

(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6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/130056 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 5/25 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/049702

(22) 国際出願日: 2019年12月18日(18.12.2019)

(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 2018-236413 2018年12月18日(18.12.2018) JP

(71) 出願人: J X T G エ ネ ル ギ ー
株 式 会 社 (**JXTG NIPPON OIL & ENERGY
CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008162 東京 都
千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo
(JP). J S R 株式会社 (**JSR CORPORATION**)
[JP/JP]; 〒1058640 東京 都 港 区 東 新 橋 1
- 9 - 2 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 樋 口 莊 祐 (**HIGUCHI Sosuke**);
〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2
号 J X T G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 内 Tokyo (JP).
吉原 透容(**YOSHIWARA Yukihiko**); 〒1008162
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T
G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 木村 信啓
(**KIMURA Nobuhiro**); 〒1008162 東京都千代田
区大手町一丁目1番2号 J X T G エ ネ ル ギ ー
株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 杉本 麻由(**SUGIMOTO
Mayu**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9
番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 王 俊 杰
(**WANG Junjie**); 〒1058640 東京都港区東新橋
一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki
et al.**); 〒1000005 東京 都 千 代 田 区 丸 の 内 二

丁 目 1 番 1 号 丸 の 内 M Y P L A Z A
(明 治 安 田 生 命 ビ ル) 9 階 創 英 国 際 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, 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, 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,
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:** LINEAR-MONOOLEFIN MANUFACTURING METHOD AND COMPOUND MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 直鎖モノオレフィンの製造方法及び化合物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a linear-monoolefin manufacturing method including a step for performing an isomerization reaction by bringing a raw-material composition containing first linear monoolefins having 4-8 carbon atoms into contact with an isomerization catalyst in the presence of 20 ppm by volume or greater of molecular oxygen and/or 20 ppm by volume or greater of water at 250-390 °C, and for isomerizing at least some of the first linear monoolefins into second linear monoolefins having a double bond at different positions, wherein the catalyst contains zeolite.

(57) 要約: 炭素原子数4~8の第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は20容量ppm以上の水の存在下、250~390℃で異性化触媒に接触させて異性化反応を行い、第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部を、二重結合位置の異なる第二の直鎖モノオレフィンに異性化する工程を備え、触媒がゼオライトを含む、直鎖モノオレフィンの製造方法。



WO 2020/130056 A1

明 細 書

発明の名称：

直鎖モノオレフィンの製造方法及び化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、直鎖モノオレフィンの製造方法に関する。また、本発明は、直鎖モノオレフィンから誘導される化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 分子内に二重結合を1つ有する直鎖モノオレフィンは、石油化学工業における基礎化学原料として有用であるが、その用途は分子内の二重結合の位置によって異なる。二重結合を内部に有する内部オレフィンは、例えば、水素化、アルキル化などの反応原料として利用される。一方、二重結合を末端に有する末端オレフィンは、例えば、脱水素、ヒドロホルミル化、オリゴマー化などの反応に利用される。また、末端オレフィンのうち、モノマーとして、エチレンと共に線状低密度ポリエチレン（LLDPE）の製造の際に使用されるC4～C8の末端オレフィン（例えば、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクタン）は、特に経済的に重要である。更に、1-ブテンは、ブタジエン、1-ポリブテン、ブテンオキシドの製造のためにも使用される。

[0003] 二重結合を末端に有する直鎖オレフィン（例えば、1-ブテン）は、例えば、二重結合を内部に有する相応する直鎖オレフィン（例えば、2-ブテン）を触媒により異性化することによって製造することができる。

[0004] 例えば、特許文献1～5には、内部位二重結合を有する直鎖オレフィンを、末端位二重結合を有する直鎖オレフィンに異性化する触媒反応が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第3642933号明細書

特許文献2：米国特許第4229610号明細書

特許文献3：ドイツ特許第3 3 1 9 1 7 1 号明細書

特許文献4：ドイツ特許第3 3 1 9 0 9 9 号明細書

特許文献5：米国特許第4 2 8 9 9 1 9 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の異性化触媒を用いたオレフィンの位置異性化方法は、実質的に酸素又は水が存在する環境下で、副反応の進行により生成物純度が低下したり、収率が不十分であったり、触媒が著しく劣化する等の欠点があり、工業的に使用することが困難であった。

[0007] 本発明の目的の一つは、実質的に酸素又は水が存在する環境下であっても、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンの異性化反応を実施することが可能な、直鎖モノオレフィンの製造方法を提供することにある。また、本発明の目的の一つは、異性化後の直鎖モノオレフィンを反応させて該直鎖モノオレフィンに由来する化合物を得る、化合物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

[0008] 本発明の一側面は、炭素原子数4～8の第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び／又は20容量ppm以上の水の存在下、250～390℃で異性化触媒に接触させて異性化反応を行い、上記第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部を、二重結合位置の異なる第二の直鎖モノオレフィンに異性化する工程を備える、直鎖モノオレフィンの製造方法に関する。ここで、上記触媒は、ゼオライトを含む。

