

(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
2023年11月2日(02.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/210296 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 29/36 (2006.01) C07C 31/10 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014269

(22) 国際出願日: 2023年4月6日(06.04.2023)

(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 2022-073646 2022年4月27日(27.04.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤部 聡(FUJIBE, Satoshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 井上 玄(INOUE, Gen); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 高橋 勇太(TAKAHASHI, Yuta); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL

(54) 発明の名称: アルコールの製造方法

(57) Abstract: Provided is a method that is for producing an alcohol from an olefin compound with an improved selectivity and that enables a catalyst to be easily reused. This method for producing an alcohol comprises: reacting an olefin compound, carbon monoxide, and hydrogen molecules, using a group-9 transition metal complex as a catalyst, in an organic solvent containing at least 30 mol% of an amine compound having at least two nitrogen atoms that form a tertiary amine.

(57) 要約: オレフィン化合物から改善された選択率でアルコールを製造し、かつ、触媒を容易に再利用できるアルコールの製造方法を提供すること。オレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを、第9族遷移金属錯体を触媒として用い、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30mol%以上含む有機溶媒中で反応させることを含むアルコールの製造方法。



WO 2023/210296 A1

明 細 書

発明の名称： アルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン化合物から一工程でアルコールを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] オレフィン化合物に一酸化炭素と水素分子とを作用させてアルデヒドを製造するヒドロホルミル化反応は、工業的な利用価値が高い。特にエチレンやプロピレンからそれぞれ得られるプロピオンアルデヒドやブチルアルデヒドは、更に1-プロパノールやブタノールなどのアルコールに誘導されて、工業用の溶剤及び医薬品などの各種製品の原料として広く利用されている。

[0003] ヒドロホルミル化反応では一般に、コバルトカルボニル錯体触媒、コバルトホスフィン錯体触媒、ロジウムカルボニル錯体触媒及びロジウムホスフィン錯体触媒などが用いられ、これらの錯体触媒を溶媒中に均一に溶解させた状態で反応が行われる。コバルト及びロジウムはいずれも産出量が少なく高価な金属であり、製造コストの観点から回収して繰り返し利用することが求められる。

[0004] オレフィン化合物のヒドロホルミル化反応での主な生成物は、オレフィン化合物から一炭素が増炭したアルデヒドであり、有用なアルコールを製造するためにはアルデヒドを還元する必要がある。通常この還元は、ヒドロホルミル化とは別の反応器を設置し、かつ、異なる種類の触媒を用いて行うため、オレフィン化合物からアルコールを製造するためには2つの触媒と2つの反応工程が必要である。さらに、ヒドロホルミル化工程の後には、ヒドロホルミル化触媒の回収、還元工程に用いる触媒の失活を防ぐための一酸化炭素の除去などの複雑な工程が必要である。したがって、1つの触媒を用い、かつ、一工程でオレフィン化合物からアルコールを製造する技術が求められていた。

- [0005] これに対して、コバルト錯体触媒にトリアルキルホスフィンを加えることで、オレフィン化合物から一工程でアルコールが生成することが知られている（特許文献1；米国特許第3420898号明細書）。しかし、この方法では、ホスフィン化合物を大量に使うために毒性の懸念がある上、アルコール選択率を高めるためには180℃を超える高温が必要であった。そのため、エチレンやプロピレンなどの炭素原子数の小さいオレフィン化合物を原料として用いると、高温条件で圧力が非常に高くなり、製造が困難になる課題があった。
- [0006] より穏和な条件で反応できる触媒として、ロジウム錯体触媒が知られている。例えばコバルト化合物及びロジウム化合物をアルミナに担持させた触媒にエチレン、一酸化炭素及び水素を接触させて1-プロパノールを製造する気相反応が知られている（特許文献2；特公平8-790号公報）が、エチレンの水添によるエタン生成が同時に進行するため、1-プロパノール選択率が低い課題があった。液相での反応として、ロジウムトリエチルホスフィン錯体触媒を用いて1-プロパノールを得る反応も知られている（非特許文献1；J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 1161）が、ホスフィン配位子を用いており毒性の懸念があった。
- [0007] ホスフィン配位子を用いないロジウム錯体触媒としては、ヘキセンやオクテンを、 Rh_2O_3 を触媒として水とアミンの混合溶媒中で反応させる系が知られている（非特許文献2；Chem. Ing. Tech. 1972, 44(11), 708）。しかし、溶媒として使用する水のために、得られるアルコールの純度が上げられない問題があった。
- [0008] 有機溶媒中での反応としては、 $Rh(acac)(CO)_2$ に、三級アミンを添加する系でのオクテンの反応が知られている（非特許文献3；J. Catal. 2021, 400, 234）。しかしながら、アルコールの生成に対する単位時間あたりのRh触媒の回転数（Turnover Frequency、TOF）は 93 h^{-1} と低く、工業的なアルコール製造には高価なRh触媒が大量に必要な。3級アミンを構成する窒素原子を分子内に2

つ有するN, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン又はN, N, N', N' -テトラメチルブタンジアミンを添加した系も検討しているものの、アルコール収率は10%未満である。非特許文献3では、溶媒量のトリエチルアミンを用いた反応系も検討しているが、アルコールの収率は23%にとどまることが報告されており、穏和な条件において高い活性を有する触媒系の開発が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：米国特許第3420898号明細書

特許文献2：特公平8-790号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 1161.

