

(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9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137339 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/18 (2006.01) C07H 3/02 (2006.01)
B01J 37/28 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057015
- (22) 国際出願日: 2015年3月10日(10.03.2015)
- (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 2014-047270 2014年3月11日(11.03.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 原 亨和(HARA, Michikazu); 〒2268503 神奈川県横浜市緑区長津田町4 2 5 9-R 3-3 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP). 中島 清隆(NAKAJIMA, Kiyotaka); 〒2268503 神奈川県横浜市緑区長津田町4 2 5 9-R 3-3 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP). 竹田 大樹(TAKEDA, Daiki); 〒2268503 神奈川県横浜市緑区長津田町4 2 5 9-R 3-3 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所(THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, 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), ユーロパ (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))



WO 2015/137339 A1

(54) Title: SOLID CATALYST FOR HYDRIDE ISOMERIZATION REACTION IN AN AQUEOUS MEDIUM

(54) 発明の名称: 水媒体中ヒドリド異性化反応用固体触媒

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a new catalyst with which conversion from glucose to fructose in water or in an aqueous solution can be selectively catalyzed. Provided is a solid catalyst for hydride isomerization reaction from glucose to fructose in water or in an aqueous solution, the solid catalyst for hydride isomerization reaction being formed from a group 13 element oxide the surface of which has been treated using phosphoric acid.

(57) 要約: 水中又は水溶液中でグルコースからフルクトースへの変換を選択的に触媒できる新たな触媒の提供。表面がリン酸処理された第13族元素酸化物からなる水中又は水溶液中におけるグルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応用固体触媒。

明 細 書

発明の名称：水媒体中ヒドリド異性化反应用固体触媒

技術分野

[0001] 本発明は、水媒体中で機能するグルコースのヒドリド異性化反応を触媒する固体触媒、及びその利用に関する。

背景技術

[0002] 水又は水溶液中で化学反応を行うことは、環境負荷、安全性等の点で、広く行なわれてきた有機溶媒中の反応に比べて優れていることから、近年注目されている。一方、ルイス酸触媒は、フリーデルクラフツアルキル化・アシル反応、各種カップリング反応、重縮合・転位・異性化・脱水反応等に広く応用されているが、そのほとんどは有機溶媒中で行なわれる反応であり、水中で分解することなく機能するルイス酸触媒が望まれている。

[0003] バイオマスは再生可能資源であり、原油に代わる新たな炭素源として注目されている。中でもグルコースは、多くの植物原料から生産され、これを脱水して得られる5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）は、フルフリルアルコール、テトラヒドロフラン等の有用な化学物質の原料となることが知られている。グルコースからHMFを製造する反応は、まず、グルコースのヒドリド移動反応によりフルクトースに変換し、フルクトースを脱水してHMFを製造する手段が広く行なわれている。この反応のうち、グルコース水溶液からHMFを製造する方法として、リン酸/ TiO_2 やリン酸/ Nb_2O_5 を触媒とする反応が知られているが、これらの金属酸化物は高価であり、工業的には利用し難い。また、Sn含有ベータゼオライトがグルコース水溶液からフルクトースの生産に有効であるとの報告がある（非特許文献1）。また、リン酸アルミニウム等の骨格形成成分にリン酸が組み込まれているリン酸化合物を用いてグルコースからHMFを製造できることが報告されている（非特許文献2）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1 : PNAS, 107, 6164-6168(2010)

非特許文献2 : Journal of Catalysis, 300(2013), 37-46

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、Sn含有ベータゼオライトを用いる反応は、副反応が多く生起するためフルクトースとHMFだけでなく他の多くの生成物が生じ、工業的に利用できる技術ではない。また、Snは安全性に問題があり、食品に利用するフルクトースの生産には利用できない。

また、リン酸アルミニウムは、触媒活性が低だけでなく、フルクトースの選択性が低く、工業触媒としての応用は難しい。

従って、本発明の課題は、水中又は水溶液中で目的とするグルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応を選択的に触媒できる新たな触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上述のように、グルコースからHMFを製造する工程においてフルクトースからHMFへの変換反応はブレンステット酸で良好に進行するため、グルコースからフルクトースへの変換反応を選択的に行うことができれば、全体として工業的に有利になり、またフルクトースの甘味料などの食品への応用も可能である。そこで、本発明者は、グルコースからフルクトースへの変換を水媒体中で選択的に進行させることができる固体触媒について検討したところ、酸化アルミニウム等の第13族元素酸化物の表面をリン酸で処理して得られた触媒が、水媒体中において、グルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応を選択的に進行させることを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔5〕を提供するものである。

[0008] 〔1〕表面がリン酸処理された第13族元素酸化物からなる水中又は水溶液中におけるグルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応用固体触媒

。

〔2〕第13族元素酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム及び酸化タリウムから選ばれるものである〔1〕記載の固体触媒。

〔3〕リン酸処理が、第13族元素酸化物をリン酸水溶液中50℃以下で処理するものである〔1〕又は〔2〕記載の固体触媒。

〔4〕表面がリン酸処理された第13族元素酸化物のルイス酸量が、その表面が水和された状態において、リン酸処理していない第13族元素酸化物の表面脱水物のルイス酸量の80%以上を維持しているものである〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の固体触媒。

〔5〕水中又は水溶液中でグリコースに〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の触媒を作用させることを特徴とするフルクトースの製造法。

発明の効果

[0009] 本発明の触媒は、水又は水溶液中において、グルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応に対する選択性の高い固体触媒として有用である。本発明方法によれば、水又は水溶液中の反応により、グルコースからフルクトースが高い選択性で得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]参考例1で得られた酸化アルミニウムのXRDスペクトルを示す。

[図2]リン酸処理酸化アルミニウムの固体NMR (^{31}P MAS NMR) スペクトルを示す。

[図3]酸化アルミニウム及びリン酸処理酸化アルミニウムのFTIRスペクトルを示す。

[図4]リン酸処理酸化アルミニウムを用いたグルコースからフルクトース変換反応の結果を示す。

[図5]グルコース転化率とフルクトース選択率の相関性を示す。

[図6]リン酸処理酸化アルミニウムを用いたグルコースからフルクトース変換反応の結果を示す。

[図7]リン酸処理酸化アルミニウムを用いたグルコースからフルクトース変換

反応の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の触媒は、表面がリン酸処理された第13族元素酸化物からなる水中又は水溶液中におけるグルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応用固体触媒である。