[0009] 一態様に係る製造方法では、上記異性化反応におけるCO₂選択率が、0.001%以上0.09%以下であってよい。

[0010] 一態様において、上記第一の直鎖モノオレフィン及び上記第二の直鎖モノオレフィンの炭素原子数は4であってよい。

[0011] 一態様において、上記異性化反応は、気固触媒反応であってよい。

[0012] 本発明の他の一側面は、炭素原子数4～8の第一の直鎖モノオレフィンを

含む第一の原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び／又は20容量ppm以上の水の存在下、250～390℃で異性化触媒に接触させて異性化反応を行い、上記第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部を、二重結合位置の異なる第二の直鎖モノオレフィンに異性化する第一の工程と、上記第二の直鎖モノオレフィンを含む第二の原料組成物を反応させて、上記第二の直鎖モノオレフィンに由来する化合物を得る第二の工程と、を備える、化合物の製造方法に関する。ここで、上記触媒はゼオライトを含む。

[0013] 一態様に係る製造方法では、上記異性化反応におけるCO₂選択率が、0.001%以上0.09%以下であってよい。

[0014] 一態様において、上記第二の工程は、上記第二の原料組成物を脱水素触媒と接触させて、上記第二の直鎖モノオレフィンの脱水素反応により共役ジエンを得る工程であってよい。

[0015] 一態様において、上記第二の工程は、上記第二の原料組成物をヒドロホルミル化触媒と接触させて、上記第二の直鎖モノオレフィンのヒドロホルミル化反応によりアルデヒドを得る工程であってよい。

[0016] 本発明の更に他の一側面は、炭素原子数4～8の第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び／又は20容量ppm以上の水の存在下、250～390℃で、異性化触媒を含む触媒群に接触させて、上記第一の直鎖モノオレフィンの異性化物に由来する化合物を得る工程を備える、化合物の製造方法に関する。ここで、上記触媒はゼオライトを含む。

[0017] 一態様において、上記触媒群は脱水素触媒を更に含んでいてよく、上記化合物は共役ジエンであってよい。

[0018] 一態様において、上記触媒群はヒドロホルミル化触媒を更に含んでいてよく、上記化合物はアルデヒドであってよい。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、実質的に酸素又は水が存在する環境下であっても、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンの異性化反応を実施することが

可能な、直鎖モノオレフィンの製造方法が提供される。また、本発明によれば、異性化後の直鎖モノオレフィンを反応させて該直鎖モノオレフィンに由来する化合物を得る、化合物の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の好適な一実施形態について説明する。但し、本発明は下記の実施形態に何ら限定されるものではない。

[0021] 本実施形態に係る直鎖モノオレフィンの製造方法は、炭素原子数4～8の第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素（ O_2 ）及び／又は20容量ppm以上の水（水蒸気）の存在下、250～390℃で異性化触媒に接触させて異性化反応を行い、第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部を、二重結合位置の異なる第二の直鎖モノオレフィンに異性化する工程を備える。本実施形態において、触媒はゼオライトを含む。

[0022] 本実施形態に係る製造方法によれば、反応系に20容量ppm以上の分子状酸素（以下、単に酸素ともいう。）及び／又は20容量ppm以上の水が存在している場合でも、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンの異性化反応を実施することができる。

[0023] 直鎖モノオレフィンの異性化に関し、例えば、2-ブテンの1-ブテンへの異性化は、n-ブテン異性体の熱力学的平衡により限定される。n-ブテン中の1-ブテンの達成可能な最大濃度は、一度の反応器通過の場合には、熱力学的平衡によって、400℃では約22%、500℃では約30%であることが知られている（例えば、特開平8-224470号公報）。本実施形態に係る直鎖モノオレフィンの製造方法では、酸素及び水の存在下であっても、理論値に近い水準（例えば、理論値の70%以上）で異性化を達成することができ、また、長期間にわたって触媒活性が維持される。

[0024] 本実施形態に係る直鎖モノオレフィンの製造方法では、酸素及び／又は水の存在下で実施される。従来の異性化触媒を用いた異性化反応では、酸素及び水が存在しない（特に、酸素が存在しない）環境で実施されることが通常

であり、酸素が存在する場合は、完全酸化反応等の多くの副反応が生じてオレフィンの異性化を選択的に進行させることが困難である。一方、本実施形態に係る直鎖モノオレフィンの製造方法では、副反応が十分に抑制されるため、効率良くオレフィンの異性化反応を進行させることができ、また、触媒の耐久性に優れるため、長期間に亘って異性化反応を実施することができる。

[0025] 本実施形態に係る直鎖モノオレフィンの製造方法では、上述のとおり、酸素及び／又は水の存在下であっても効率良くオレフィンの異性化反応が進行するため、例えば、前段の反応から、酸素及び水の除去をすることなく原料を供給することができ、プロセス上極めて有利である。