非特許文献2：Chem. Ing. Tech. 1972, 44 (11), 708.

非特許文献3：J. Catal. 2021, 400, 234.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の課題は、オレフィン化合物から改善された選択率でアルコールを製造し、かつ、触媒を容易に再利用できるアルコールの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、オレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを、第9族遷移金属錯体触媒と一定濃度以上の特定のアミン化合物を含む有機溶媒中で反応させることで、改善された選択率でアルコールを製造し、触媒を容易に再利用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は以下の [1] ~ [13] に関する。

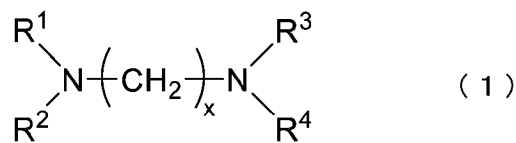
[1]

オレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを、第9族遷移金属錯体を触媒として用い、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30mol%以上含む有機溶媒中で反応させることを含むアルコールの製造方法。

[2]

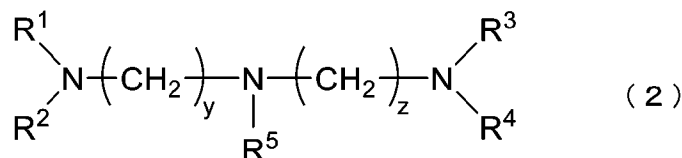
前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物が、一般式(1)

[化1]



又は一般式(2)

[化2]



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して炭素原子数1~10のアルキル基を表し、 x 、 y 及び z は、それぞれ独立して2~10の整数を表す。)

で示される [1] に記載のアルコールの製造方法。

[3]

一般式(1)又は(2)において、 $R^1 \sim R^5$ がすべてメチル基、又はすべてエチル基であり、 x 、 y 及び z がそれぞれ独立して2~6の整数である [2] に記載のアルコールの製造方法。

[4]

前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物が、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テ

トラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン及びN, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種である [1] に記載のアルコールの製造方法。

[5]

前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物が、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミンである、 [1] に記載のアルコールの製造方法。

[6]

前記第9族遷移金属錯体が、アセチルアセトナトジカルボニルと第9族遷移金属とからなる金属錯体である、 [1] ~ [5] のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

[7]

前記第9族遷移金属がロジウムである、 [1] ~ [6] のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

[8]

前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30 mol%以上含む有機溶媒が、前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物と、トルエン、キシレン、及びn-ブタノールからなる群から選ばれる少なくとも一種とからなる有機溶媒である、 [1] ~ [7] のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

[9]

前記第9族遷移金属に対する、前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物のモル比が、500~10,000である、 [1] ~ [8] のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

[10]

前記オレフィン化合物が、炭素原子数2~4のモノオレフィンである、 [

1] ~ [9] のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

[11]

前記オレフィン化合物がエチレンであり、生成物が1-プロパノールである[1] ~ [10] のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

[12]

反応後に生成物のアルコールを分離して第9族遷移金属錯体を含む有機溶媒を回収し、回収した有機溶媒にオレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを加えて反応させることを含む[1] ~ [11] のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

[13]

200℃未満の温度での蒸留によって生成物のアルコールを留去し、第9族遷移金属錯体を含む有機溶媒を回収することを含む、[12]に記載のアルコールの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、オレフィン化合物から改善された選択率でアルコールを製造し、かつ、用いた触媒を容易に再利用できるアルコールの製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書では、数値範囲について「~」を使用する場合には、両端の数値は、それぞれ上限値及び下限値であり、数値範囲に含まれる。

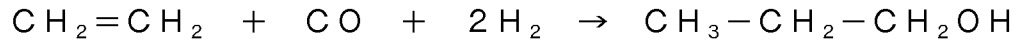
[0016] 一実施形態のアルコールの製造方法は、オレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを、第9族遷移金属錯体の存在下に、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30mol%以上含む有機溶媒中で反応させることで、高選択的にアルコールを製造し、触媒を容易に再利用できる製造方法である。

[0017] [アルコール生成反応]

オレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子との反応により、原料のオレフィン化合物より炭素原子数が1つ多いアルコールが生成する。触媒として、