[0012] 第13族元素酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム及び酸化タリウムが挙げられる。酸化アルミニウムとしては、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ、ペーサイトが挙げられるが、 γ -アルミナが特に好ましい。また酸化ガリウムとしては、 α - Ga_2O_3 、 β - Ga_2O_3 、 γ - Ga_2O_3 、 δ - Ga_2O_3 、 ε - Ga_2O_3 が挙げられるが、 β - Ga_2O_3 がより好ましい。酸化インジウムは In_2O_3 であればよく、酸化タリウムは Tl_2O_3 であればよい。

これらの第13族元素酸化物のうち、酸化アルミニウムが入手容易性等の点で好ましい。

[0013] 第13族元素酸化物表面のリン酸処理は、例えば50℃以下のリン酸水溶液中で第13族元素酸化物を処理すればよい。具体的には、第13族元素酸化物を50℃以下のリン酸水溶液中で攪拌すればよい。高温でリン酸処理すると、表面だけでなく、第13族元素酸化物内部までリン酸化が進行し、ルイス酸触媒としての機能が低下するので好ましくない。ここで、表面のみがリン酸化されていることは、固体NMRにより確認できる。

[0014] 用いるリン酸水溶液の濃度は、1mM以上であればよく、1mM~100mMが好ましく、10mM~100mMがより好ましい。第13族元素酸化物とリン酸との使用モル比は、第13族元素酸化物の表面の一部がリン酸処理されればよいので特に限定されないが、第13族元素酸化物1モルに対してリン酸を0.0001モル以上用いればよく、0.0001~1モル用いるのがより好ましい。処理温度は、50℃以下が好ましく、0~50℃がより好ましく、10~40℃が経済的でありさらに好ましい。また、処理時間は5分以上攪拌すればよく、5分~48時間程度が好ましく、15分~24時間がより

好ましい。

リン酸処理後は、濾過等により表面がリン酸処理された第13族元素酸化物を混合液から分離すればよい。

[0015] 前記のような第13族元素酸化物のリン酸処理により、第13族元素酸化物の表面にはリン酸が固定化されている。当該固定化は、第13族元素酸化物表面にリン酸が結合し、リン酸は $-OP(=O)(OH)_2$ として結合しているものと考えられる。当該結合は、固体NMRにより確認できる。また、リン酸処理は、第13族元素酸化物の内部には進行していない。なお、第13族元素酸化物表面全体がリン酸処理されている必要はなく、第13族元素酸化物に対して0.00001モル%以上のリン酸が固定されていればよく、0.0001~0.003モル%のリン酸が固定されているのが好ましく、0.0003~0.0015モル%のリン酸が固定されているのがより好ましい。

[0016] 表面がリン酸化された第13族元素酸化物は、表面がリン酸化されており、かつ表面に十分なルイス酸量を維持していることが望ましい。表面に十分なルイス酸量を有し、かつ表面がリン酸化されていることにより、グルコースからフルクトースへの反応が選択的に進行し、副反応が抑制できる。本発明固体触媒表面のルイス酸量は、その表面が水和されている状態において、リン酸処理していない第13族元素酸化物の表面脱水物のルイス酸量の80%以上、さらに85%以上を維持しているのが好ましい。より好ましくは80~95%、さらに好ましくは85~95%のルイス酸量を維持している。ここで、ルイス酸量は、ピリジンを吸着させた試料のFTIRスペクトルにより測定することができる。

なお、表面がリン酸化された第13族元素酸化物は、表面を水和した場合、表面脱水物よりもルイス酸量が向上している。この作用により、この触媒は水中又は水溶液中において優れたヒドリド異性化反応を触媒するものと考えられる。

[0017] 表面がリン酸処理された第13族元素酸化物の粒子径は、特に限定されな

いが、原料である第13族元素酸化物粒子とほぼ同じであり、例えば0.1～100 μmが好ましく、1～100 μmがより好ましく、1～10 μmがさらに好ましい。

[0018] 表面がリン酸処理された第13族元素酸化物は、固体であり、触媒として利用した後は、反応混合物から濾過等により容易に分離回収することができ、また再利用も可能であり、固体触媒として有用である。

[0019] 表面がリン酸処理された第13族元素酸化物は、水中又は水溶液中におけるグルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応用の固体触媒として有用である。ここで、水中又は水溶液中機能性とは、水中、又は水溶液中の反応を触媒する機能であり、水と有機溶媒の混合液中の反応であっても反応が水相で行なわれる場合は含まれる。このように、水中又は水溶液中で機能する固体ルイス酸触媒は少ない。

[0020] 本発明の触媒は、グルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応用のルイス酸触媒として作用するものである。

水中又は水溶液中でグルコースに本発明触媒を作用させると、副反応が抑制され、ヒドリド異性化反応が選択的に進行し、フルクトースを選択的に製造することができる。

[0021] 水溶液中のグルコース濃度は、特に限定されないが0.1～50質量%とするのが好ましく、0.1～20質量%がさらに好ましい。使用する本発明触媒の量は、グルコース1gに対し0.01～10gが好ましく、0.1～1gがより好ましい。反応温度は、50～180℃が好ましく、100～130℃がより好ましい。反応時間は、15分～24時間が好ましく、30分～10時間がより好ましい。

[0022] 本発明の触媒を用いると、グルコースからフルクトースが選択的に生成し、HMFの生成率は少なく、かつ他の複雑な副反応が抑制される。このフルクトース生成の選択性は、非特許文献1記載のSn含有ベータゼオライトや非特許文献2のリン酸アルミニウムを用いた場合に比べて格段に優れている。

実施例

[0023] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0024] 参考例 1

アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$) 30g に水 300mL を加え、80°C で 5 時間攪拌した後、放冷し、水を除去した。この前駆体を 200~1100°C で 3 時間焼成し、酸化アルミニウム粉末を得た。得られた酸化アルミニウムの X 線回折スペクトル (XRD) を図 1 に、BET 比表面積及び XRD による結晶相を表 1 に示す。表中の Al-200~Al-1100 は、それぞれ 200~1100°C の焼成温度で得られた酸化アルミニウムを示す。

