

(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  
2020年3月26日(26.03.2020)



(10) 国際公開番号

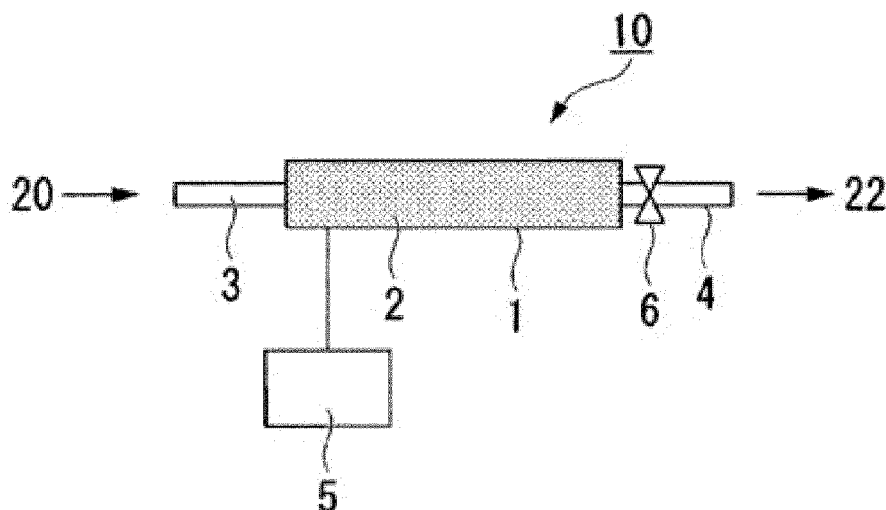
WO 2020/059889 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B01J 23/06* (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)  
*C07B 61/00* (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/037282
- (22) 国際出願日: 2019年9月24日(24.09.2019)
- (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 2018-177276 2018年9月21日(21.09.2018) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西山 悠 (NISHIYAMA, Haruka); 〒3004292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 柳橋 宣利 (YAGIHASHI, Noritoshi); 〒3004292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 新明 健一 (SHINMEI, Kenichi); 〒3004292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). ダサナヤケアルツゲ ラシカ (DASANAYAKE ALUTHGE Rasika); 〒3004292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門 E S ビル 8 階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING 1,3-BUTADIENE USING SAME

(54) 発明の名称: 触媒、及びこれを用いた1,3-ブタジエンの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A catalyst including at least one first metal selected from the group consisting of the elements belonging to groups III to VI of the periodic table, wherein the Bronsted acid site content of the catalyst is 1.8 μmol/g or less.

(57) 要約: 周期表第3族~第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属を含んだ触媒であって、該触媒のブレンステッド酸点量が1.8 μmol/g以下である触媒。



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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

触媒、及びこれを用いた 1，3-ブタジエンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒、及びこれを用いた 1，3-ブタジエンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 1，3-ブタジエンは、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等の原料として使用される。従来、1，3-ブタジエンは、石油からエチレンを合成するナフサクラッキングの際に副生する C4 留分から精製されていた。しかし、シェールガスの利用量の増加に伴って石油の利用量が減少した結果、石油のクラッキングで得られる 1，3-ブタジエンの生産量も減少し、石油のクラッキングに代わる 1，3-ブタジエンの製造方法が求められている。

[0003] このような 1，3-ブタジエンの製造方法として、例えば特許文献 1 には、触媒の存在下で、エタノール又はエタノールとアセトアルデヒドとの混合物からブタジエンを生成させる工程を含む、ブタジエンの製造方法が開示されている。前記触媒は、（A）成分：第 11 族及び第 10 族からなる群から選択される金属と、（B）成分：第 12 族及び第 3 族ランタノイドからなる群から選択される金属と、（C）成分：第 4 族から選択される金属とを担体に担持してなる固体触媒である。そして、前記（A）成分 1 質量部に対して、前記（B）成分の含有量が 3～33 質量部で、前記（C）成分の含有量が 5～33 質量部であることを特徴とする、ブタジエンの製造方法に係る発明が記載されている。

特許文献 1 には、石化代替原料として、バイオマス（トウモロコシやサトウキビ）を発酵させ、ブタンジオール、ブタノール、ブテン又はエタノールを経由してブタジエンを製造するプロセスが研究されていることが記載されている。そして、特許文献 1 には、上記発明によれば、再利用できない副生

成物の選択率を低減でき、また、原料の転化率も高くできることが記載されている。

なお、特許文献1には、前記触媒について、(A)成分としては銅及びニッケルが、(B)成分としては亜鉛及びランタンが、(C)成分としてはジルコニウムが好ましいことがそれぞれ記載されている。実施例においては、触媒として、CuとZnとZrとがシリカに担持されてなる固体触媒、CuとLaとZrとがシリカに担持されてなる固体触媒、NiとZnとZrとがシリカに担持されてなる固体触媒を用いたことが記載されている。

また、原料のエタノールは、10～15ml/minで流されるN<sub>2</sub>ガス中に、エタノールを0.05ml/minの割合で添加するか、または、エタノールを0.1ml/minかつアセトアルデヒドを0.1ml/minの割合で添加したことが記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-23141号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の発明によれば、1,3-ブタジエン等の選択率が高く、原料転化率も高い。しかしながら、特許文献1では、原料となるエタノールはN<sub>2</sub>ガスにより低濃度まで希釈されており、工業的に適用することができない。