第9族遷移金属錯体を用いる。溶媒として、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30mol%以上含む有機溶媒を用いる。

[0018] オレフィン化合物がエチレン、生成するアルコールが1-プロパノールの場合の反応式を以下に示す。

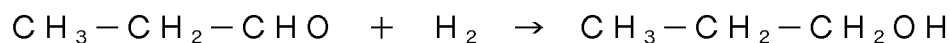


この反応は、以下のように二段階で反応が進行する。

(1段階目)



(2段階目)



[0019] 一般的に、第9族遷移金属錯体は、1段階目の反応に対して触媒として作用するが、2段階目の反応に対しては触媒として作用しない。しかし、理論により束縛されることは望まないが、本発明の方法では、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物が一定濃度以上存在することによって、作用機序は不明だが第9族遷移金属錯体が活性化され、第9族遷移金属錯体が1段階目と2段階目のいずれにも触媒として作用する。したがって、1つの触媒を用い、かつ、一工程でオレフィン化合物から高選択的にアルコールを製造することができる。なお、オレフィン化合物の炭素原子数が3以上の場合には一酸化炭素が付加する位置により、生成するアルコールについて異性体が生成することがある。

[0020] [オレフィン化合物]

一実施形態のオレフィン化合物は、1つの炭素-炭素二重結合を有するモノオレフィンである。オレフィン化合物としては、炭素原子数2~20のモノオレフィンが好ましく、炭素原子数2~4のモノオレフィンがより好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン等の非環式脂肪族オレフィン化合物、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等の脂環式オレフィン化合物、スチレン、インデン等の芳香族オレフィン化合物などが挙げられる。一実施形態のオレフィン化合物は、収率を上

げる観点から α -オレフィンであることが好ましい。工業的に有用なアルコールを製造する観点から、エチレン、プロピレン、及びブテンが好ましい。オレフィン化合物の炭素原子数が3以上の場合、生成するアルコールには異性体が存在する。異性体アルコールが生成しないという観点からエチレンが特に好ましい。

[0021] [第9族遷移金属錯体]

一実施形態の第9族遷移金属錯体において、第9族遷移金属はコバルト (Co)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、又はマイトネリウム (Mt) であり、コバルト (Co)、ロジウム (Rh) 又はイリジウム (Ir) であることが好ましい。アルコール選択率の向上の観点から、ロジウム (Rh) が特に好ましい。

[0022] 第9族遷移金属錯体を構成する配位子としては、例えば、アセチルアセトナト、ハロゲン、カルボニル、シクロオクタジエニル、トリフェニルホスフィン、及びヒドリドが挙げられ、アセチルアセトナト、ハロゲン、カルボニル、及びシクロオクタジエニルが好ましく、錯体の安定性向上の観点から、アセチルアセトナト、及びカルボニルがより好ましい。毒性を抑える観点からは、ホスフィンを用いないことが好ましい。

[0023] 第9族遷移金属錯体の具体的な例としては、アセチルアセトナトジカルボニルロジウム (Rh (acac) (CO)₂)、ヘキサデカカルボニルヘキサロジウム (Rh₆ (CO)₁₆)、シクロオクタジエンロジウムクロリドダイマー ([RhCl (cod)]₂)、アセチルアセトナトカルボニルトリフェニルホスフィンロジウム (Rh (acac) (CO) (PPh₃))、ヒドリドカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム (RhH (CO) (PPh₃)₃)、アセチルアセトナトジカルボニルイリジウム (Ir (acac) (CO)₂)、ヒドリドカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) イリジウム (IrH (CO) (PPh₃)₃) などが挙げられる。アルコール選択率の向上と、毒性を抑える観点から、第9族遷移金属錯体としてはアセチルアセトナトジカルボニルと第9族遷移金属とからなる金属錯体が好ましく

、アセチルアセトナトジカルボニルロジウムがより好ましい。第9族遷移金属錯体は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

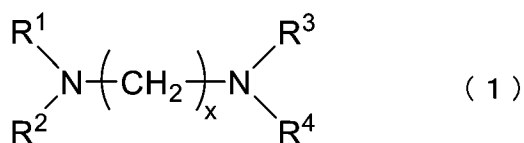
[0024] [3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物]