[0026] また、本実施形態に係る直鎖モノオレフィンの製造方法は、異性化後の第二の直鎖オレフィン消費する他の反応と並行して行うことができる。ここで、本実施形態に係る製造方法で用いられる異性化触媒は、酸素及び／水の存在下であっても効率良く異性化反応を進行させることができるため、上記の他の反応として、酸素又は水の存在下に進行する反応を選択することができる。例えば、上記の他の反応として、オレフィンの酸化的脱水素反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応等を選択することができる。

[0027] 本実施形態では、異性化触媒と上記の他の反応の触媒（例えば、脱水素触媒、ヒドロホルミル化触媒）とを混合して、異性化反応と他の反応とを同時に実施してもよい。この場合、他の反応により第二の直鎖モノオレフィンが消費されるとともに、熱力学的平衡に応じて異性化反応により第二の直鎖モノオレフィンが生成するため、見かけ上の異性化反応の反応性を向上させることができる。

[0028] 本実施形態において、第一の直鎖モノオレフィンの炭素原子数は、4～8であってよく、4であってもよい。

[0029] 第一の直鎖モノオレフィンは、内部オレフィンであってよく、末端オレフィンであってよい。

[0030] 第一の直鎖モノオレフィンは、例えば、1-ブテン、トランス-2-ブテ

ン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン及び4-オクテンからなる群より選択される直鎖モノオレフィンであってよい。また、第一の直鎖モノオレフィンとしては、一種を単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 第一の直鎖モノオレフィンは、酸素、窒素、ハロゲン、硫黄等のヘテロ原子を含む置換基を有してよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、水酸基（-OH）、アルコキシ基（-OR）、カルボキシ基（-COOH）、エステル基（-COOR）、アルデヒド基（-CHO）及びアシル基（-C(=O)R）からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。置換基を有する直鎖モノオレフィンを含む原料は、例えば、アルコール類であってよく、エーテル類であってよく、バイオ燃料であってよい。

[0032] 第一の直鎖モノオレフィンは、単離した直鎖モノオレフィンそのものを使用する必要はなく、必要に応じて任意の混合物の形で用いることができる。第一の直鎖モノオレフィンがブテンの場合、例えば、原料組成物は、重油留分の流動接触分解により得られるC4留分であってよく、ナフサの熱分解により得られるC4留分であってもよい。

[0033] 本実施形態においては、原料組成物が、第一の直鎖モノオレフィン以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分は、例えば、第一の直鎖モノオレフィンの異性化物（第二の直鎖モノオレフィンを含んでいてもよい）、飽和炭化水素化合物、又はジエンであってよい。飽和炭化水素化合物及びジエンは、例えば、第一の直鎖モノオレフィンと同じ炭素数のものであってよい。飽和炭化水素化合物は、例えば、n-ブタン又はシクロブタンであってよい。ジエンは、例えば、ブタジエンであってよい。第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、水素、窒素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタン等の不純物を含んでいてもよい。なお、原料組成物としては、直鎖モノオレフィンのみからなる原料を用いてもよい。

- [0034] 本実施形態において、原料組成物中の第一の直鎖モノオレフィンの濃度は特に制限されないが、原料組成物中の第一の直鎖モノオレフィンの濃度が高いほど経済性が良くなる傾向がある。
- [0035] 第二の直鎖モノオレフィン、第一の直鎖モノオレフィンとは二重結合位置が異なる異性体の関係にある。第二の直鎖モノオレフィンとしては、例えば、第一の直鎖モノオレフィンとして例示した化合物が挙げられる。第二の直鎖モノオレフィンは、内部オレフィンであってよく、末端オレフィンであってよい。
- [0036] 好適な一態様において、例えば、第一の直鎖モノオレフィンは内部オレフィンであってよく、第二の直鎖モノオレフィンは末端オレフィンであってよい。また、第一の直鎖モノオレフィンは、2-ブテンであってよく、第二の直鎖モノオレフィンは1-ブテンであってよい。
- [0037] 以下に、本実施形態における異性化触媒について詳述する。
- [0038] 異性化触媒は、直鎖モノオレフィンの異性化反応（オレフィンの位置異性化）を触媒する固体触媒であって、ゼオライトを含む。
- [0039] ゼオライトと総称される結晶性アルミノケイ酸塩は、一つの結晶内に分子サイズの微空間（ナノスペース）を有している。また、その結晶構造により分類され、LTA（A型）、MFI（ZSM-5型）、MOR、BEA、FER、FAU（X型、Y型）、SAPO、ALPOといった数多くの種類のゼオライトが存在する。異性化触媒はこれらのうちいずれか一種のゼオライトを含むものであってよく、二種以上のゼオライトを含むものであってよい。
- [0040] 異性化触媒において、Alに対するSiのモル比（Si/Al）は、5以上であってよく、100以上であってよく、200以上であってよい。また、上記モル比（Si/Al）は、10000以下であってよく、3000以下であってよく、2000以下であってよい。このような比を有する異性化触媒は、酸素及び／又は水の存在下における触媒劣化がより顕著に抑制される傾向がある。