[0025] [表1]

触媒	S_{BET} (m^2/g)	結晶相, XRD
前駆体	345	Boehmite $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})$
Al-200	180	Boehmite $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})$
Al-600	132	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-800	102	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-1000	82	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混相
Al-1100	3.2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

[0026] 参考例 2

ガリウムイソプロポキシド ($\text{Ga}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$) 又はインジウムイソプロポキシド ($\text{In}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$) 3~5g に、2-プロパノール 75~100mL、酢酸 0.02~0.1mL 及び水 0.1~1.0mL を加え、80°C で 5 時間攪拌し、濾過後乾燥した。得られた前駆体を 200~1000°C で 3 時間焼成し、 Ga_2O_3 又は In_2O_3 を得た。得られた生成物の BET 比表面積を表 2 に示す。表 2 中、 Ga_2O_3 又は In_2O_3 の数字は焼成温度を示す。

[0027]

[表2]

触媒	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$
Ga_2O_3 -前駆体	218
Ga_2O_3 -200	193
Ga_2O_3 -300	206
Ga_2O_3 -500	135
In_2O_3 -前駆体	182
In_2O_3 -200	180
In_2O_3 -400	66
In_2O_3 -600	40

[0028] 実施例 1

(1) 参考例 1 で製造した酸化アルミニウム 5 g を 0.1 M リン酸水溶液 200 mL 中、25°C で 24 時間攪拌した。濾過後、乾燥し、リン酸処理酸化アルミニウム 5.1 g を得た。X 線蛍光分析から、リン酸を 5 質量% 含有することがわかる。

[0029] (2) 得られたリン酸処理酸化アルミニウムの固体 NMR (^{31}P MAS NMR) を測定した (Spin rate: 8.0 KHz)。その結果、図 2 に示すように、酸化アルミニウム表面のみが、 $\text{Al}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ の構造を有していることが確認された。

[0030] (3) 酸化アルミニウム及びリン酸化処理された酸化アルミニウムをそれぞれ脱水処理 (真空排気状態, 300°C 1 時間の加熱脱水) 及び水和処理 (室温で飽和水蒸気に暴露) した。これらの試料にピリジンで室温で吸着とその後の真空排気を施して FTIR スペクトルを測定し、プロトン酸量 (BAS) 及びルイス酸量 (LAS) を定量した。その結果を図 3 に示す。

図 3 から計算されたルイス酸量を表 3 に示す。

[0031]

[表3]

	表面状態	酸量 / mmol g ⁻¹	
		BAS	LAS
Al ₂ O ₃ (600°C)	脱水	—	0.17
	水和	—	0.11
Phosphate / Al ₂ O ₃	脱水	—	0.12
	水和	—	0.15

[0032] 表3より、リン酸処理された酸化アルミニウム（水和）のルイス酸量は、脱水酸化アルミニウムの酸量の88%を維持していた。また、リン酸処理された酸化アルミニウム（水和）のルイス酸量は、リン酸処理酸化アルミニウム（脱水）よりも高かった。このように、水和されたリン酸処理アルミニウムのルイス酸量は十分に高いので、このリン酸処理アルミニウムは、水中又は水溶液中でのルイス酸触媒として有用であることが判明した。

[0033] 実施例2

参考例2で製造した酸化ガリウム又は酸化インジウム5gを0.1Mリン酸水溶液200mL中、25°Cで24時間攪拌した。濾過後、乾燥し、リン酸処理酸化ガリウム又はリン酸処理酸化インジウム4.5gを得た。

[0034] 実施例3

グルコース0.02g、水2g及びリン酸処理酸化アルミニウム0.05gを反応容器に入れ、120°Cで2時間攪拌した。反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析した。その結果を図4に示す。なお、図4には、触媒としてリン酸処理していない酸化アルミニウムを用いた場合の結果も示した。図中、A1は酸化アルミニウムを示し、その後ろの数字は焼成温度を示す。0.1MPPは0.1Mリン酸処理を示す。

[0035] 図4より、リン酸処理をしない酸化アルミニウムを用いた場合に比べて、

リン酸処理酸化アルミニウムを用いた場合は、複雑な副生物 (unknown) が顕著に減少し、かつフルクトース選択性が顕著に向上している。また、グルコース転化率とフルクトース選択率の相関性を図5に示す。図5より、本発明の触媒を用いれば、グルコースからフルクトースへの選択率が顕著に向上することがわかる。

[0036] 実施例4

1質量%グルコース水溶液にリン酸処理酸化アルミニウム (600°Cで焼成した酸化アルミニウムを10~100mMのリン酸水溶液で、25°C、1~24時間攪拌) 0.05gを添加し、120°Cで2時間攪拌した。反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析した。その結果を図6に示す。図中、PP-AI₂O₃のかっこ内の記載はリン酸処理の条件を示す。図中、選択率はフルクトースの選択率を示す。

[0037] 図6より、酸化アルミニウムのリン酸処理条件が変化しても同様に高いフルクトース選択性が得られた。

[0038] 実施例5

グルコースの反応温度を120°Cから100°Cに変化させる以外は、実施例4と同様に反応を行った。その結果を図7に示す。図中の記号、選択率は図6と同じである。なお、図中の*の試料は、グルコースの反応時間が6時間である。

[0039] 図7から明らかなように、グルコースの反応温度は100°Cでも120°Cの場合と同様に、高いフルクトース選択性を示した。

[0040] 実施例6

1質量%グルコース水溶液 (2mL) に酸化ガリウムと酸化インジウム (400°C焼成した試料) とそのリン酸処理物 (試料を100mMのリン酸水溶液で、25°C、48時間攪拌) 0.05gを添加し、120°Cで2時間攪拌した。反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析した。その結果を表4に示す。

[0041]

[表4]