一実施形態の3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物（以下、「アミン化合物」ということがある。）は、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有する化合物であれば特に限定されない。化合物中に存在する3級アミンを構成する窒素原子数は、2～4つが好ましく、2つ又は3つがより好ましい。3級アミンを構成する窒素原子とは、3つの炭化水素基と共有結合している窒素原子である。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基、又はそれらの組み合わせで構成される基であってよい。3級アミンを構成する窒素原子は、ジアルキルアミノ基（ $-NR_1R_2$ ； R_1 、 R_2 はアルキル基）、又はアルキルイミノ基（ $-NR_3-$ ； R_3 はアルキル基）を構成していてもよい。ジアルキルアミノ基の2つのアルキル基は、同一でも異なってもよいが、入手の容易さから同一であることが好ましい。アミン化合物中に2つ以上のジアルキルアミノ基が存在する場合、ジアルキルアミノ基は同一でも異なってもよいが、入手の容易さから同一であることが好ましい。ジアルキルアミノ基、及びアルキルイミノ基のアルキル基の炭素原子数は、1～10が好ましい。具体的にはメチル基、及びエチル基がアルコール収率向上の観点で好ましい。3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] 3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物は、一般式

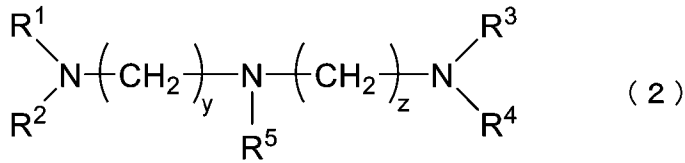
(1)

[化3]



又は一般式 (2)

[化4]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 x 、 y 及び z は、それぞれ独立して2～10の整数を表す。)

で示される化合物であることが好ましい。

[0026] $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、すべてメチル基、又はすべてエチル基であることが好ましい。 x は、2～10の整数であり、好ましくは2～6の整数であり、より好ましくは3である。 y 、及び z は、それぞれ独立して2～10の整数であり、好ましくは2～6の整数であり、より好ましくは2である。特に好ましいアミン化合物は、一般式(1)又は(2)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ がすべてメチル基、又はすべてエチル基であり、 x 、 y 及び z がそれぞれ独立して2～6の整数である化合物である。

[0027] 3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物は、生成するアルコールとの分離のしやすさの観点から20～150℃、かつ、1～200 atmの範囲で液体であることが好ましい。

[0028] 3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物の具体的な例としては、2つの窒素原子を有するものとして、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラエチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N' -ジエチル-N, N' ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 2-プロパンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N' -テトラエチル-2

, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジエチル-N, N'-ジメチル-3-メチル-2, 4-ブタンジアミンなどが挙げられる。

[0029] 3つの窒素原子を有するものとしては、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N''-ジエチル-N, N', N''-トリメチルジエチレントリアミンなどが挙げられる。

[0030] これらの中では、入手の容易さの観点から、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、及びN, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミンが好ましく、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、及びN, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミンがより好ましく、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミンが特に好ましい。

[0031] [アルコールの製造方法]

一実施形態のアルコールの製造方法では、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30~100mol%含む有機溶媒を用いる。有機溶媒は、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物のみからなることが好ましい。有機溶媒は、アミン化合物と他の有機溶媒との混合溶媒であってもよい。

[0032] 他の有機溶媒は、反応に影響を及ぼさない有機溶媒が好ましい。具体的には、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン等の非環式脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロドデカン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、酢酸n-プロピル等のエステル；ジエチルエーテル、アニソール等のエーテル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；エタノール、n-プ

ロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール；プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド等のアルデヒドなどが挙げられる。これらの中では非環式脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、及びアルコールが好ましく、デカン、トルエン、キシレン、及び*n*-ブタノールがより好ましく、トルエン、キシレン、及び*n*-ブタノールが特に好ましい。3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物と、トルエン、キシレン、及び*n*-ブタノールからなる群から選ばれる少なくとも一種とからなる有機溶媒も好ましく用いられる。反応に用いるオレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子から得られるアルコール及びアルデヒドを混合することも好ましい。他の有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、アルコールの製造方法で用いる有機溶媒は、得られるアルコールの純度を上げる観点から水などの無機溶媒を含まないことが好ましい。有機溶媒中の無機溶媒の含有量は、1 mol%以下、0.5 mol%以下、又は0.1 mol%以下とすることができる。

[0033] 一実施形態のアルコールの製造方法では、有機溶媒中の3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物の含有量（アミン化合物（mol）／有機溶媒（mol）×100）は、30～100 mol%であり、好ましくは60～100 mol%であり、より好ましくは80～100 mol%である。30 mol%未満であると、アルコールの選択率が低下するおそれがある。

[0034] 一実施形態のアルコールの製造方法では、第9族遷移金属に対する3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物のモル比（アミン化合物（mol）／第9族遷移金属（mol））は、500～10,000であることが好ましく、500～5,000であることがより好ましく、500～2,000であることが特に好ましい。500～10,000であれば、アルコールの選択率が低下しない。

[0035] 一実施形態のアルコールの製造方法では、オレフィン化合物に対する一酸化炭素のモル比（一酸化炭素（mol）／オレフィン化合物（mol））は

、例えば1～5、好ましくは1, 2～4、より好ましくは1, 5～3である。1以上であるとアルデヒドとアルコールの合計収率が高くなり、5以下であるとアルコールの選択率が高くなる。