そして、仮に特許文献1に記載の発明において、原料となるエタノールを高濃度にした場合、1,3-ブタジエンの選択率が低くなりうる。

[0006] そこで本発明は、原料となるエタノールが高い濃度であっても、原料転化率及び合成される1,3-ブタジエンの選択率を高く保つことができる手段を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、所定の金属を組み合わせた触媒を用いることで上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] 周期表第3族～第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属を含んだ触媒であって、

該触媒のブレンステッド酸点量が $1.8 \mu\text{mol/g}$ 以下である触媒。

[2] 周期表第3族～第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、

周期表第12族～第14族からなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、

エチレン抑制材と、を含む触媒。

[3] 前記エチレン抑制剤が、周期表第1族及び第2族からなる群から選択される少なくとも1つの第3の金属である [2] に記載の触媒。

[4] 前記第1の金属がハフニウムである [1] ～ [3] のいずれかに記載の触媒。

[5] 前記第3の金属が、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baからなる群から選択される少なくとも1つを含む、 [3] 又は [4] に記載の触媒。

[6] 前記第3の金属の含有率が、第1の金属、第2の金属及び第3の金属の全モル数に対して5～30モル%である、 [3] ～ [5] のいずれかに記載の触媒。

[7] エタノールから1, 3-ブタジエンを合成するための、 [1] ～ [6] のいずれかに記載の触媒。

[8] 前記第1の金属、第2の金属、及び第3の金属を担持する担体を含む、 [3] ～ [7] のいずれかに記載の触媒。

[9] [1] ～ [8] のいずれかに記載の触媒にエタノールを含む原料ガスを接触させる工程を含む、1, 3-ブタジエンの製造方法。

[10] 前記原料ガス中のエタノールの含有率が、原料ガス100体積%に対し、10体積%以上である、[9]に記載の1,3-ブタジエンの製造方法。

[11] 前記接触させる反応が200~800℃で行われる、[9]または[10]に記載の1,3-ブタジエンの製造方法。

### 発明の効果

[0008] 本発明の触媒は、例えば、エタノールから1,3-ブタジエンを製造する方法で使用され、エタノール濃度が高い原料ガスから、原料転化率及び合成される1,3-ブタジエンの選択率を高く保って1,3-ブタジエンを製造できる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の1,3-ブタジエンの製造方法に係る1,3-ブタジエンの製造装置の模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 特許請求の範囲及び本明細書にわたり、以下の用語の定義が適用される。

「1,3-ブタジエンの選択率」は、触媒を用いた反応で消費された原料のモル数のうち、1,3-ブタジエンへ変換された原料のモル数が占める百分率である。エタノールのみを原料として用いる場合、原料のモル数は、エタノールのモル数である。エタノール及びアセトアルデヒドの両方を原料として用いる場合、原料のモル数はそれらの合計モル数である。

「原料転化率」は、原料ガスに含まれる原料のモル数のうち、消費されたモル数が占める百分率である。

数値範囲を示す「~」は、その前後に記載した数値を下限値又は上限値として含む。

[0011] 本発明の触媒は、例えば、エタノールを含む原料ガスから1,3-ブタジエンを合成する反応で使用される。当該触媒としては、下記の第1の態様及び第2の態様が挙げられる。

[0012] [1. 第1の態様]

本発明の第1の態様に係る触媒は、第1の態様周期表第3族～第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属を含んだ触媒であって、該触媒のブレンステッド酸点量が $1.8 \mu\text{mol/g}$ 以下の触媒である。

[0013] ブレンステッド酸点量が $1.8 \mu\text{mol/g}$ を超えると、エタノールを含む原料ガスから1, 3-ブタジエンを合成する反応において、エタノールの脱水によるエチレンの生成量が増大してしまう。その結果、1, 3-ブタジエンの選択率が低下してしまう。ブレンステッド酸点量は、後述の第2の態様を採用することで調整することができる。

[0014] ブレンステッド酸点量は $1.7 \mu\text{mol/g}$ 以下であることが好ましく、 $1.6 \mu\text{mol/g}$ 以下であることがより好ましい。ブレンステッド酸点量は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0015] なお、第1の態様に係る触媒は、後述する第2の態様に係る触媒で特に、周期表第3族～第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、周期表第12族～第14族からなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、周期表第1族及び第2族からなる群から選択される少なくとも1つの第3の金属と、を含むことが好ましい。各材料や製造方法等は、第2の態様に係る触媒と同様の条件を採用することができる。

[0016] [2. 第2の態様]

本発明の第2の態様に係る触媒は、周期表第3族～第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、周期表第12族～第14族からなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、エチレン抑制材と、を含む触媒である。

[0017] ここで、エチレン抑制材とは、エタノールを含む原料ガスから1, 3-ブタジエンを合成する反応において、エタノールの脱水によるエチレンの生成を抑制する成分である。エチレン抑制剤としては、周期表第1族及び第2族からなる群から選択される少なくとも1つの第3の金属であることが好ましい。

[0018] 本発明の第2の態様に係る触媒においては、周期表第3族～第6族からな

る群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、周期表第12族～第14族からなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、周期表第1族及び第2族からなる群から選択される少なくとも1つの第3の金属と、を含むことが好ましい。