- [0041] 異性化触媒は、ゼオライトに金属元素を担持したものであってよい。担持される金属元素（以下、担持金属元素ともいう。）は、特に限定されず、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属であってよい。
- [0042] 担持金属元素の担持方法は、特に限定されず、例えば、含浸法、沈着法、共沈法、混練法、イオン交換法、又はポアフィリング法であってよい。
- [0043] 担持金属元素の供給源は、例えば、酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、水素酸（例えば、塩化白金酸（ H_2PtCl_6 ））、アセチルアセトナート及びアルコキシドからなる群より選択される少なくとも一種であってよい。
- [0044] 異性化触媒における担持金属元素の含有量は、特に限定されず、例えば、無機酸化物100質量部に対して0.01～100質量部であってよく、0.1～50質量部であってよい。なお、担持金属元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発光分光分析法）により求めることができる。
- [0045] 触媒の酸性をキャラクタリゼーションする有効な方法として、アンモニア昇温脱離法（アンモニアTPD、 NH_3 -TPD、Ammonia Temperature Programmed Desorption）が広く知られている。例えば、C. V. Hidalgoら、Journal of Catalysis、85巻、362～369頁（1984年）は、アンモニアTPD法によって、ブレンステッド酸点の量やブレンステッド酸点の酸強度の分布を測定することができることを示している。
- [0046] アンモニアTPD法は、塩基プローブ分子であるアンモニアを試料の固体に吸着させ、温度を連続的に上昇させることによって脱離するアンモニアの量及び温度を同時測定するというものである。弱い酸点に吸着しているアンモニアが低温で脱離し（吸着熱が低い範囲での脱離に相当）、強い酸点に吸着しているアンモニアが高温で脱離する（吸着熱が高い範囲での脱離に相当）こととなる。このようなアンモニアTPD法では、酸強度が温度や吸着熱

量により示され、呈色反応を利用していないため、固体酸強度および固体酸量がより正確な値となっており、異性化触媒の特性評価を適切に行うことができる。

[0047] 異性化触媒の酸点の量（酸量）は、「丹羽；ゼオライト，10，175（1993）」に記載の装置及び測定条件でアンモニアの吸着量を測定する、アンモニアTPD法により求めることができる。

[0048] 異性化触媒の全酸点の量（全酸量） A_1 は、 0.11 mmol/g 以下であってよく、 0.09 mmol/g 以下であってよく、 0.03 mmol/g 以下であってよく、 0.015 mmol/g 以下であってよく、 0.010 mmol/g 以下であってよい。全酸量が上記範囲であると、骨格異性化、 CO_2 生成等の副反応、コーク析出による触媒の劣化などが抑制される傾向がある。また、異性化触媒の全酸量 A_1 は、 0.001 mmol/g 以上であってよく、 0.003 mmol/g 以上であってよい。

[0049] 異性化触媒において、全酸量 A_1 に対する、 600°C 以上の温度範囲で測定される酸点の量 A_2 の比 A_2/A_1 は、 0.03 以上であってよく、 0.05 以上であってよく、 0.08 以上であってよく、 0.1 以上であってよく、 0.15 以上であってよい。比 A_2/A_1 が上記範囲であると、骨格異性化、 CO_2 生成等の副反応、コーク析出による触媒の劣化などが抑制される傾向がある。また、比 A_2/A_1 は、 1 以下であってよく、 0.7 以下であってよい。

[0050] 異性化触媒は、必要に応じて焼成されたものであってよい。焼成は、一段階で行ってもよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。焼成温度は、特に限定されない。一段階で焼成を行う場合、焼成温度は、例えば、 $200\sim 600^\circ\text{C}$ であってよい。焼成時間は $1\sim 10$ 時間であってよい。焼成は、通常、空気の流通下で行えばよいが、焼成時の雰囲気は特に制限されない。

[0051] 異性化触媒は、成形性を向上させる観点から、触媒の物性及び触媒性能を損なわない範囲において、成形助剤を含有してよい。成形助剤は、例えば、増粘剤、界面活性剤、保水剤、可塑剤及びバインダー原料からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。