[0036] 一実施形態のアルコールの製造方法では、オレフィン化合物に対する水素分子のモル比（水素分子（mol）／オレフィン化合物（mol））は、例えば2～10、好ましくは2～5、より好ましくは2～3である。2以上であるとアルデヒドとアルコールの合計収率が高くなり、10以下であるとアルコールの選択率が高くなる。

[0037] 一実施形態のアルコールの製造方法では、第9族遷移金属錯体に対するオレフィン化合物のモル比（オレフィン化合物（mol）／第9族遷移金属錯体（mol））は、例えば100～100,000、好ましくは200～20,000、より好ましくは500～10,000である。100以上であるとアルコールの製造コストが抑えられ、100,000以下であるとアルコールの収率を高くすることができる。

[0038] 一実施形態のアルコールの製造方法では、反応温度は、例えば20℃～200℃、好ましくは50℃～130℃、より好ましくは70℃～110℃である。反応温度が20℃以上であるとアルデヒドとアルコールの合計収率が高くなり、200℃以下であると、アルコールの選択率が高くなる。

[0039] 一実施形態のアルコールの製造方法では、反応圧力は、例えば20～200 atm、好ましくは50～150 atm、より好ましくは70～130 atmである。反応圧力が20 atm以上であるとアルコールの収率が高くなり、反応圧力が200 atm以下であると、アルコールの選択率が高くなる。反応中に一酸化炭素及び水素分子を補充する場合、より低い圧力で反応を行うことができる。この場合、反応圧力は、例えば10～150 atm、好ましくは30～120 atm、より好ましくは50～100 atmである。

[0040] 一実施形態のアルコールの製造方法では、反応時間は、反応温度、反応圧力、原料転化率などを勘案して適宜選択すればよい。具体的には、0.1～10 hrとすることができる。

- [0041] アルコールの製造は、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法で行ってもよい。
- [0042] アルコールの製造方法では、反応後の反応液を蒸留し、目的物のアルコールを留去、取得するという簡便な操作により、容易に生成物であるアルコールを分離し、第9族遷移金属錯体を含む有機溶媒を回収することができる。回収した有機溶媒は、そのまま次の反応の溶媒として用いることができる。すなわち、アルコール留去後の反応液に、オレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを加えて反応させることで、二回目のアルコール生成反応を行うことができる。この際、必要に応じて、第9族遷移金属錯体を含む有機溶媒を新たに追加してもよい。
- [0043] 蒸留方法は、生成物であるアルコール及び副生アルデヒドを反応液から留去するものであれば、回分式と連続式のいずれでもよい。蒸留方法は、単蒸留、フラッシュ蒸留、連続蒸留のいずれでもよい。蒸留は、常圧で行ってもよいし、減圧下で行ってもよい。
- [0044] 蒸留する温度は、目的物のアルコール及び用いる有機溶媒に応じて適宜選択することができる。蒸留する温度は、例えば200℃未満である。蒸留する温度の範囲は、50℃以上200℃未満が好ましく、70～180℃がより好ましく、80～150℃が特に好ましい。200℃以上の温度では溶媒も留出して、アルコールの純度が低下するおそれがあり、50℃より低い温度では生成物であるアルコールの留出が遅くなるおそれがある。
- [0045] 反応に用いる有機溶媒として、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物のみを用いた場合は、触媒液は第9族遷移金属錯体とアミン化合物のみから構成されているため、アルコールの留去の前後で触媒液の組成がほとんど変動しない。加えて、アミン化合物による安定化のため、触媒の活性もほとんど低下しない。したがって、触媒液を複数回用いた場合でも、安定してアルコールを製造することができる。この観点から、有機溶媒中の3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物の含有量は、100mol%であることが好ましい。

[0046] 常圧において、エチレン、水素分子、及び一酸化炭素は気体であり、1-プロパノールの沸点は97℃であり、プロピオンアルデヒドの沸点は47℃であり、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミンの沸点は約145℃である。したがって、オレフィン化合物がエチレン、生成するアルコールが1-プロパノール、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物がN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミンの場合、例えば120~130℃程度で常圧蒸留することにより、アミン化合物を留去することなく、1-プロパノール及びプロピオンアルデヒドのみを留去、取得し、第9族遷移金属錯体とアミン化合物とからなる触媒液を回収することができる。回収した触媒液にエチレン、水素分子、及び一酸化炭素を加えることで、再び1-プロパノールを製造することができる。1-プロパノールとプロピオンアルデヒドは公知の方法により容易に分離することができ、プロピオンアルデヒドを触媒液に加えて1-プロパノールに変換することもできる。

[0047] [用途]