[0019] 第1の金属の具体例は、Sc、Y等の周期表第3族の金属、Ti、Zr、Hf等の周期表第4族の金属、V、Nb、Ta等の周期表第5族の金属、Cr、Mo、W等の周期表第6族の金属である。好ましい第1の金属は、Zr、Hf、Taであり、更に好ましい第1の金属はHfである。また、第1の金属は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0020] 第2の金属の具体例は、Zn等の周期表第12族の金属、B、Al、Ga、In、Tl等の周期表第13族の金属、Si、Ge、Sn等の周期表第14族の金属である。好ましい第2の金属はZnである。なお、第2の金属は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0021] 第3の金属の具体例は、Li、Na、K、Rb、Cs等の周期表第1族の金属、Mg、Ca、Sr、Ba等の周期表第2族の金属である。好ましい第3の金属は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baであり、更に好ましい第3の金属はLi、Na、K、Csであり、特に好ましい第3の金属はLi、Na、Csであり、最も好ましい第3の金属はNaである。なお、第3の金属は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。第3の金属として、周期表第1族及び第2族からなる群から選択される少なくとも1つの金属を使用することにより、エタノール濃度が高い原料ガスから1,3-ブタジエンを製造する際、原料転化率及び1,3-ブタジエンの選択率を高くできる。なお、第3の金属がLi、Na、Cs、好ましくはNaであると、1,3-ブタジエンの選択率がより高くなり、1,3-ブタジエンの収率が向上しうる。

触媒の具体例としては、特に制限されないが、Zr-Zn-Li、Zr-Zn-Na、Zr-Zn-K、Zr-Zn-Cs、Hf-Zn-Li、Hf-Zn-Na、Hf-Zn-K、Hf-Zn-Cs、Ta-Zn-Li、T

a-Zn-Na、Ta-Zn-K、Ta-Zn-Cs等が挙げられる。これらのうち、Zr-Zn-Li、Zr-Zn-Na、Zr-Zn-Cs、Hf-Zn-Li、Hf-Zn-Na、Hf-Zn-Cs、Ta-Zn-Li、Ta-Zn-Na、Ta-Zn-Csであることが好ましく、Zr-Zn-Na、Hf-Zn-Na、Ta-Zn-Naであることがより好ましい。また、別の一実施形態において、触媒としては、Hf-Zn-Li、Hf-Zn-Na、Hf-Zn-K、Hf-Zn-Csであることが好ましく、Hf-Zn-Li、Hf-Zn-Na、Hf-Zn-Csであることがより好ましく、Hf-Zn-Naであることがさらに好ましい。

[0022] 第1の金属、第2の金属及び第3の金属の全モル数に対する第1の金属の含有率は特に限定されないが、40～90モル%であることが好ましく、50～90モル%であることがより好ましく、50～85モル%であることがさらに好ましく、60～80モル%であることが特に好ましく、60～75モル%であることが最も好ましい。

第1の金属の含有率が上述の範囲にあると、エタノール濃度が高い原料ガスから1,3-ブタジエンを製造する際、原料転化率及び1,3-ブタジエンの選択率を高くできる。

[0023] 第1の金属、第2の金属及び第3の金属の全モル数に対する第2の金属の含有率は特に限定されないが、5～30モル%であることが好ましく、5～25モル%であることがより好ましく、7.5～25モル%であることがさらに好ましく、10～20モル%が特に好ましい。

第2の金属の含有率が上述の範囲にあると、エタノール濃度が高い原料ガスから1,3-ブタジエンを製造する際、原料転化率及び1,3-ブタジエンの選択率を高くできる。

[0024] 第1の金属、第2の金属及び第3の金属の全モル数に対する第3の金属の好ましい含有率は5～30モル%であることが好ましく、5～25モル%であることがより好ましく、12～25モル%であることがさらに好ましく、12～20モル%であることが特に好ましく、12～15モル%であること

が特に好ましい。

第3の金属の含有率が上述の範囲内にあると、1, 3-ブタジエンの選択率がより高くなり、1, 3-ブタジエンの収率が向上しうることから好ましい。

[0025] なお、本明細書において「第1の金属」、「第2の金属」及び「第3の金属」は、少なくとも一部が酸化物となっているものを含んでもよい。例えば、第1の金属がHfであり、第2の金属がZnであり、第3の金属がNaである場合（Hf-Zn-Naである場合）において、第2の金属であるZnが一部酸化されて酸化亜鉛（ZnO）となっている場合、前記第2の金属はZnとZnOからなる。また、Hf-Zn-Naである場合において、第2の金属が完全に酸化された場合、第2の金属はZnOからなる。「第1の金属」、「第2の金属」及び「第3の金属」の少なくとも一部を酸化物とする方法は、例えば後述する焼成である。

本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の触媒は、第1～第3の金属以外の金属、半金属を含んでもよい。

[0026] 本発明の触媒は、触媒金属の集合物又は凝縮物でもよいし、触媒金属（第1の金属、第2の金属、および第3の金属）が担体に担持された担持触媒でもよい。

本発明の触媒が担持触媒の場合、周知の担体を金属触媒の担体として採用できる。担体は、例えば、シリカ、チタニア、アルミナ等の多孔質担体である。中でも、好ましい多孔質担体は、シリカである。比表面積や細孔径の異なる種々のシリカ製品が市販されている。多孔質担体の比表面積や細孔径を組み合わせることで、1, 3-ブタジエンの選択率、原料転化率を制御できる。

[0027] 多孔質担体の大きさは特に限定されず、好ましい粒子径は0.1～1000 μmであり、更に好ましい粒子径は0.1～100 μmである。多孔質担体の粒子径は、篩分けにより調節される。粒子径分布ができるだけ狭い多孔質担体が好ましい。多孔質担体の粒子径は走査電子顕微鏡（SEM）で測定

される。

[0028] 多孔質担体における細孔容積の合計（全細孔容積）は、 $0.10 \sim 2.50 \text{ mL/g}$ が好ましく、 $0.25 \sim 1.50 \text{ mL/g}$ がより好ましい。全細孔容積が前記下限値以上であれば、十分な量の触媒金属を担持しやすく、原料転化率と1, 3-ブタジエンの選択率が更に高まる。全細孔容積が前記上限値以下であれば、原料と金属触媒との接触面積が充分となりやすく、原料転化率と1, 3-ブタジエンの選択率が更に高まる。