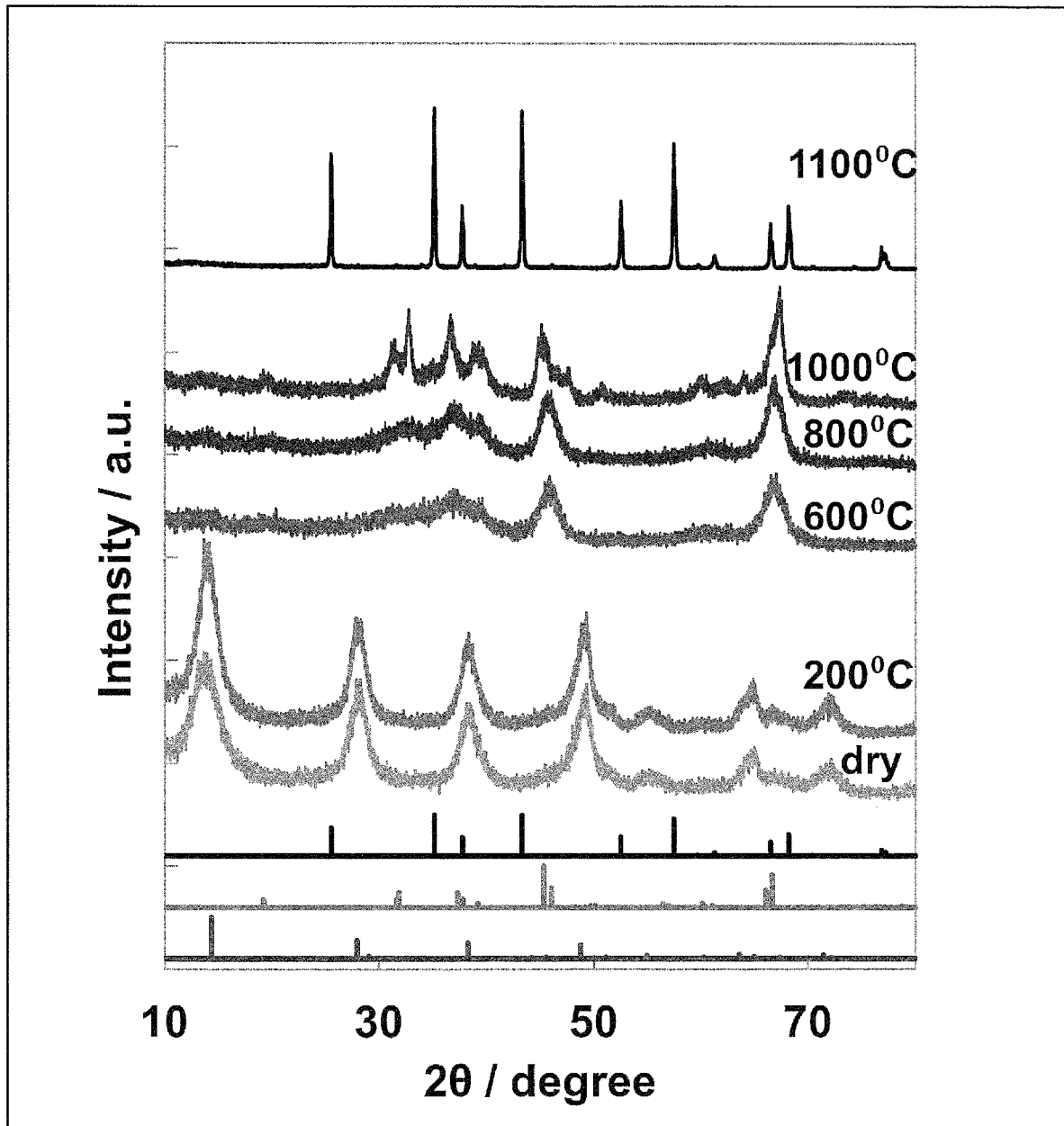
触媒	反応時間/h	グルコース転化率 (%)	フルクトース選択率 (%)
Ga ₂ O ₃	2	10.3	35.3
PP-Ga ₂ O ₃ (0.1 M)	2	3.2	95.8
	10	13.6	57.7
In ₂ O ₃	2	13.6	25.1
PP-In ₂ O ₃ (0.1 M)	10	2.4	78.9

[0042] 表4より、リン酸処理をしない酸化ガリウム及び酸化インジウムを用いた場合に比べて、リン酸処理試料を用いた場合はフルクトース選択性が顕著に向上している。