アルコールの製造方法により得られるアルコールは、溶剤及び医薬中間体として有用である。

実施例

[0048] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%は、特に断りのない限り質量基準である。

[0049] 実施例及び比較例における分析、試験及び評価は以下の方法で行った。

[0050] (1) 反応液のガスクロマトグラフィー分析

反応後の反応液の分析は、ガスクロマトグラフィーにより行った。

・ガスクロマトグラフィー条件

カラムオープン：60℃で12分保持後、10℃/分で80℃まで昇温して12分保持、その後20℃/分で150℃まで昇温して10分保持、その後30℃/分で230℃まで昇温して5分保持、その後30℃/分で235

℃まで昇温して10分保持

キャリアガス：ヘリウム

気化室温度：230℃

検出器温度：260℃

・キャピラリーカラム

J & W U l t r a 2 (アジレント (A g i l e n t) ・テクノロジー株式会社製、長さ50m、内径0.32mm、膜厚0.52μm)

・検出器

F I D

[0051] (実施例1) : エチレンからの1-プロパノール合成

50mLのSUS製オートクレーブにアセチルアセトナトジカルボニルロジウム ($Rh(acac)(CO)_2$ 、Aldrich社製) 5mg (0.019mmol) と、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物としてN, N, N', N' -テトラメチルプロパン-1, 3-ジアミン (TMPDA、Aldrich社製) 3.9g (30mmol) を入れ、アルゴンガスでオートクレーブ内部をパージした。続けて合成ガス ($CO:H_2=1:1$ モル比) で内部をパージした後、エチレン (C_2H_4) 0.91g (32mmol) 、及びCOと H_2 の混合ガスを $C_2H_4:CO:H_2=1mol:2.5mol:2.5mol$ となるように全圧90atmで加え、攪拌しながら110℃で3時間加熱した。反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析結果から、1-プロパノールとプロピオンアルデヒドのみが生成したことが確認され、1-プロパノールとプロピオンアルデヒドの合計収率は88%、1-プロパノールの選択率は97%、プロピオンアルデヒドの選択率は3%であった。反応後、反応液を130℃に加熱して常圧で蒸留を行って1-プロパノール及びプロピオンアルデヒドを留去し、 $Rh(acac)(CO)_2$ とTMPDAからなる触媒液 (4.1g) を回収した。結果を表1に示す。

[0052] (実施例2~4) : エチレンからの1-プロパノール合成

反応温度及び圧力を表1に記載のとおりに変更した以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0053] (実施例5) : エチレンからの1-プロパノール合成

溶媒をN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン (30 mmol) とトルエン (19 mmol) の混合溶媒 (アミン化合物61 mol%) に変更した以外は、実施例1と同様に反応を行った。反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析結果から、1-プロパノールとプロピオンアルデヒドの合計収率は89%、1-プロパノールの選択率は96%、プロピオンアルデヒドの選択率は4%であった。結果を表1に示す。

[0054] (実施例6~7) : エチレンからの1-プロパノール合成

トルエンに代えて、それぞれn-デカン (10 mmol) 及びn-ブタノール (22 mmol) を用いて、それぞれアミン化合物の含有量を75 mol%、及び58 mol%に変更した以外は、実施例5と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0055] (実施例8) : エチレンからの1-プロパノール合成

溶媒をN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン (12 mmol) とトルエン (28 mmol) の混合溶媒 (アミン化合物30 mol%) に変更した以外は、実施例5と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0056] (実施例9) : エチレンからの1-プロパノール合成

アミン化合物をN, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン (TMEDA)、アミン化合物の含有量を31 mol%に変更した以外は、実施例8と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0057] (実施例10) : エチレンからの1-プロパノール合成

アミン化合物をN, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン (TMHDA)、アミン化合物の含有量を34 mol%に変更した以外は、実施例8と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0058] (実施例11) : エチレンからの1-プロパノール合成

アミン化合物をN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)、アミン化合物の含有量を34 mol%に変更した以外は、実施例8と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0059] (実施例12)

実施例1で回収した触媒液を用い、TMPDA及びRh(acac)(CO)₂を加えなかった他は実施例1と同様にして反応を行った。実施例1とほぼ同様の反応結果を得た。結果を表1に示す。

[0060] (実施例13)

50 mLのSUS製オートクレーブに、Rh(acac)(CO)₂のトルエン溶液(3.88 mmol/L)を3 mL (Rhとして0.012 mmol)と、2.3 gのTMPDA(18.0 mmol)を入れ、アルゴンガスでオートクレーブ内部をパージした。続けて合成ガス(CO:H₂=1:1モル比)で内部をパージした後、5 atmのエチレン(0.27 g、9.6 mmol)、及びCOとH₂の混合ガスをC₂H₄:CO:H₂=5 mol:12.5 mol:12.5 molとなるように全圧30 atmで加えた。その後、攪拌しながら3時間加熱し、この間、全圧が30 atmを保つようにCOとH₂の混合ガス(CO:H₂=1:1モル比)を供給し続けた。反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析結果から、1-プロパノールとプロピオンアルデヒドのみが生成したことが確認され、1-プロパノールとプロピオンアルデヒドの合計収率は100%、1-プロパノールの選択率は96%、プロピオンアルデヒドの選択率は4%であった。

