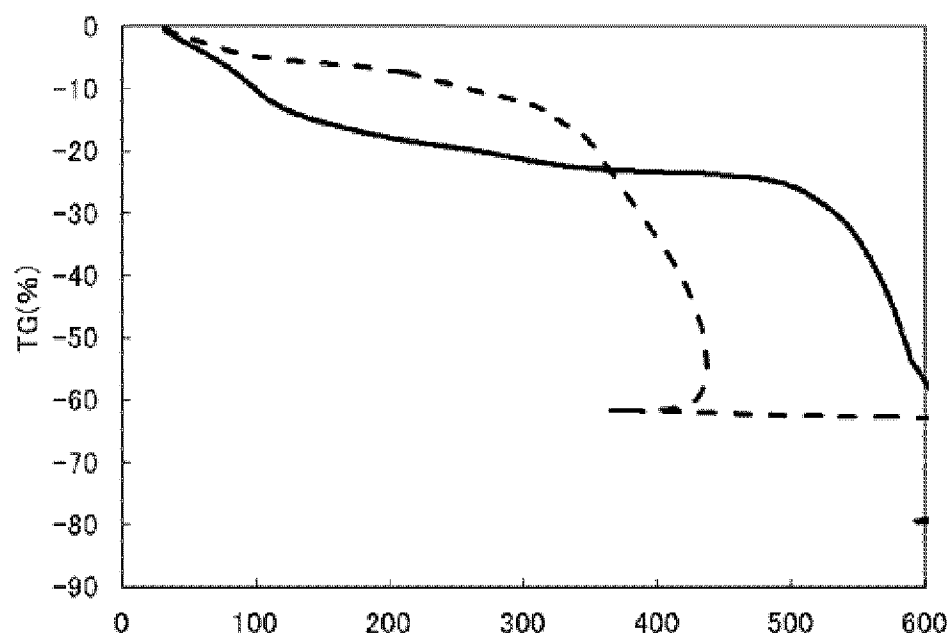
[図2]



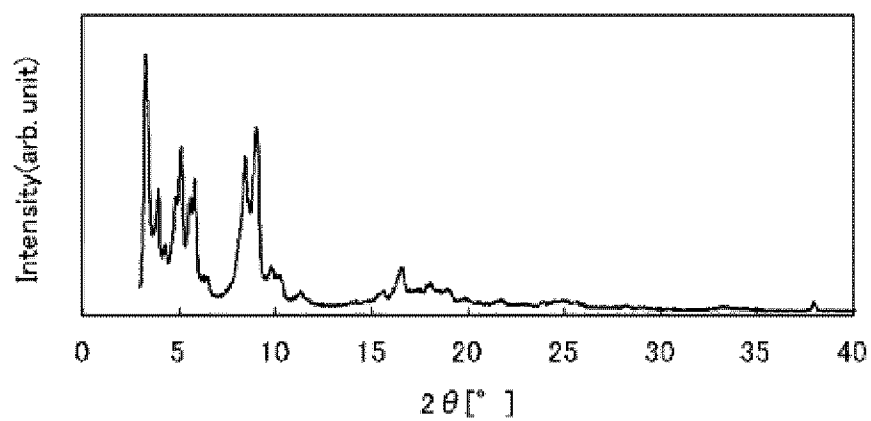
[図3]



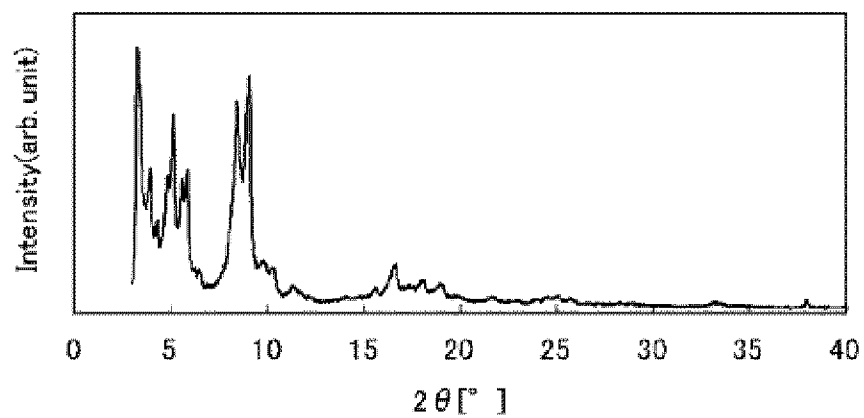
[図4]