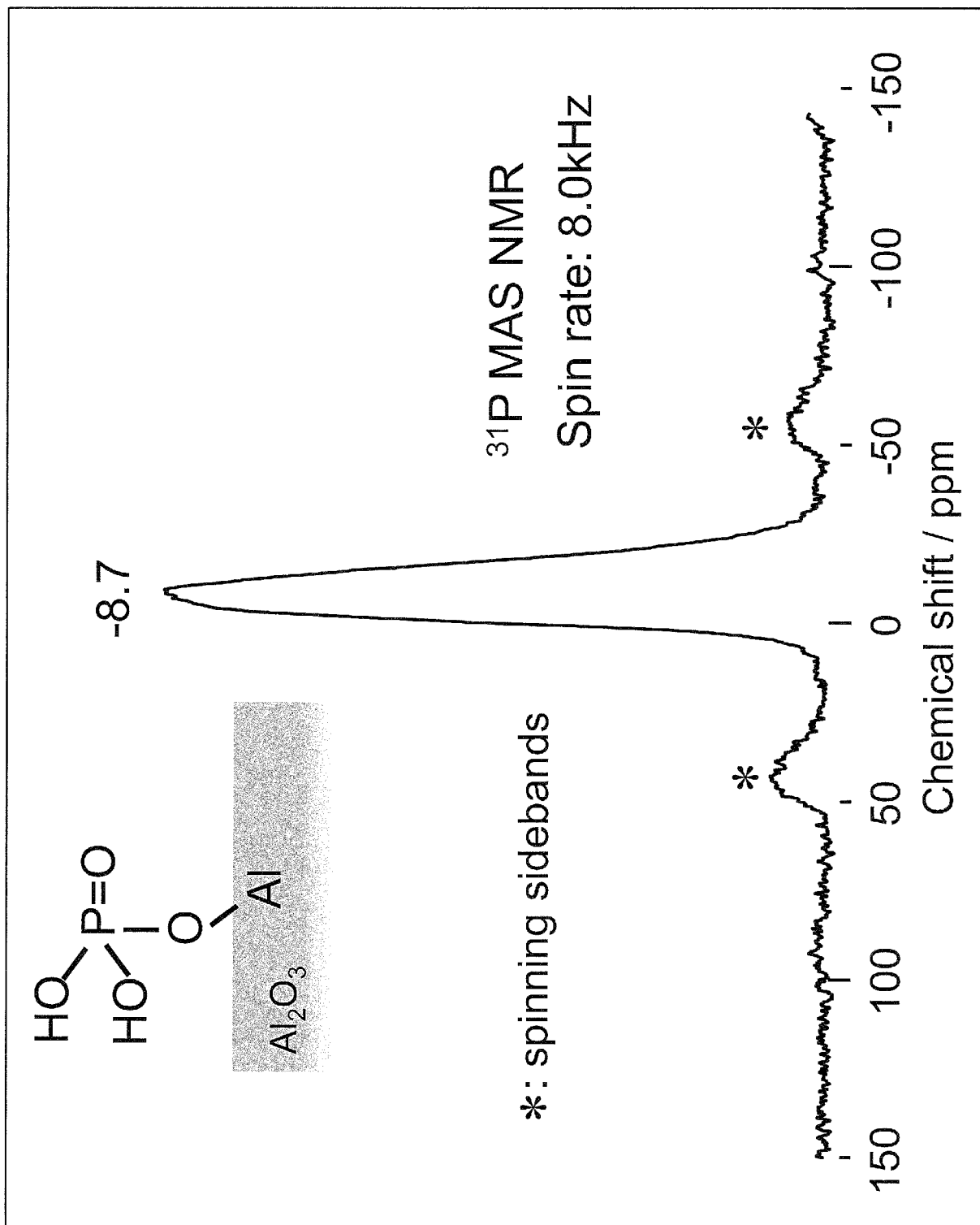
請求の範囲

- [請求項1] 表面がリン酸処理された第13族元素酸化物からなる水中又は水溶液中におけるグルコースからフルクトースへのヒドリド異性化反応用固体触媒。
- [請求項2] 第13族元素酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム及び酸化タリウムから選ばれるものである請求項1記載の固体触媒。
- [請求項3] リン酸処理が、第13族元素酸化物をリン酸水溶液中50℃以下で処理するものである請求項1又は2記載の固体触媒。
- [請求項4] 表面がリン酸処理された第13族元素酸化物のルイス酸量が、その表面が水和された状態において、リン酸処理していない第13族元素酸化物の表面脱水物のルイス酸量の80%以上を維持しているものである請求項1～3のいずれか1項記載の固体触媒。
- [請求項5] 水中又は水溶液中でグルコースに請求項1～4のいずれか1項記載の固体触媒を作用させることを特徴とするフルクトースの製造法。

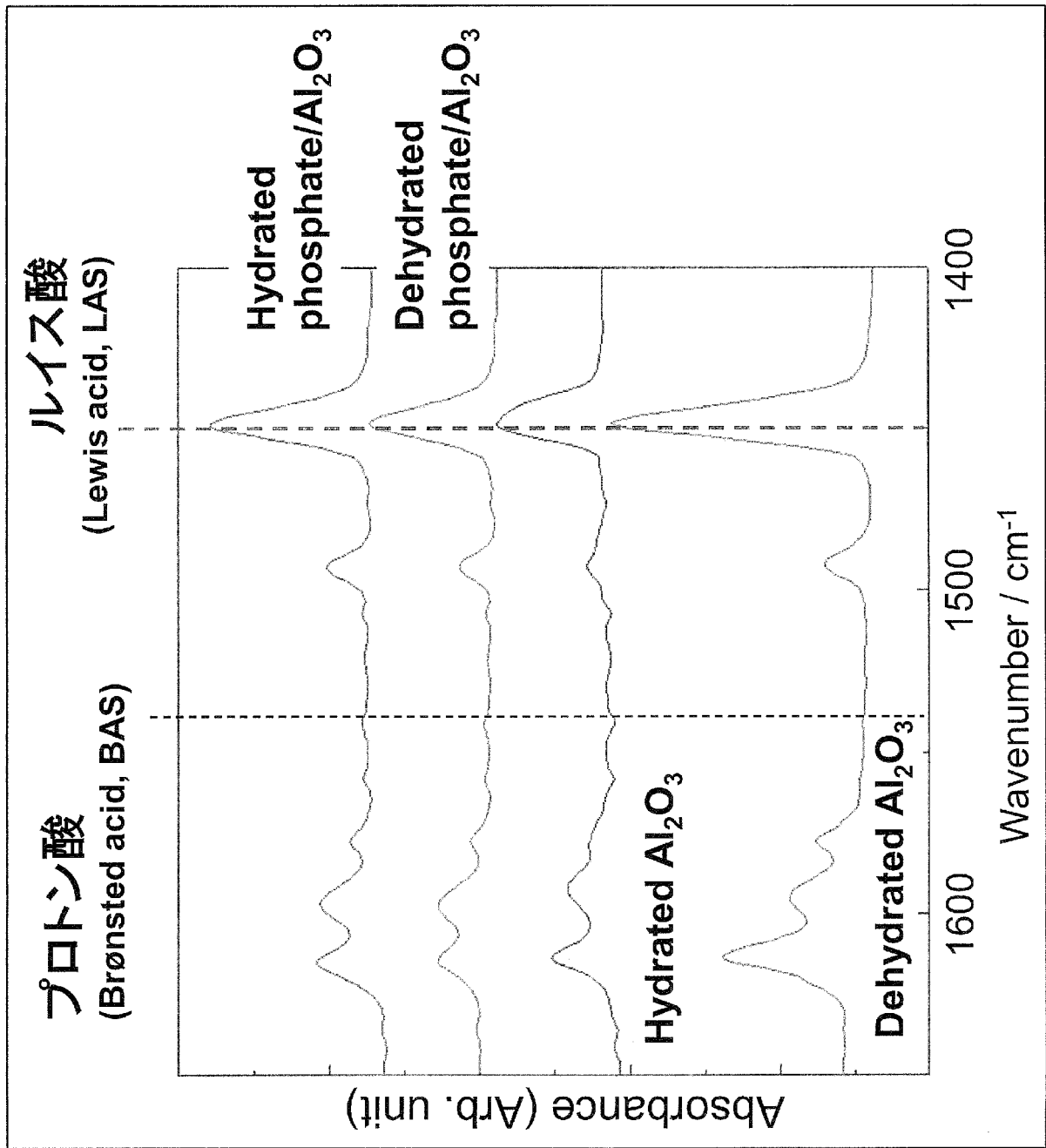
[図1]