なお、多孔質担体の全細孔容積は、水滴定法により測定される値である。水滴定法は、多孔質担体の表面に水分子を吸着させ、分子の凝縮から細孔分布を測定する方法である。

[0029] 多孔質担体の平均細孔直径は、 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $1.0 \sim 50 \text{ nm}$ が更に好ましい。平均細孔直径が前記下限値以上であれば、十分な量の触媒金属を担持しやすく、原料転化率と1, 3-ブタジエンの選択率が更に高まる。平均細孔直径が前記上限値以下であれば、原料ガスと触媒金属との接触面積が充分となりやすく、原料転化率と1, 3-ブタジエンの選択率が更に高まる。

[0030] なお、平均細孔直径は、以下の手法で測定される値である。平均細孔直径が $0.1 \text{ nm}$ 以上 $50 \text{ nm}$ 未満の場合、平均細孔直径は、全細孔容積とBET比表面積とから算出される。平均細孔直径が $50 \text{ nm}$ 以上の場合、平均細孔直径は、水銀圧入法ポロシメーターにより測定される。BET比表面積は、窒素を吸着ガスとし、その吸着量とその時の圧力から算出される値である。水銀圧入法は、水銀を加圧して多孔質担体の細孔に圧入し、その圧力と圧入された水銀量から平均細孔直径を算出する。

[0031] 多孔質担体の比表面積は、 $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましい。比表面積が前記下限値以上であれば、触媒金属の担持量が充分となりやすく、原料転化率と1, 3-ブタジエンの選択率が更に高まる。比表面積が前記上限値以下であれば、原料ガスと触媒金属との接触面積が充分となりやすく、原料転化率と1, 3-ブタジエンの選択率が

更に高まる。

なお、前記比表面積は、窒素を吸着ガスとし、BET式ガス吸着法により測定されるBET比表面積である。

[0032] 多孔質担体における全細孔容積と比表面積との積は、 $5 \sim 7500 \text{ mL} \cdot \text{m}^2 / \text{g}^2$ が好ましく、 $100 \sim 5000 \text{ mL} \cdot \text{m}^2 / \text{g}^2$ がより好ましい。前記積が前記下限値以上であれば、触媒金属の担持量が充分となりやすく、原料転化率と1,3-ブタジエンの選択率が更に高まる。前記積が前記上限値以下であれば、原料ガスと触媒金属との接触面積が充分となりやすく、原料転化率と1,3-ブタジエンの選択率が更に高まる。

[0033] 本発明の触媒は、触媒金属として第1～第3の金属を用いる以外は、従来公知の触媒の製造方法に準じて製造できる。本発明の触媒を担持触媒とする場合、例えば、含浸法、共沈法、イオン交換法等が挙げられる。

[0034] 含浸法では、第1及び第2の金属を含む含浸液を多孔質担体に含浸させた後、これを乾燥し、焼成処理を施してから、ついで、第3の金属を含む含浸液を焼成処理された多孔質体を含浸させ、乾燥して本発明の触媒とする。第3の金属を含浸させ乾燥した後、さらに焼成してもよい。

なお、含浸液の調製は、例えば、触媒金属の原料化合物を溶媒に溶解して行うとよい。

[0035] 触媒金属の原料化合物としては、特に限定されず、金属触媒を調製する際に通常用いられるものを使用できる。原料化合物の具体例は、酸化物、塩化物、硫化物、硝酸塩、炭酸塩等の無機塩、シュウ酸塩、アセチルアセトナート塩、ジメチルグリオキシム塩、エチレンジアミン酢酸塩等の有機塩又はキレート化合物、カルボニル化合物、シクロペンタジエニル化合物、アンミン錯体、アルコキシド化合物、アルキル化合物等である。

溶媒の具体例は、水、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等である。

[0036] 含浸液を多孔質担体を含浸させる方法の具体例は、同時法、逐次法等である。同時法は、全ての原料化合物を溶解した溶液を担体を含浸させる方法で

ある。逐次法は、各原料化合物を別個に溶解した溶液を調製し、逐次的に担体に各溶液を含浸させる方法である。

[0037] 乾燥温度及び焼成温度は、溶媒の種類等に応じて適宜決定できる。例えば、溶媒が水の場合、乾燥温度を80～120℃、焼成温度を300～600℃としてもよい。

上述した触媒は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0038] 本発明の製造方法で使用される1, 3-ブタジエンの製造装置は、本発明の触媒が充填された反応管を備える。前記製造装置は、エタノールを含む原料ガスから1, 3-ブタジエンを製造する。

[0039] 以下、前記製造装置の一実施形態を、図1に基づいて説明する。

本実施形態の1, 3-ブタジエンの製造装置10（以下、単に「製造装置10」という。）は、反応管1と供給管3と排出管4と温度制御部5と圧力制御部6を備える。

反応管1は、内部に反応床2を備える。反応床2には、本発明の触媒が充填されている。供給管3は反応管1に接続している。排出管4は反応管1に接続している。温度制御部5は反応管1に接続している。排出管4は、圧力制御部6を備える。