[0061] (比較例1) : エチレンからの1-プロパノール合成

アミン化合物をN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、アミン化合物の含有量を28 mol%に変更した以外は、実施例8と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0062] (比較例2) : エチレンからの1-プロパノール合成

アミン化合物の含有量を7 mol%に変更した以外は、実施例8と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0063] (比較例3)

トリ-*n*-ブチルホスフィン ($P(nBu)_3$) 607 mg (3.0 mmol) をトルエンに溶解して5 mLとした溶液を溶媒として用いた他は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析結果から、プロピオンアルデヒドのみが生成したことが確認され、1-プロパノールの選択率は0%であった。

[0064] (比較例4)

溶媒としてトリイソオクチルアミン (TIOA) 4.2 g (12 mmol) を用いた他は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

[0065]

[表1]

表1	溶媒			反応条件							プロピオン アルデヒド 選択率 [%]	TOF ¹⁾ [1/s]	
	オレフィン	アミン溶媒	他の溶媒	溶媒中 アミン濃度 [mol%]	アミン溶媒/ 金属錯体 モル比	オレフィン/ 金属錯体 モル比	温度 [°C]	圧力 [atm]	時間 [h]	アルデヒド、 アルコール 合計収率 [%]			トプロパノール 選択率 [%]
実施例1	エチレン	MPDA	-	100	1579	1624	110	90	3	98	97	3	479
実施例2	-	-	-	100	-	-	70	-	-	81	98	2	446
実施例3	-	-	-	100	-	-	110	50	-	96	87	13	469
実施例4	-	-	-	100	-	-	-	110	-	83	74	26	345
実施例5	-	-	トルエン	61	-	-	-	90	-	99	96	4	480
実施例6	-	-	テトラヒドロフラン	75	-	-	-	-	-	87	95	7	454
実施例7	-	-	トランス-1,2-ジクロロエタン	58	-	-	-	-	-	90	95	5	480
実施例8	-	-	トルエン	50	632	-	-	-	-	88	97	3	479
実施例9	-	-	MPDA	31	-	-	-	-	-	90	93	7	470
実施例10	-	-	MEDA	34	-	-	-	-	-	88	96	4	474
実施例11	-	-	PMDETA	34	-	-	-	-	-	92	88	12	455
実施例12	-	-	MPDA	100	1579	-	-	-	-	86	98	2	475
実施例13	-	-	MPDA	49	1437	830	-	30	-	100	96	4	288
比較例1	-	-	トルエン	25	632	1654	110	90	3	98	49	51	270
比較例2	-	-	MPDA	7	190	-	-	-	-	54	26	74	123
比較例3	-	-	PMDTA	0	158 ²⁾	-	-	-	-	60	0	100	0
比較例4	-	-	FOA	100	632	-	-	-	-	89	9	31	35

1) TOF = 生成したアルコールのモル数[mol]/第2遊離基金属のモル数[mol]/反応時間[h]

2) アミン溶媒/金属錯体モル比に代えて、ホスフィン配位子/金属錯体モル比を示す

[0066] 表中のTOFは第9族遷移金属錯体触媒の回転数（Turnover Frequency）を表し、次式：

$$\text{TOF} = \text{生成したアルコールのモル数} [\text{mol}] / \text{第9族遷移金属のモル数} [\text{mol}] / \text{反応時間} [\text{h}]$$

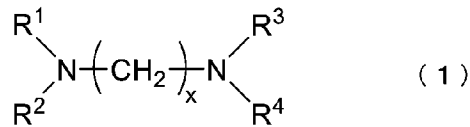
より計算される。TOFが高いほど、単位時間あたりの触媒活性が高いことを表す。実施例のTOFは、200以上であり、比較的少ない量の触媒で、工業的なアルコール製造を行うことができる。実施例の反応ではプロピオンアルデヒドが生成している場合もあるが、1-プロパノールとプロピオンアルデヒドは蒸留により容易に分離することができる。得られたプロピオンアルデヒドも食品添加物や医薬品原料として有用である他、触媒液に投入して1-プロパノールの原料とすることもできる。

請求の範囲

[請求項1] オレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを、第9族遷移金属錯体を触媒として用い、3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30mol%以上含む有機溶媒中で反応させることを含むアルコールの製造方法。