- [0052] 異性化触媒は、押出成形法、打錠成型法等の方法によって成形されていてよい。成形工程は、成形助剤の反応性等を考慮して、異性化触媒の製造工程の適切な段階で行ってよい。
- [0053] 異性化触媒の形状は、特に限定されるものではなく、触媒を使用する形態により適宜選択することができる。例えば、異性化触媒の形状は、ペレット状、顆粒状、ハニカム状、スポンジ状等の形状であってよい。
- [0054] 次に、本実施形態における異性化反応及び他の反応について詳述する。
- [0055] 本実施形態では、第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20容量ppm以上の酸素及び／又は20容量ppm以上の水（水蒸気）の存在下、250～390℃で異性化触媒に接触させることで、第一の直鎖モノオレフィンの異性化反応を行う。この異性化反応によって、第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部が、第二の直鎖モノオレフィンに異性化される。
- [0056] 原料組成物を異性化触媒に接触させる際の温度は、異性化反応の反応温度ということもできる。
- [0057] 異性化反応の反応温度は、好ましくは250～390℃、より好ましくは300～390℃、さらに好ましくは320～390℃である。
- [0058] 反応系における酸素の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、酸素の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。
- [0059] 反応系における水の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、水の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。
- [0060] 異性化反応は、原料組成物、酸素及び水以外の他の成分がさらに存在する環境下を実施してもよい。ここで他の成分は、例えば、メタン、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等であってよい。
- [0061] 異性化反応は、気固触媒反応であってよく、液固触媒反応であってもよい。

が、気固触媒反応であることが好ましい。なお、気固触媒反応は、気相の原料と固相の異性化触媒とを接触させて行う反応を示し、液固触媒反応は、液相の原料と固相の異性化触媒とを接触させて行う反応を示す。

[0062] 異性化反応は、例えば、異性化触媒が充填された反応器に原料組成物を流通させることで実施してよい。

[0063] 異性化反応において、反応系に存在する酸素及び水は、原料組成物と共に反応器に供給されたものであってよい。すなわち、異性化反応は、第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物と、20容量ppm以上の酸素及び／又は20容量ppm以上の水と、を含む原料ガスを、異性化触媒が充填された反応器に流通させて行うものであってもよい。

[0064] 原料ガス中の酸素の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、原料ガス中の酸素の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。

[0065] 原料ガス中の水の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、原料ガス中の水の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。

[0066] 原料ガスは、発明の効果を阻害しない範囲で、任意の不純物を含んでいてよい。このような不純物は、例えば、窒素、アルゴン、ネオン、ヘリウム、一酸化炭素、又は二酸化炭素であってよい。

[0067] 本実施形態において、上記異性化反応におけるCO₂選択率は、0.001%以上であることが好ましい。このようなCO₂選択率となるように異性化反応の反応条件等を調整することで、触媒劣化の抑制及び異性化効率の向上を図ることができる。上記CO₂選択率は、反応収率を向上させる観点からは、0.09%以下が好ましく、0.07%以下がより好ましい。なお、異性化反応におけるCO₂選択率は、反応生成物のガスクロマトグラフィーによる分析結果から、以下の計算式で求めることができる。CO₂の量と各成分の合計

量は、ガスクロマトグラフィーで測定される各成分のピーク面積に検量線で得られたファクターを掛けて計算される。

$$\text{CO}_2\text{選択率} = \text{CO}_2\text{の量 (mol)} / \text{反応生成物中の各成分の合計量 (mol)}$$

[0068] 本実施形態においては、異性化反応で生成した第二の直鎖モノオレフィンを、他の反応に供して、第二の直鎖モノオレフィンに由来する化合物を製造してもよい。

[0069] すなわち、本実施形態に係る化合物の製造方法は、第一の直鎖モノオレフィンを含む第一の原料化合物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び／又は20容量ppm以上の水の存在下で異性化触媒に接触させて、第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部を二重結合位置の異なる第二の直鎖モノオレフィンに異性化する第一の工程と、第二の直鎖モノオレフィンを含む第二の原料組成物を反応させて、第二の直鎖モノオレフィンに由来する化合物を得る第二の工程と、を備えるものであってよい。

[0070] 第一の工程は、上述の異性化反応の好適な態様に従って実施してよい。第二の工程には、第二の直鎖モノオレフィンを反応させる種々の反応を適用でき、その反応条件には、公知の反応条件を適用してよい。

[0071] 第二の工程は、例えば、第二の原料組成物を含む原料ガスを、反応触媒が充填された反応器に流通させて実施してよい。

[0072] 第二の工程では、第二の原料組成物として、第一の工程の異性化反応後の生成ガスを用いてよい。例えば、第一の工程は、第一の原料組成物を含む原料ガスを、異性化触媒が充填された第一の反応器に流通させて、第二の直鎖モノオレフィンを含む生成ガスを得る工程であってよく、第二の工程は、第一の工程で得られた生成ガスを、反応触媒が充填された第二の反応器に流通させて、第二の直鎖モノオレフィンを反応させる工程であってよい。

[0073] 第二の工程は、第二の直鎖モノオレフィンに由来する目的化合物と、第一の直鎖モノオレフィンを含む組成物とを得る工程であってよい。ここで、組成物中の第一の直鎖モノオレフィンは、例えば、第二の工程に供された第二

の原料組成物（例えば、第一の工程の生成ガス）に含まれていた第一の直鎖モノオレフィンであってもよく、第二の工程の反応で生成した第一の直鎖モノオレフィンであってもよい。