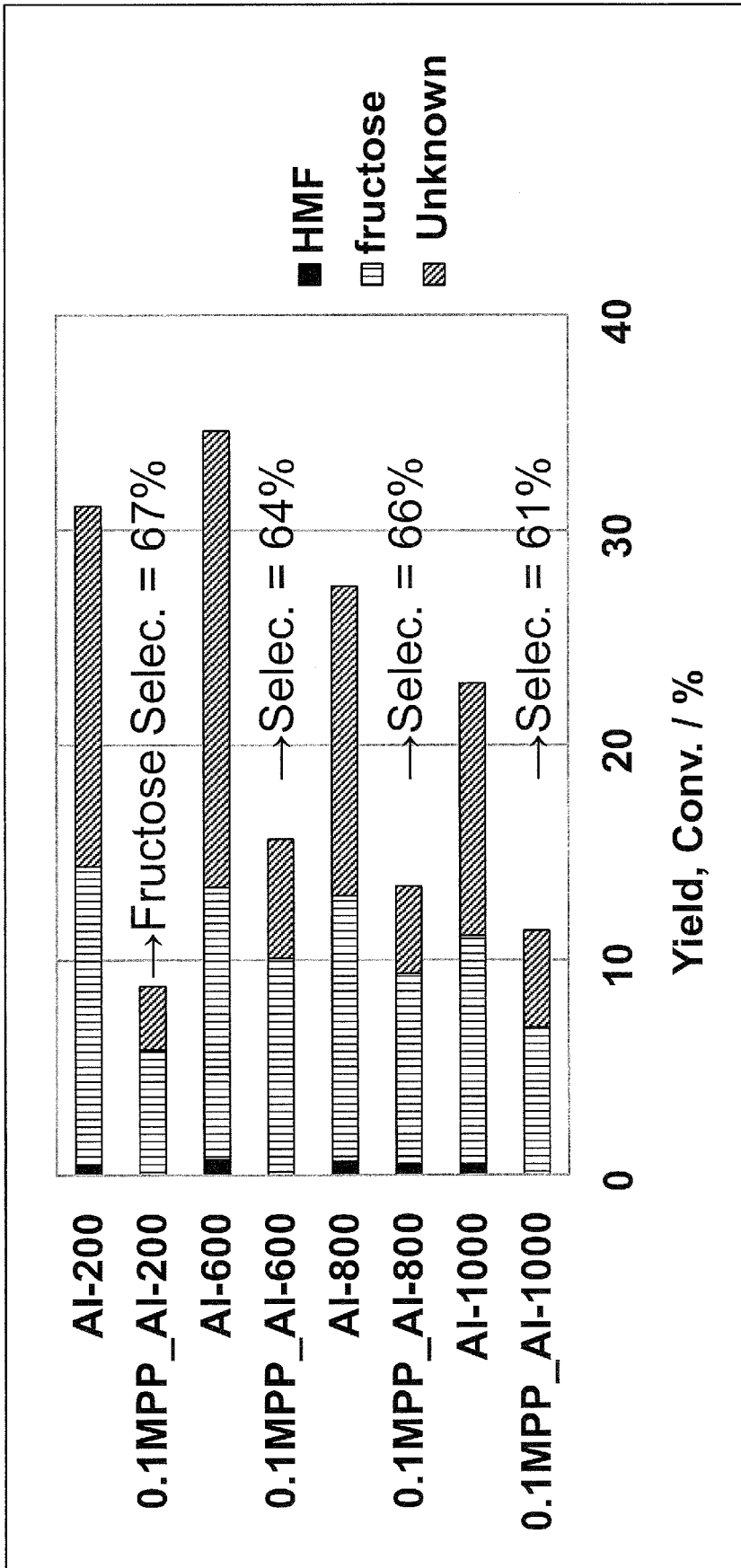
[図2]



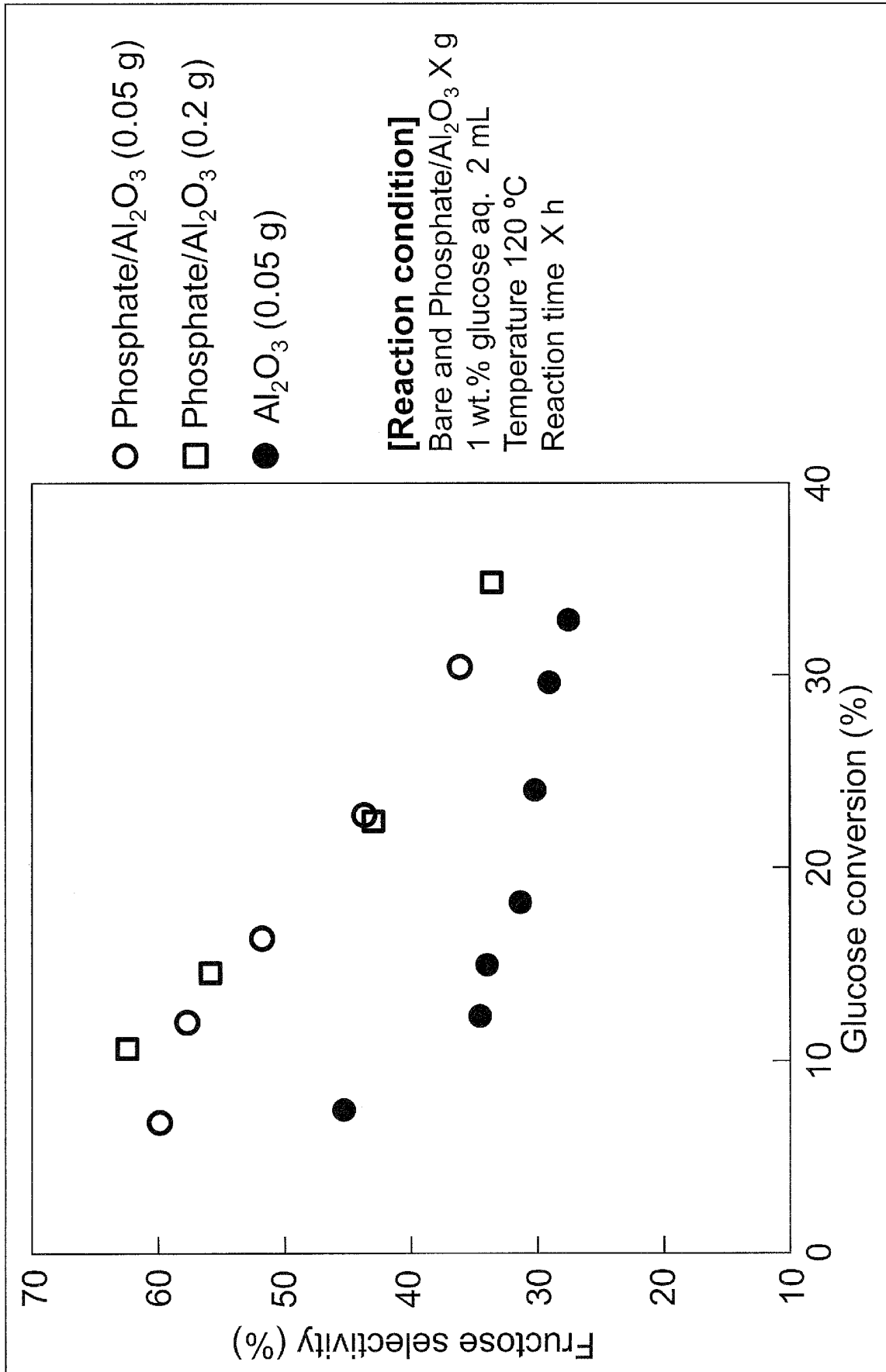
[図3]