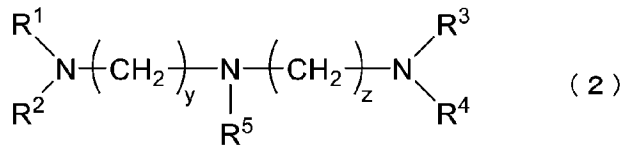
[請求項2] 前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物が、一般式(1)

[化1]



又は一般式(2)

[化2]



(式中、R¹~R⁵は、それぞれ独立して炭素原子数1~10のアルキル基を表し、x、y及びzは、それぞれ独立して2~10の整数を表す。)

で示される請求項1に記載のアルコールの製造方法。

[請求項3] 一般式(1)又は(2)において、R¹~R⁵がすべてメチル基、又はすべてエチル基であり、x、y及びzがそれぞれ独立して2~6の整数である請求項2に記載のアルコールの製造方法。

[請求項4] 前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物が、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン及びN,N,N',N'

”、N”-ペンタメチルジエチレントリアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載のアルコールの製造方法。

[請求項5] 前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物が、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミンである、請求項1に記載のアルコールの製造方法。

[請求項6] 前記第9族遷移金属錯体が、アセチルアセトナトジカルボニルと第9族遷移金属とからなる金属錯体である、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。

[請求項7] 前記第9族遷移金属がロジウムである、請求項6に記載のアルコールの製造方法。

[請求項8] 前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物を30mol%以上含む有機溶媒が、前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物と、トルエン、キシレン、及びn-ブタノールからなる群から選ばれる少なくとも一種とからなる有機溶媒である、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。

[請求項9] 前記第9族遷移金属に対する、前記3級アミンを構成する窒素原子を2つ以上有するアミン化合物のモル比が、500～10,000である、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。

[請求項10] 前記オレフィン化合物が、炭素原子数2～4のモノオレフィンである、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。

[請求項11] 前記オレフィン化合物がエチレンであり、生成物が1-プロパノールである請求項1～5のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。

[請求項12] 反応後に生成物のアルコールを分離して第9族遷移金属錯体を含む有機溶媒を回収し、回収した有機溶媒にオレフィン化合物と一酸化炭素と水素分子とを加えて反応させることを含む請求項1～5のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。

[請求項13] 200℃未満の温度での蒸留によって生成物のアルコールを留去し、第9族遷移金属錯体を含む有機溶媒を回収することを含む、請求項12に記載のアルコールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07C 29/36</i> (2006.01)i; <i>B01J 31/22</i> (2006.01)i; <i>C07C 29/80</i> (2006.01)i; <i>C07C 31/10</i> (2006.01)i; <i>C07B 61/00</i> (2006.01)n FI: C07C29/36; C07C31/10; C07C29/80; B01J31/22 Z; C07B61/00 300		
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) C07C29/36; B01J31/22; C07C29/80; C07C31/10; C07B61/00		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-78131 A (TEXACO DEV. CORP.) 04 May 1984 (1984-05-04) claims, examples, example 80, etc.	1-7, 10-13
A	claims, examples, example 80, etc.	8-9
A	JP 8-245476 A (MITSUBISHI CHEM. CORP.) 24 September 1996 (1996-09-24) claims, examples, etc.	1-13
A	JP 1-230540 A (AGCY. OF IND. SCIENCE & TECHNOL.) 14 September 1989 (1989-09-14) claims, examples, etc.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 16 June 2023		Date of mailing of the international search report 27 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/014269

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 59-78131 A	04 May 1984	US 4451679 A claims, examples, example 80 EP 107430 A2	
JP 8-245476 A	24 September 1996	(Family: none)	
JP 1-230540 A	14 September 1989	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 29/36(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i; C07C 29/80(2006.01)i; C07C 31/10(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)n FI: C07C29/36; C07C31/10; C07C29/80; B01J31/22 Z; C07B61/00 300		
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）） C07C29/36; B01J31/22; C07C29/80; C07C31/10; 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で利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） 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
X	JP 59-78131 A (テキサコ・デイベロツプメント・コーポレーション) 04.05.1984 (1984 - 05 - 04) 特許請求の範囲、実施例、実施例 80 等	1-7, 10-13
A	特許請求の範囲、実施例、実施例 80 等	8-9
A	JP 8-245476 A (三菱化学株式会社) 24.09.1996 (1996 - 09 - 24) 特許請求の範囲、実施例等	1-13
A	JP 1-230540 A (工業技術院長) 14.09.1989 (1989 - 09 - 14) 特許請求の範囲、実施例等	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	16.06.2023	国際調査報告の発送日 27.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神野 将志 4H 3345 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/014269

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 59-78131 A	04.05.1984	US 4451679 A claims, examples, example 80 EP 107430 A2	
JP 8-245476 A	24.09.1996	(ファミリーなし)	
JP 1-230540 A	14.09.1989	(ファミリーなし)	