[0040] 反応床2は、本発明の触媒のみを有してもよいし、本発明の触媒と希釈材を有してもよい。希釈材は、触媒が過度に発熱することを防止する。

ここで、エタノールを含む原料ガスから1, 3-ブタジエンを合成する反応は吸熱反応である。このため、反応床2は、希釈材を要しないのが通常である。

希釈材は、例えば、合成触媒の担体と同様のものや、石英砂、アルミナボール、アルミショット等である。

反応床2に希釈材を充填する場合、希釈材／本発明の触媒で表される質量比は、それぞれの種類や比重等を勘案して決定され、例えば、0.5～5が好ましい。

なお、反応床は、固定床、移動床、流動床等のいずれでもよい。

[0041] 反応管 1 は、原料ガス及び合成された生成物に対して不活性な材料からなるものが好ましい。反応管 1 は、200～800℃程度の加熱、又は10MPa程度の加圧に耐え得る形状のものが好ましい。反応管 1 は、例えば、ステンレス製の略円筒形の部材を例示できる。

供給管 3 は、原料ガスを反応管 1 内に供給する供給手段である。供給管 3 は、例えば、ステンレス製の配管である。

排出管 4 は、反応床 2 で合成された生成物を含むガスを排出する排出手段である。排出管 4 は、例えば、ステンレス製の配管である。

[0042] 温度制御部 5 は、反応管 1 内の反応床 2 を任意の温度にできるものであればよい。温度制御部 5 は、例えば、電気炉等である。

圧力制御部 6 は、反応管 1 内の圧力を任意の圧力にできるものであればよい。圧力制御部 6 は、例えば、公知の圧力弁等である。

なお、製造装置 10 は、マスフロー等、ガスの流量を調整するガス流量制御部等の周知の機器を備えていてもよい。

[0043] 本発明の 1, 3-ブタジエンの製造方法は、前記した本発明の触媒を用いて原料から 1, 3-ブタジエンを製造する方法である。

[0044] 1, 3-ブタジエンの製造方法では、本発明の触媒にエタノールを含む原料ガスを接触させる。

原料ガスは、1, 3-ブタジエンに変換され得る物質であり、少なくともエタノールを含む。好ましい原料ガスは、例えば、エタノール、又は、エタノール及びアセトアルデヒドを含む。

原料ガスと本発明の触媒を接触させる態様は、特に限定されず、例えば、反応管内の反応床に原料ガスを通流させ、反応床において本発明の触媒と原料ガスを接触させる態様を例示できる。

[0045] 原料ガスは、原料以外のガス（任意ガス）を含んでもよい。任意ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガスを例示できる。

前記不活性ガスは、希釈ガスである。原料ガスが希釈ガスを含むことで、1, 3-ブタジエンの選択率が更に高まる。

[0046] 原料ガス中のエタノールの含有率は、原料ガス100体積%に対し、10体積%以上であることが好ましく、20体積%以上であることがより好ましく、30体積%以上であることがさらに好ましい。なお、原料ガス中のエタノールの含有率の上限は特に制限はないが、90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることが好ましく、70体積%以下であることがさらに好ましい。従来のエタノールを用いたエタノールの製造方法では、原料ガス中のエタノールの含有率は低く、工業的に適用することは困難であった。また、仮にエタノールの含有率を高くした場合であっても原料転化率及び1, 3-ブタジエンの選択率の両立は困難であった。しかしながら、上述の触媒によれば、原料ガス中のエタノールが10体積%以上であっても、原料転化率及び1, 3-ブタジエンの選択率を高くすることができる。

原料ガスがアセトアルデヒドを含む場合、原料ガス中のアセトアルデヒドの含有率は、原料ガス100体積%に対し、0.1~50体積%であることが好ましく、0.5~30体積%であることがより好ましい。

[0047] 原料ガスが不活性ガスを含む場合、不活性ガスの含有率は、原料ガス100体積%に対し、30~90体積%が好ましく、40~80体積%が更に好ましく、50~70体積%が特に好ましい。不活性ガスの含有量が上記下限値以上であれば、1, 3-ブタジエンの選択率が更に高まる。不活性ガスの含有量が上記上限値以下であれば、単位時間当たりにおける1, 3-ブタジエンの製造量が更に高まる。

[0048] 原料ガスと本発明の触媒を接触させる際の温度（反応温度）は200~800℃であり、375~800℃が好ましく、375~600℃が更に好ましく、375~550℃が特に好ましい。反応温度が前記下限値以上であれば、反応速度が十分に高まり、1, 3-ブタジエンをより効率的に製造できる。反応温度が前記上限値以下であれば、本発明の触媒の劣化を抑制しやすい。なお、一般に反応温度が高くなると転化率が向上するが、一方で1, 3-ブタジエンの選択率は低下する傾向がある。しかしながら、前記触媒を用いる場合、反応温度を高くすると、転化率を向上させつつも、1, 3-ブタ

ジエンの選択率の低下を抑制または防止することができ、結果として、高い収率で1, 3-ブタジエンを製造することができる。

[0049] 原料ガスと本発明の触媒とを接触させる際の圧力（反応圧力）は、例えば、0.05～10MPaが好ましく、0.05～3MPaが更に好ましい。反応圧力が上記下限値以上であれば、反応速度が高まり、1, 3-ブタジエンをより効率的に製造できる。反応圧力が上記上限値以下であれば、本発明の触媒の劣化を抑制しやすい。

[0050] 反応床中の原料ガスの空間速度（SV）は、標準状態換算で、0.1～10000L/h/触媒量（L-触媒）が好ましく、10～5000L/h/触媒量（L-触媒）が更に好ましく、100～2500L/h/触媒量（L-触媒）が特に好ましい。反応圧力及び反応温度を勘案して、空間速度を適宜調整する。