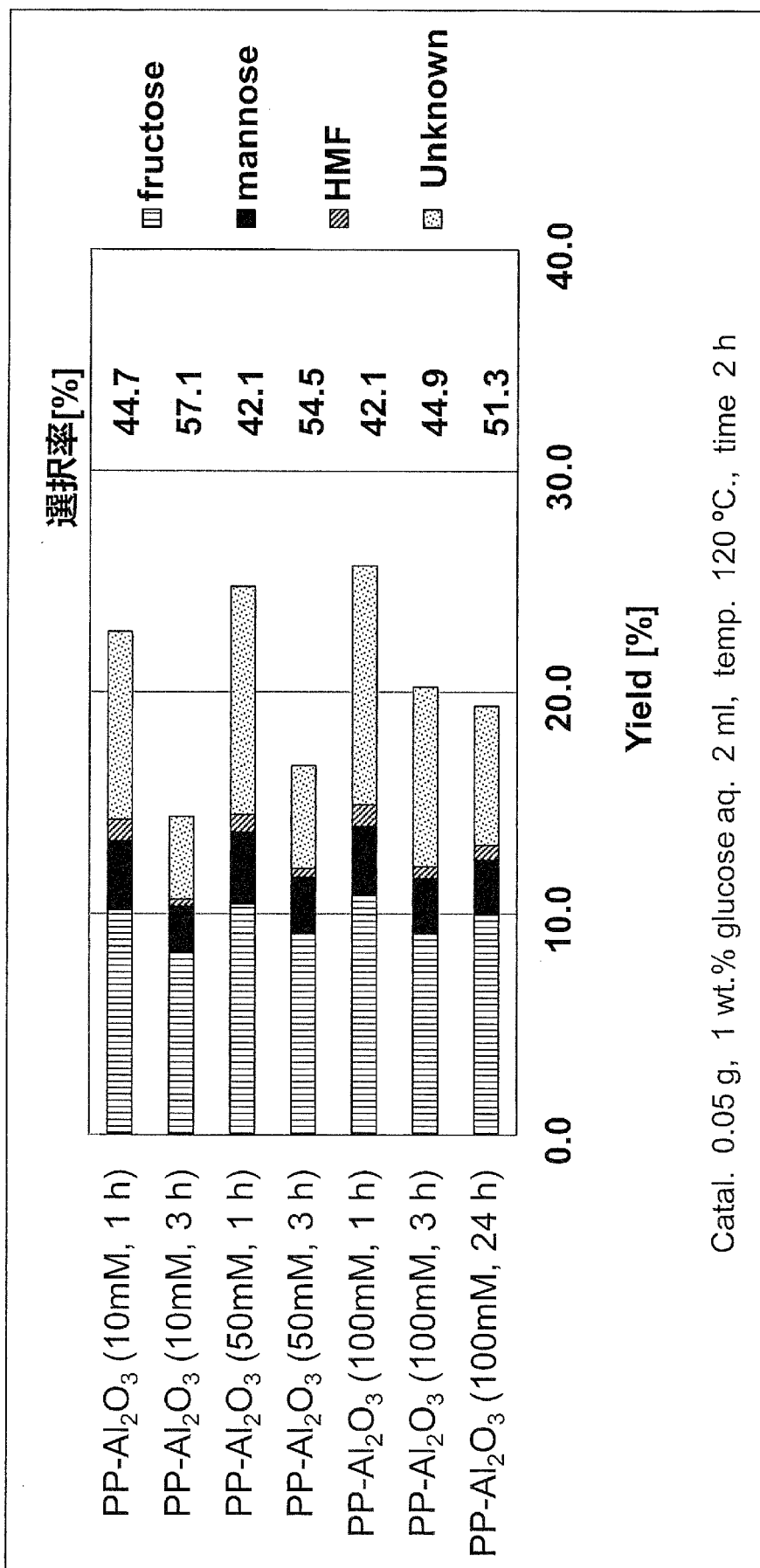
[図4]