[0074] 第二の工程で、第一の直鎖モノオレフィンを含む組成物が得られるとき、当該組成物は、第一の工程の第一の原料組成物の一部又は全部として再利用してよい。第一の工程では、酸素及び水の存在下であってもオレフィンの異性化反応が効率良く進行するため、このような再利用に際して、酸素及び水の除去を行う必要が無く、プロセス全体の効率に優れる。

[0075] 第二の工程は、第二の直鎖モノオレフィンの酸化的脱水素反応により、共役ジエンを生成する工程であってよい。このとき、第二の工程は、第二の原料組成物を脱水素触媒と接触させて共役ジエンを得る工程であってよい。

[0076] 酸化的脱水素反応の反応条件は、特に限定されず、公知の種々の反応条件を適用してよい。例えば、反応条件は、400℃、0.1MPaGであってよい。

[0077] 脱水素触媒としては、公知の脱水素反应用触媒を用いることができる。脱水素触媒としては、例えば、多成分モリブデンービスマス系触媒、フェライト触媒、バナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒が挙げられる。

[0078] 第二の工程は、第二の直鎖モノオレフィンのヒドロホルミル化反応により、アルデヒドを生成する工程であってよい。このとき、第二の工程は、第二の原料組成物をヒドロホルミル化触媒と接触させてアルデヒドを得る工程であってよい。

[0079] ヒドロホルミル化反応の反応条件は、特に限定されず、公知の種々の反応条件を適用してよい。例えば、反応条件は、150℃、1.5MPaであってよい。

[0080] ヒドロホルミル化触媒としては、公知のヒドロホルミル化反应用触媒を用いることができる。ヒドロホルミル化触媒としては、例えば、ロジウム触媒、コバルト触媒が挙げられる。

- [0081] 本実施形態においては、異性化後の第二の直鎖モノオレフィン消費する他の反応を、異性化反応と同時に実施してもよい。
- [0082] 異性化触媒は、酸素及び／水の存在下であっても効率良くオレフィンの異性化反応を進行させることができるため、上記の他の反応として、酸素又は水の存在下に進行する反応を選択することができる。例えば、上記の他の反応として、オレフィンの酸化的脱水素反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応等を選択することができる。
- [0083] 本実施形態では、異性化触媒と上記の他の反応の触媒（例えば、脱水素触媒、ヒドロホルミル化触媒）とを混合して、異性化反応と他の反応とを同時に実施してよい。この場合、他の反応により第二の直鎖モノオレフィンが消費されるとともに、熱力学的平衡に応じて異性化反応により第二の直鎖モノオレフィンが生成するため、見かけ上の異性化反応の反応性を向上させることができる。
- [0084] すなわち、本実施形態に化合物の製造方法は、第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び／又は20容量ppm以上の水の存在下で、異性化触媒を含む触媒群に接触させて、第一の直鎖モノオレフィンの異性化物に由来する化合物を得る工程を備えるものであってよい。ここで、第一の直鎖モノオレフィンの異性化物は、上述の第二の直鎖モノオレフィンであってよい。
- [0085] 所期の反応に応じて、触媒群は、異性化触媒以外の触媒を含む。例えば、上記の他の反応は、酸化的脱水素反応であってよく、このとき触媒群は、異性化触媒及び脱水素触媒を含むものであってよい。また、上記の他の反応は、ヒドロホルミル化反応であってよく、このとき触媒群は、異性化触媒及びヒドロホルミル化触媒を含むものであってよい。脱水素触媒及びヒドロホルミル化触媒としては、上記と同様のものが例示できる。
- [0086] この態様において、上記工程は、原料組成物を含む原料ガスを、触媒群が充填された反応器に流通して実施してよい。
- [0087] 上記工程は、第一の直鎖モノオレフィンの異性化物に由来する目的化合物

と、第一の直鎖モノオレフィンを含む未反応物と、を得る工程であってよい。このとき、当該未反応物は、上記工程の原料組成物の一部又は全部として再利用してよい。上記工程では、酸素及び水の存在下であってもオレフィンの異性化反応が効率良く進行するため、このような再利用に際して、酸素及び水の除去を行う必要が無く、プロセス全体の効率に優れる。

[0088] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0089] 以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0090] (実施例 1)

H型-ZSM-5ゼオライト触媒（東ソー社製、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1900$ （ mol/mol ））1.5gを充填した内径10.9mm、長さ300mmのステンレス製反応管に、表1に示す組成の原料を、原料ガス中の直鎖状ブテン：窒素：酸素：水蒸気＝1：13.5：1.5：1.2の比率となるように混合し、触媒に対する原料中の直鎖状ブテンの質量空間速度（ $\text{WHSV}(\text{h}^{-1})$ ）が 2.7h^{-1} となる様に、予め 250°C まで昇温した反応器に供給し、異性化反応を行った。

[0091] [表1]