[0051] 例えば、製造装置10を用いて1, 3-ブタジエンを製造する場合、温度制御部5及び圧力制御部6で反応管1内を任意の温度及び任意の圧力とする。ガス化された原料ガス20を供給管3から反応管1内に供給する。反応管1内において原料ガスが本発明の触媒に接触して反応し、1, 3-ブタジエンが生成する。1, 3-ブタジエンを含む生成ガス22は、排出管4から排出される。生成ガス22には、アセトアルデヒド、プロピレン、エチレン等の化合物が含まれていてもよい。

[0052] 1, 3-ブタジエンを含む生成ガス22に対しては、必要に応じて気液分離や蒸留精製等の精製を行い、未反応の原料や副生物を除去する。

[0053] 本発明は、原料転化率を高め、かつ1, 3-ブタジエンの選択率を高めて、1, 3-ブタジエンを製造できる。加えて、本発明は、原料ガス中のエタノール濃度を高められるため、単位時間当たりの1, 3-ブタジエンの製造量を高められるから、その1, 3-ブタジエンの製造効率が高い。

## 実施例

[0054] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

## [0055] (ブレンステッド酸点量の測定方法)

得られた触媒について、下記に示す方法でピリジンを吸着させた後、赤外分光光度計を用いて、積分回数100回・分解4・測定モードを吸光度の測定条件で、触媒の赤外吸収スペクトルを観測した。得られたスペクトルをSHIMAZU社のLabSolutions IRソフトウェアを使用して解析した。ソフトウェアの3点ベースライン補正機能より、 $2000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1700\text{ cm}^{-1}$ 、 $1400\text{ cm}^{-1}$ を基準としてベースラインの補正を行った後、ソフトウェアの自動ピーク検出機能より、しきい値0.0001、ノイズレベル0.0005の設定でピーク検出を行った。 $1540\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ の間が一番高さの高いピークの補正面積を算出した。得られた補正面積を既知文献 (Journal of Catalysis, 1993, 141, 347-354) のモル吸光係数を用いることでブレンステッド酸量を算出した。結果を表1に示す。

## [ブレンステッド酸量の測定方法]

試料：10mg

成型：20φのディスク成型

前処理：500℃で真空脱気 ( $1.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 以下) して、150℃の温度でピリジンを流通させる。

装置名：IRSpirit (SHIMAZU社製)

## [0056] 実施例1～9

塩化ハフニウム (IV) をエタノールに溶解して調製した含浸液を多孔質シリカ担体 (粒子径1～4  $\mu\text{m}$ 、平均細孔直径10.7 nm、全細孔容積1.46 mL/g、比表面積550  $\text{m}^2/\text{g}$ 、ACSMATERIAL社製) に滴下し、110℃で3時間乾燥し、更に400℃で4.5時間焼成した。硝酸亜鉛六水和物をエタノールに溶解して調製した含浸液を、ハフニウムを担持した多孔質シリカ担体に滴下し、110℃で3時間乾燥し、更に400℃で4.5時間焼成した。次に、硝酸アルカリ金属塩を水に溶解して調製した含浸液を、ハフニウムと亜鉛を担持した多孔質シリカ担体に滴下し、80℃で5時間乾燥し、ブタジエン合成用触媒を得た。なお、触媒金属中のHf、Zn、アル

カリ金属のそれぞれの含有率が表1に示されるとおりになるように、塩化ハフニウム（IV）、硝酸亜鉛六水和物及び硝酸アルカリ金属塩の使用量を調整した。なお、ブタジエン合成用触媒の一定量をはかり取り、アルカリ融解による分解処理及び酸溶解後、定容し、供試液とした。供試液のZn、Hf、アルカリ金属の濃度をICP発光分光分析装置にて測定した。

[0057] 比較例1及び2

硝酸アルカリ金属塩を使用しなかった以外、実施例1～9と同様の操作を行い、アルカリ金属を含まない1,3-ブタジエン合成用触媒を評価した。結果を表1に示す。

[0058] 実施例1～9並びに比較例1及び2で調製された1,3-ブタジエン合成用触媒の評価方法は以下のとおりである。

1,3-ブタジエン合成用触媒3.4gを直径1/2インチ（1.27cm）、長さ15.7インチ（40cm）のステンレス製円筒型の反応管に充填して反応床を形成した。ついで、反応温度（反応床の温度）を400℃又は350℃とし、反応圧力（反応床の圧力）を0.1MPaとし、SV1200L/hr/触媒量（L-触媒）で原料ガスを反応管に供給し生成ガスを得た。原料ガスは、エタノール30体積%（気体換算）と窒素70体積%（気体換算）との混合ガスであった。回収した生成ガスをガスクロマトグラフィーにより分析し、1,3-ブタジエン、アセトアルデヒド、エチレン、その他の化合物の選択率、原料転化率と1,3-ブタジエン収率を求めた。1,3-ブタジエン収率は[原料転化率]×[1,3-ブタジエンの選択率]で計算される値である。これらの結果を表1に示す。

[0059] (1) 含酸素有機化合物（エタノール、アセトアルデヒド）の定性及び定量分析

装置：島津製作所製SHIMADZU GC-2014

カラム：株式会社島津ジーエルシー製Stabilwax

分析条件：60℃で4分間保持、10℃/分で180℃まで昇温した後4分間保持、10℃/分で220℃まで昇温した後16分間保持

(2) 炭化水素化合物 (1, 3-ブタジエン、エチレン、その他) の定性及び定量分析

装置：島津製作所製SHIMADZU GC-2014

カラム：アジレント・テクノロジー社製CP-Al203/KCl

分析条件：90℃で20分間保持、5℃/分で190℃まで昇温

[0060]