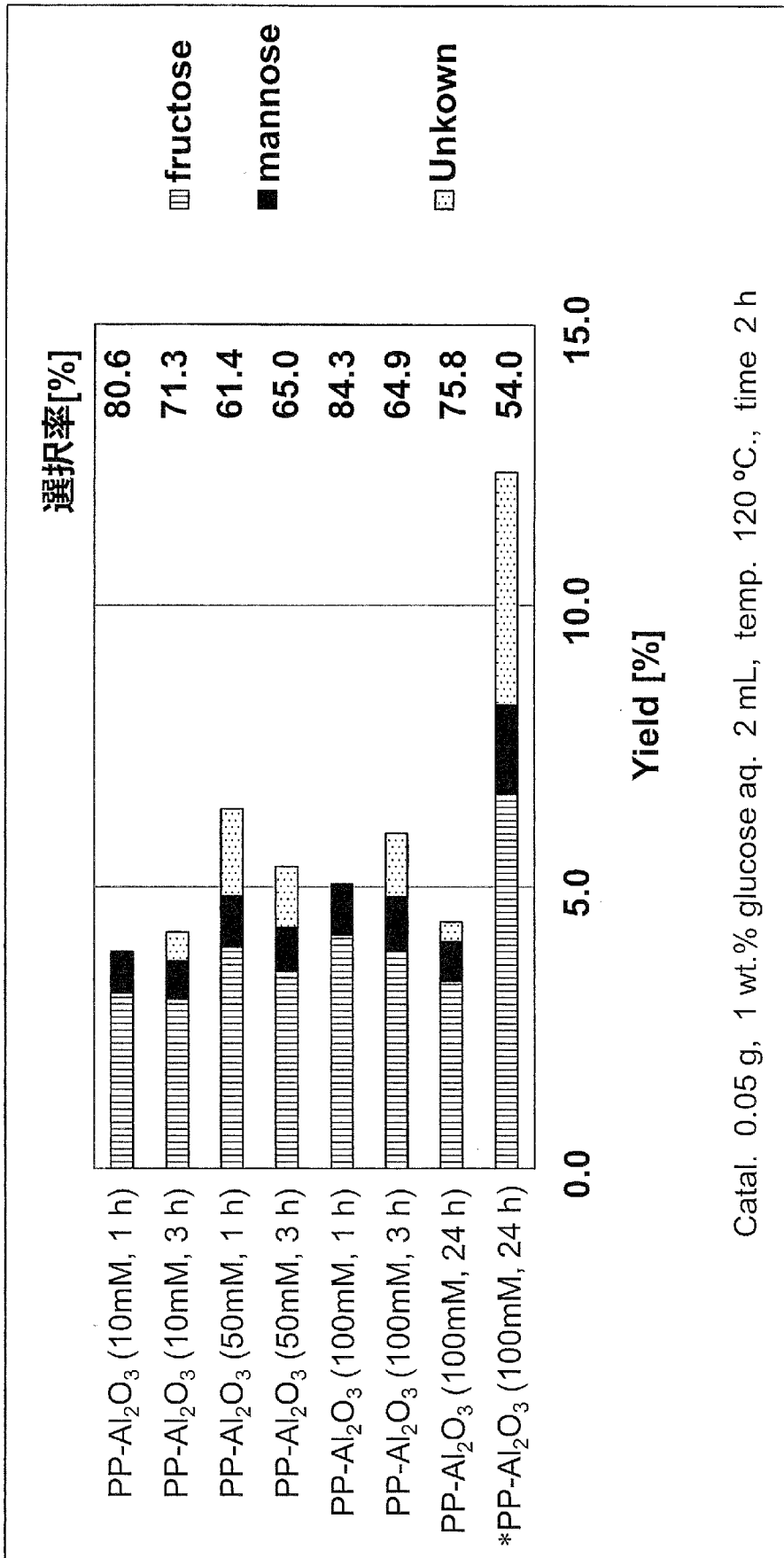
[圖5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057015

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J27/18</i>(2006.01)i, <i>B01J37/28</i>(2006.01)i, <i>C07H3/02</i>(2006.01)i, <i>C07B61/00</i>(2006.01)n</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B01J27/18</i>, <i>B01J37/28</i>, <i>C07H3/02</i>, <i>C07B61/00</i></p> <p>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</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2007-196174 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 09 August 2007 (09.08.2007), claims (Family: none)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2012/108472 A1 (Kanagawa Academy of Science and Technology), 16 August 2012 (16.08.2012), claims (Family: none)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2013-6142 A (Toshiba Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims (Family: none)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2007-196174 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 09 August 2007 (09.08.2007), claims (Family: none)	1-5	A	WO 2012/108472 A1 (Kanagawa Academy of Science and Technology), 16 August 2012 (16.08.2012), claims (Family: none)	1-5	A	JP 2013-6142 A (Toshiba Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims (Family: none)	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2007-196174 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 09 August 2007 (09.08.2007), claims (Family: none)	1-5												
A	WO 2012/108472 A1 (Kanagawa Academy of Science and Technology), 16 August 2012 (16.08.2012), claims (Family: none)	1-5												
A	JP 2013-6142 A (Toshiba Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims (Family: none)	1-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>										
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 28 May 2015 (28.05.15)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 16 June 2015 (16.06.15)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057015

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-517288 A (California Institute of Technology), 16 May 2013 (16.05.2013), claims & US 2011/0207923 A1 & WO 2012/050625 A2 & EP 2526109 A & KR 10-2012-0109630 A	1-5
A	WO 2013/030132 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE), 07 March 2013 (07.03.2013), claims & JP 2014-525342 A & EP 2748175 A & FR 2979345 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J27/18(2006.01)i, B01J37/28(2006.01)i, C07H3/02(2006.01)i, C07B61/00(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. B01J27/18, B01J37/28, C07H3/02, 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 1971-2015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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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	JP 2007-196174 A（財団法人大阪産業振興機構）2007.08.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
A	WO 2012/108472 A1（財団法人神奈川科学技術アカデミー）2012.08.16, 請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2013-6142 A（株式会社東芝）2013.01.10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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 28.05.2015	国際調査報告の発送日 16.06.2015	
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） 田中 則充 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9730

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-517288 A (カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー) 2013.05.16, 特許請求の範囲 & US 2011/0207923 A1 & WO 2012/050625 A2 & EP 2526109 A & KR 10-2012-0109630 A	1-5
A	WO 2013/030132 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 2013.03.07, 請求の範囲 & JP 2014-525342 A & EP 2748175 A & FR 2979345 A1	1-5