ガス組成	(容量%)
ブタン	32.2
cis-2-ブテン	27.3
trans-2-ブテン	40.4
イソブテン	0.0
1-ブテン	0.1
計	100.0

[0092] 反応開始1時間後の1-ブテン生成比率、平衡到達率、及び CO_2 選択率は表2の通りとなった。なお、1-ブテン生成比率は、生成ガス中の直鎖状ブテンに占める1-ブテンの割合を示す。また、平衡到達率は、反応温度（ 250°C ）における熱力学的平衡による1-ブテン比率の理論値（17.3%

）に対する到達率を示す。

[0093] （実施例 2）

異性化反応の反応温度を 300℃に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして異性化反応を行った。その結果、反応開始 1 時間後の 1-ブテン生成比率、平衡到達率、及び CO₂ の選択率は表 2 の通りとなった。平衡到達率は、反応温度（300℃）における熱力学的平衡による 1-ブテン比率の理論値（20.2%）に対する到達率を示す。

[0094] （実施例 3）

異性化反応の反応温度を 320℃に変更し、WHSV を 5.3 h⁻¹に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして異性化反応を行った。その結果、反応開始 1 時間後及び 300 時間後の 1-ブテン生成比率、平衡到達率、平衡到達率の変化率及び CO₂ 選択率は表 2、表 3 の通りとなった。平衡到達率は、反応温度（320℃）における熱力学的平衡による 1-ブテン比率の理論値（21.2%）に対する到達率を示す。

[0095] （実施例 4）

異性化反応の反応温度を 350℃に変更し、WHSV を 10.6 h⁻¹に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして異性化反応を行った。その結果、反応開始 1 時間後及び 300 時間後の 1-ブテン生成比率、平衡到達率、平衡到達率の変化率及び CO₂ 選択率は表 2、表 3 の通りとなった。平衡到達率は、反応温度（350℃）における熱力学的平衡による 1-ブテン比率の理論値（22.9%）に対する到達率を示す。

[0096] （実施例 5）

異性化反応の反応温度を 380℃に変更し、WHSV を 10.6 h⁻¹に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして異性化反応を行った。その結果、反応開始 1 時間後及び 300 時間後の 1-ブテン生成比率、平衡到達率、平衡到達率の変化率及び CO₂ 選択率は表 2、表 3 の通りとなった。平衡到達率は、反応温度（380℃）における熱力学的平衡による 1-ブテン比率の理論値（24.0%）に対する到達率を示す。

[0097] (比較例 1)

異性化反応の反応温度を 230℃に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして異性化反応を行った。その結果、反応開始 1 時間後の 1-ブテン生成比率、平衡到達率及び CO₂ 選択率は表 2 の通りとなった。平衡到達率は、反応温度 (230℃) における熱力学的平衡による 1-ブテン比率の理論値 (15.5%) に対する到達率を示す。

[0098] (比較例 2)

異性化反応の反応温度を 400℃に変更し、WHSV を 10.6 h⁻¹に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして異性化反応を行った。その結果、反応開始 1 時間後の 1-ブテン生成比率、平衡到達率、及び CO₂ の選択率は表 2 の通りとなった。平衡到達率は、反応温度 (400℃) における熱力学的平衡による 1-ブテン比率の理論値 (25.3%) に対する到達率を示す。

[0099] [表2]

	単位	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2
反応温度	℃	230	250	300	320	350	380	400
反応時間	時間	1	1	1	1	1	1	1
WHSV	h ⁻¹	2.7	2.7	2.7	5.3	10.6	10.6	10.6
1-ブテン 生成比率	%	5.0	8.3	12	16.3	18.3	19.8	21.4
平衡到達率	%	32.2	48	59.5	77.1	80	82.5	84.5
CO ₂ 選択率	%	0.008	0.008	0.009	0.01	0.02	0.05	0.1

[0100] [表3]

	単位	実施例 3	実施例 4	実施例 5
反応温度	℃	320	350	380
反応時間	時間	300	300	300
WHSV	h ⁻¹	5.3	10.6	10.6
1-ブテン 生成比率	%	15.6	18.1	19.7
平衡到達率	%	73.4	79	82.1
変化率	%	-4.8	-1	-0.55
CO ₂ 選択率	%	0.02	0.02	0.05