[表1]

|      | 第1の金<br>属(Hf)の<br>含有率<br>(モル%) | 第2の金<br>属(Zn)の<br>含有率<br>(モル%) | 第3の金属 |              | ブレンステッド<br>酸点量<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | 反応<br>温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 選択率(%)        |              |      |      | 原料<br>転化率<br>(%) | 1,3-ブタ<br>ジエン収率<br>(%) |
|------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------------|---|------------------------------------|---------------|--------------|------|------|------------------|------------------------|
|      |                                |                                | 種類    | 含有率<br>(モル%) |   |                                    | 1,3-ブ<br>タジエン | アセトア<br>ルデヒド | エチレン | その他  |                  |                        |
| 実施例1 | 74.4                           | 11.2                           | Li    | 14.4         | 1.6                                     | 400                                | 43.7          | 5.8          | 7.5  | 43.0 | 98.7             | 43.2                   |
| 実施例2 | 74.4                           | 11.2                           | Na    | 14.4         | 1.2                                     | 400                                | 59.1          | 9.2          | 6.6  | 25.1 | 98.7             | 58.3                   |
| 実施例3 | 74.4                           | 11.2                           | K     | 14.4         | 1.0                                     | 400                                | 37.5          | 4.0          | 4.7  | 53.8 | 98.7             | 37.0                   |
| 実施例4 | 74.4                           | 11.2                           | Cs    | 14.4         | 1.1                                     | 400                                | 49.8          | 9.0          | 4.5  | 36.7 | 97.7             | 48.4                   |
| 実施例5 | 76.6                           | 11.5                           | Na    | 11.9         | 1.8                                     | 400                                | 45.3          | 3.2          | 8.6  | 42.9 | 99.1             | 44.9                   |
| 実施例6 | 72.3                           | 10.9                           | Na    | 16.8         | 1.6                                     | 400                                | 53.2          | 10.7         | 6.3  | 29.8 | 97.1             | 51.7                   |
| 実施例7 | 68.5                           | 10.3                           | Na    | 21.2         | 0.3                                     | 400                                | 49.1          | 10.5         | 5.0  | 35.4 | 97.4             | 47.8                   |
| 実施例8 | 65                             | 9.8                            | Na    | 25.2         | 0.0                                     | 400                                | 40.4          | 20.6         | 2.4  | 36.6 | 92.3             | 37.3                   |
| 実施例9 | 74.4                           | 11.2                           | Na    | 14.4         | 1.2                                     | 350                                | 63.0          | 18.0         | 7.0  | 12.0 | 63.0             | 40.0                   |
| 比較例1 | 86.9                           | 13.1                           | -     | -            | 1.9                                     | 400                                | 35.9          | 1.9          | 10.4 | 51.8 | 99.5             | 35.7                   |
| 比較例2 | 86.9                           | 13.1                           | -     | -            | 1.9                                     | 350                                | 58.5          | 10.0         | 25.0 | 6.5  | 60.7             | 35.5                   |

[0061] 30体積%という高濃度のエタノールを含む原料ガスから1,3-ブタジエンを合成した際、実施例1~9のブタジエン合成用触媒の原料転化率及び合成される1,3-ブタジエンの選択率は高く、結果的に1,3-ブタジエンの収率は高かった。しかし、アルカリ金属を含まない比較例1及び2の1,3-ブタジエン合成用触媒の原料転化率、合成される1,3-ブタジエンの選択率のいずれかが低くなり、結果的に1,3-ブタジエンの収率は低かった。