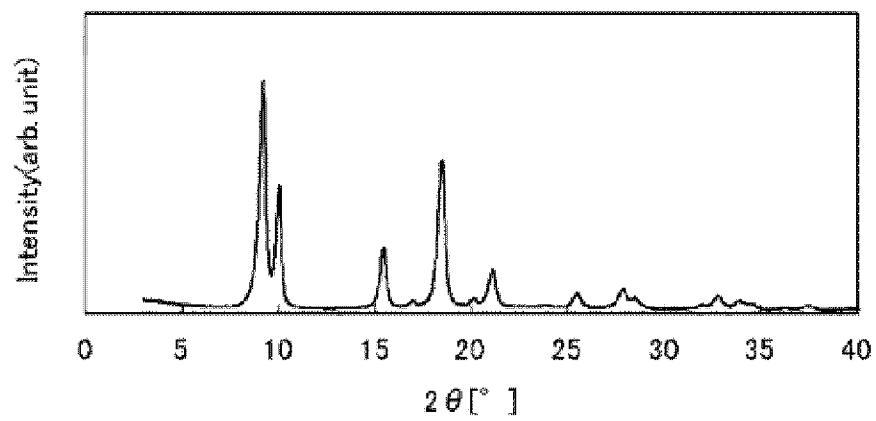
[図5]



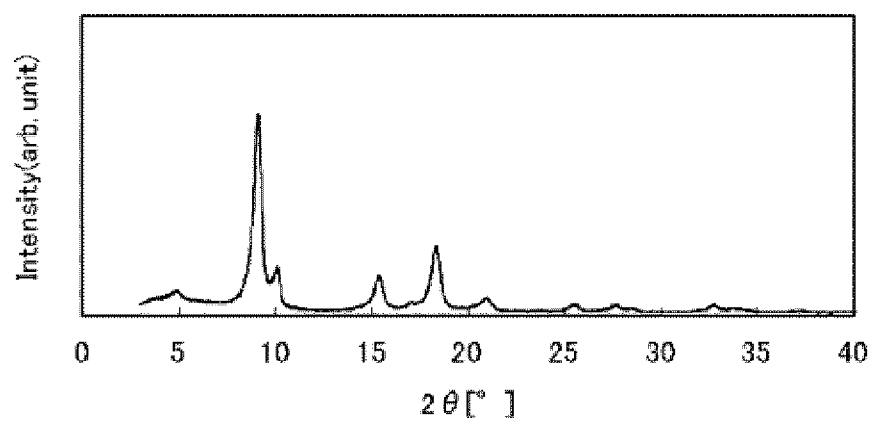
[図6]



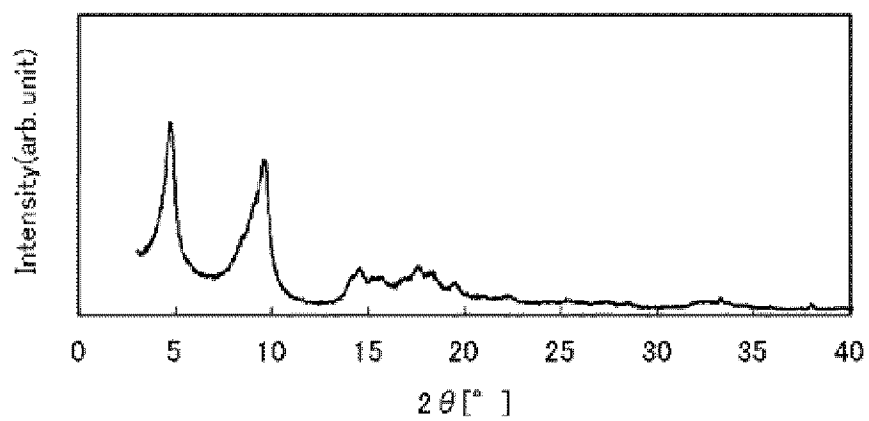
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C63/28(2006.01)i, C07C51/41(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)

C07C63/28, C07C51/41

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAlpha/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/0076220 A1 (BASF SE), 25 March 2010 (25.03.2010), & US 2013/0165687 A1 & WO 2008/129051 A2 & EP 2155390 A1	1-7
A	JP 2009-506991 A (BASF SE), 19 February 2009 (19.02.2009), & JP 5455368 B2 & US 2010/0166644 A1 & WO 2007/023134 A1 & EP 1922299 A1	1-7

☐ 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
09 June 2015 (09.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C63/28(2006.01)i, C07C51/41(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（I P C）） Int.Cl. C07C63/28, C07C51/41		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (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
A	US 2010/0076220 A1 (BASF SE) 2010.03.25, & US 2013/0165687 A1 & WO 2008/129051 A2 & EP 2155390 A1	1-7
A	JP 2009-506991 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2009.02.19, & JP 5455368 B2 & US 2010/0166644 A1 & WO 2007/023134 A1 & EP 1922299 A1	1-7
☐ 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 09.06.2015	国際調査報告の発送日 23.06.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 松澤 優子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3036