請求の範囲

- [請求項1] 炭素原子数4～8の第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び／又は20容量ppm以上の水の存在下、250～390℃で異性化触媒に接触させて異性化反応を行い、前記第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部を、二重結合位置の異なる第二の直鎖モノオレフィンに異性化する工程を備え、前記触媒がゼオライトを含む、直鎖モノオレフィンの製造方法。
- [請求項2] 前記異性化反応におけるCO₂選択率が、0.001%以上0.09%以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記第一の直鎖モノオレフィン及び前記第二の直鎖モノオレフィンの炭素原子数が4である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記異性化反応が、気固触媒反応である、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 炭素原子数4～8の第一の直鎖モノオレフィンを含む第一の原料組成物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び／又は20容量ppm以上の水の存在下、250～390℃で異性化触媒に接触させて異性化反応を行い、前記第一の直鎖モノオレフィンの少なくとも一部を、二重結合位置の異なる第二の直鎖モノオレフィンに異性化する第一の工程と、
前記第二の直鎖モノオレフィンを含む第二の原料組成物を反応させて、前記第二の直鎖モノオレフィンに由来する化合物を得る第二の工程と、
を備え、
前記触媒がゼオライトを含む、化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記異性化反応におけるCO₂選択率が、0.001%以上0.09%以下である、請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記第二の工程が、前記第二の原料組成物を脱水素触媒と接触させて、前記第二の直鎖モノオレフィンの脱水素反応により共役ジエンを

得る工程である、請求項 5 又は 6 に記載の製造方法。

[請求項 8] 前記第二の工程が、前記第二の原料組成物をヒドロホルミル化触媒と接触させて、前記第二の直鎖モノオレフィンのヒドロホルミル化反応によりアルデヒドを得る工程である、請求項 5 又は 6 に記載の製造方法。

[請求項 9] 炭素原子数 4 ～ 8 の第一の直鎖モノオレフィンを含む原料組成物を、20 容量 ppm 以上の分子状酸素及び／又は 20 容量 ppm 以上の水の存在下、250 ～ 390℃で、異性化触媒を含む触媒群に接触させて、前記第一の直鎖モノオレフィンの異性化物に由来する化合物を得る工程を備え、

前記触媒がゼオライトを含む、化合物の製造方法。

[請求項 10] 前記触媒群が、脱水素触媒を更に含み、
前記化合物が、共役ジエンである、請求項 9 に記載の製造方法。

[請求項 11] 前記触媒群が、ヒドロホルミル化触媒を更に含み、
前記化合物が、アルデヒドである、請求項 9 に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G07C5/25 (2006.01) i, C07C11/08 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) i, B01J29/40 (2006.01) i

FI: C07C5/25, C07C11/08, B01J29/40 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)

Int. Cl. C07C5/25, C07C11/08, C07B61/00, B01J29/40

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2016/194822 A1 (JX ENERGY CORPORATION) 08 December 2016, claims, paragraphs [0093]-[0116]	1-11
X	WO 2017/077863 A1 (JX ENERGY CORPORATION) 11 May 2017, claims, paragraphs [0094]-[0104]	1-11
A	US 4289919 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 15 September 1981, claims, examples	1-11
A	JP 10-167992 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 23 June 1998, claims, examples	1-11
A	JP 58-219128 A (SNAM PROGETTI SPA) 20 December 1983, claims, examples	1-11

☐ 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
27.01.2020

Date of mailing of the international search report
04.02.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/049702

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/194822 A1	08.12.2016	US 2018/0170833 A1 claims, examples CN 107530692 A JP 2016-221455 A	
WO 2017/077863 A1	11.05.2017	US 2019/0134613 A1 claims, examples JP 2017-87107 A	
US 4289919 A	15.09.1981	(Family: none)	
JP 10-167992 A	23.06.1998	(Family: none)	
JP 58-219128 A	20.12.1983	US 4814542 A claims, examples GB 2121430 A DE 3319171 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 5/25(2006.01)i; C07C 11/08(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; B01J 29/40(2006.01)i FI: C07C5/25; C07C11/08; B01J29/40 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）） C07C5/25; C07C11/08; C07B61/00; B01J29/40														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020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 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	WO 2016/194822 A1 (J Xエネルギー株式会社) 08.12.2016 (2016-12-08) 請求の範囲、段落0093-0116	1-11												
X	WO 2017/077863 A1 (J Xエネルギー株式会社) 11.05.2017 (2017-05-11) 請求の範囲、段落0094-0104等	1-11												
A	US 4289919 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 15.09.1981 (1981-09-15) CLAIMS, EXAMPLES	1-11												
A	JP 10-167992 A (株式会社日本触媒) 23.06.1998 (1998-06-23) 特許請求の範囲、実施例等	1-11												
A	JP 58-219128 A (スナムプロゲツチ・エス・ペー・アー) 20.12.1983 (1983-12-20) 特許請求の範囲、実施例等	1-11												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	"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	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 参考文献のカテゴリー	"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													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 27.01.2020	国際調査報告の発送日 04.02.2020													
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） 高橋 直子 4H 4507 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/JP2019/049702

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/194822	A1	08.12.2016	US	2018/0170833	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				CN	107530692	A	
				JP	2016-221455	A	
WO	2017/077863	A1	11.05.2017	US	2019/0134613	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				JP	2017-87107	A	
US	4289919	A	15.09.1981	(ファミリーなし)			
JP	10-167992	A	23.06.1998	(ファミリーなし)			
JP	58-219128	A	20.12.1983	US	4814542	A	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				GB	2121430	A	
				DE	3319171	A	