### 符号の説明

[0062] 1・・・反応管、2・・・反応床、3・・・供給管、4・・・排出管、5・・・温度制御部、6・・・圧力制御部、10・・・ブタジエン製造装置

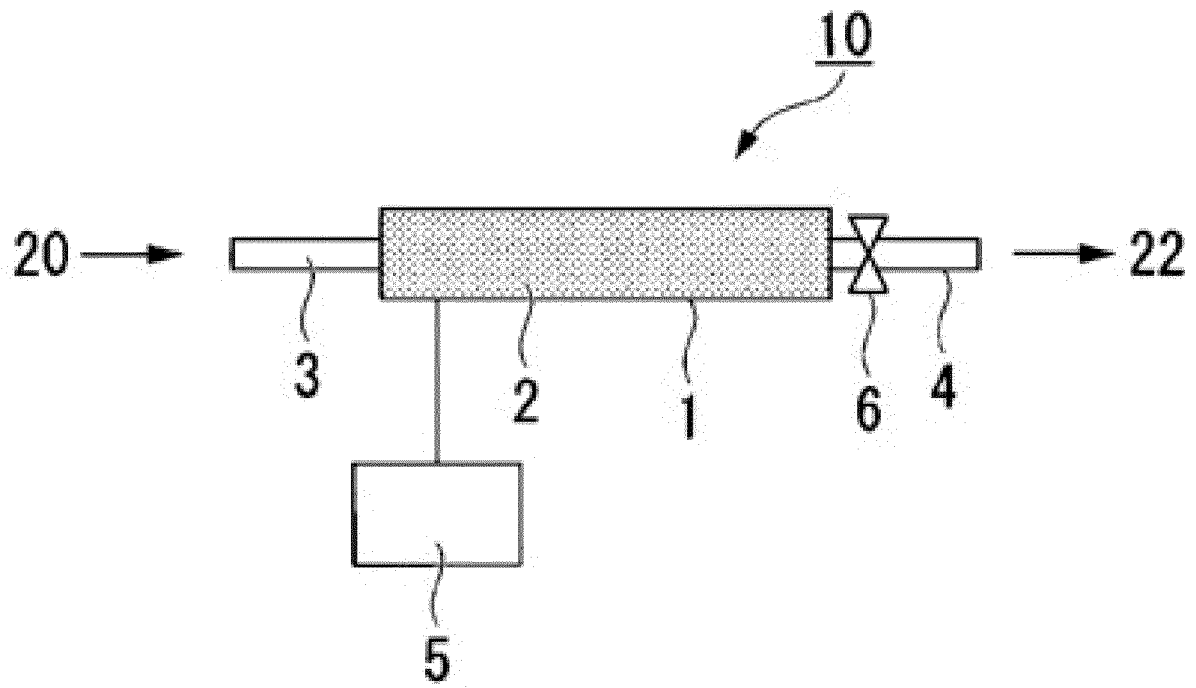
## 請求の範囲

- [請求項1] 周期表第3族～第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属を含んだ触媒であって、  
該触媒のブレンステッド酸点量が $1.8 \mu\text{mol/g}$ 以下である触媒。
- [請求項2] 周期表第3族～第6族からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、  
周期表第12族～第14族からなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、  
エチレン抑制材と、を含む触媒。
- [請求項3] 前記エチレン抑制剤が、周期表第1族及び第2族からなる群から選択される少なくとも1つの第3の金属である請求項2に記載の触媒。
- [請求項4] 前記第1の金属がハフニウムである請求項1～3のいずれかに記載の触媒。
- [請求項5] 前記第3の金属が、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baからなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項3又は4に記載の触媒。
- [請求項6] 前記第3の金属の含有率が、第1の金属、第2の金属及び第3の金属の全モル数に対して5～30モル%である、請求項3～5のいずれかに記載の触媒。
- [請求項7] エタノールから1,3-ブタジエンを合成するための、請求項1～6のいずれかに記載の触媒。
- [請求項8] 前記第1の金属、第2の金属、及び第3の金属を担持する担体を含む、請求項3～7のいずれかに記載の触媒。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の触媒にエタノールを含む原料ガスを接触させる工程を含む、1,3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項10] 前記原料ガス中のエタノールの含有率が、原料ガス100体積%に対し、10体積%以上である、請求項9に記載の1,3-ブタジエン

の製造方法。

[請求項11] 前記接触させる反応が200～800℃で行われる、請求項9または10に記載の1,3-ブタジエンの製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/037282

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J23/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07C1/20(2006.01)n,  
C07C11/167(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)

Int.Cl. B01J21/00-38/74, C07B61/00, C07C1/20, C07C11/167

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

|  |           |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 2018-8248 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 January 2018, claims, paragraphs [0021], [0042]-[0046], [0052]-[0058] (Family: none)  | 1-11                  |
| X<br>A    | BAYLON, Rebecca A. L., et al., "Conversion of ethanol to 1, 3-butadiene over Na doped Zn <sub>x</sub> Zr <sub>y</sub> O <sub>z</sub> mixed metal oxides", Catalysis Today, 2016, vol. 259, pp. 446-452, in particular, sections "2. Experimental details", "3. Results and discussion" | 1-5, 7-11<br>6        |

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  
21 October 2019 (21.10.2019)

Date of mailing of the international search report  
19 November 2019 (19.11.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/037282

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | CN 106831287 A (UNIV BEIJING CHEMICAL TECH) 13<br>June 2017, paragraphs [0082]-[0083] (Family: none)   | 1-11                  |
| A         | WO 2014/199349 A2 (BASF SE) 18 December 2014,<br>entire text (Family: none)  | 1-11                  |
| A         | JP 2017-144359 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 24<br>August 2017, entire text (Family: none)  | 1-11                  |
| A         | WO 2016/114299 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 21<br>July 2016, entire text & US 2017/0334805 A1, whole<br>sentence & EP 3246301 A1 & CN 107001177 A | 1-11                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07C1/20(2006.01)n, C07C11/167(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. B01J21/00-38/74, C07B61/00, C07C1/20, C07C11/167

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |

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

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| X               | JP 2018-8248 A (積水化学工業株式会社) 2018.01.18, 特許請求の<br>範囲, [0021], [0042]-[0046], [0052]-[0058] (ファミリーなし)  | 1-11           |
| X<br>A          | BAYLON, Rebecca A.L., et al., Conversion of ethanol to<br>1,3-butadiene over Na doped Zn <sub>x</sub> Zr <sub>y</sub> O <sub>z</sub> mixed metal oxides,<br>Catalysis Today, 2016, Vol. 259, p. 446-452, 特に「2.<br>Experimental details」, 「3. Results and discussion」の項 | 1-5, 7-11<br>6 |

☑ 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

21.10.2019

国際調査報告の発送日

19.11.2019

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)

中村 俊之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

5576

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | CN 106831287 A (UNIV BEIJING CHEMICAL TECH) 2017. 06. 13,<br>[0082]-[0083] (ファミリーなし)  | 1-11           |
| A                     | WO 2014/199349 A2 (BASF SE) 2014. 12. 18, 全文 (ファミリーなし)  | 1-11           |
| A                     | JP 2017-144359 A (積水化学工業株式会社) 2017. 08. 24, 全文 (フ<br>ァミリーなし)  | 1-11           |
| A                     | WO 2016/114299 A1 (積水化学工業株式会社) 2016. 07. 21, 全文 & US<br>2017/0334805 A1, whole sentence & EP 3246301 A1 & CN 107001177<br>A | 1-11           |