

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/073151

発行日 平成19年9月13日 (2007. 9. 13)

(43) 国際公開日 平成17年8月11日 (2005. 8. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 5/03 (2006.01)	C07C 5/03	4G075
C07C 15/16 (2006.01)	C07C 15/16	4G169
C07C 5/08 (2006.01)	C07C 5/08	4H006
C07C 15/18 (2006.01)	C07C 15/18	4H039
C07C 15/12 (2006.01)	C07C 15/12	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2005-517562 (P2005-517562)	(71) 出願人	503360115
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/001434		独立行政法人科学技術振興機構
(22) 国際出願日	平成17年1月26日 (2005. 1. 26)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(31) 優先権主張番号	特願2004-24373 (P2004-24373)	(74) 代理人	100082876
(32) 優先日	平成16年1月30日 (2004. 1. 30)		弁理士 平山 一幸
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小林 修
			東京都千代田区神田司町2-19
		(72) 発明者	森 雄一朗
			東京都世田谷区桜2-4-1-305
		(72) 発明者	北森 武彦
			東京都文京区本郷7-32-2-304
		(72) 発明者	上野 雅晴
			東京都足立区千住大川町46-3
		(72) 発明者	岡本 訓明
			埼玉県所沢市東所沢和田1-33-35

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロリアクターを用いた接触反応方法

(57) 【要約】

流路(4)の内壁(4c)に固相となる金属触媒(5)又は金属錯体触媒(5)を担持したマイクロリアクター(1)を用いる接触反応方法であって、液相となる被反応物質を溶解した溶液(7)及び気相となる水素(9)を、流路(4)にパイプフロー状態で流し、溶液(7)と気相(9)との反応を金属触媒(5)又は金属錯体触媒(5)により促進される固相-液相-気相の3相系接触反応で行う。金属触媒(5)又は金属錯体触媒(5)は高分子に取り込まれており、被還元物質の3相系接触還元反応による水素化反応を短時間で収率よく行

うことができる。不飽和有機物の水素化反応には、パラジウム触媒を用いると反応時間が早く収率が高く、また、水素の代わりに一酸化水素を用いれば、カルボニル化反応とすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流路の内壁に固相となる金属触媒又は金属錯体触媒を担持したマイクロリアクターを用いた接触反応方法であって、

液相となる被反応物質を溶解した溶液及び気相となる気体を、上記流路にパイプフロー状態で流し、上記溶液と上記気体との反応を上記金属触媒又は金属錯体触媒により促進される固相 - 液相 - 気相の 3 相系接触反応で行うことを特徴とする、マイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 2】

前記金属触媒又は金属錯体触媒が、高分子に取り込まれていることを特徴とする、請求項 1 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。 10

【請求項 3】

前記金属触媒は、パラジウムであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 4】

前記金属触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 5】

前記金属錯体触媒は、パラジウム錯体触媒であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。 20

【請求項 6】

前記金属錯体触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかの金属錯体触媒であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 7】

前記気相が水素又は一酸化炭素からなることを特徴とする、請求項 1 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 8】

流路の内壁に固相となる金属触媒又は金属錯体触媒を担持したマイクロリアクターを用いた接触反応方法であって、 30

液相となる被還元物質を溶解した溶液及び気相となる水素を、上記流路にパイプフロー状態で流し、上記溶液と上記気体との反応を上記金属触媒又は金属錯体触媒により促進される固相 - 液相 - 気相の 3 相系接触還元反応で行うことを特徴とする、マイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 9】

前記金属触媒又は金属錯体触媒が、高分子に取り込まれていることを特徴とする、請求項 8 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 10】

前記金属触媒は、パラジウムであることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。 40

【請求項 11】

前記金属触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかであることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 12】

前記金属錯体触媒は、パラジウム錯体触媒であることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項 13】

前記金属錯体触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかの金属錯体触媒であることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、マイクロリアクターを用いた接触反応方法に関する。

【背景技術】

不均一系触媒を用いる接触水素化反応、所謂接触還元反応は化学工業の最も重要なプロセスの一つであり、芳香族ニトロ化合物や不飽和結合の水素化や水素化分解による脱ベンジル化反応など広く利用されているが、しばしば収率の低下や反応の進行の遅れなどが認められる。これらの問題点は、触媒表面（固相）- 溶液（液相）- 水素ガス（気相）（以下、固相 - 液相 - 気相反応又は 3 相系接触還元反応と呼ぶ。）の各層間の接触面積を増大させることにより改善されるため、激しく攪拌したり、水素ガスを細かい泡として吹き込むなどの工夫が試みられてきた。

10

通常の反応容器（以下、適宜、フラスコ反応と呼ぶ。）による接触水素化反応では、系内に水素ガス、溶媒蒸気、高活性な金属触媒が共存するため発火や爆発が生じる可能性がある。

一方、近年、マイクロリアクターを用いる有機合成が急速に発展しつつある。マイクロリアクターは、ガラスなどの不活性材料にその大きさが数～数百 μm のマイクロ流路（以下、適宜マイクロチャンネルと呼ぶ。）を有する微小反応器の総称である。マイクロリアクターの反応器は小さいので、厳密な温度コントロールを容易に行うことができる。したがって、マイクロリアクターを用いる合成反応では、単位体積あたりの表面積が大きいため、（１）界面での反応効率が高い、（２）分子拡散による混合が効率的、（３）温度制御が容易、などの利点を有している。

20

このように、マイクロリアクターによる合成反応は通常の反応容器による合成反応よりも反応時間が早く、取り扱う薬液も微量で済むためにコストが低く、新規な化合物や薬品のために開発用反応器として注目されている。

下記一覧に示す文献 1 においては、マイクロリアクターを用いた水素添加反応が記載されているが、マイクロチャンネルの内壁部に触媒を固定化した気相 - 固相の 2 系反応である。

30

マイクロリアクターのマイクロチャンネルに反応物としての液体及び気体を通過させる形態としては、スラグフロー及びパイプフローが知られている。図 8 は従来のマイクロチャンネル中の（a）スラグフロー及び（b）パイプフローを模式的に示す断面図である。図 8（a）に示すように、スラグフローにおいては、ガラス基板に配設されたマイクロチャンネル 51 中を、液体 52 と気体 53 が交互に通過する状態である。また、図 8（b）に示すように、パイプフローにおいては、気体 53 がマイクロチャンネル 51 の中心部を通過し、液体 52 は気体 53 とマイクロチャンネルの内壁部 51 a との間を通過する。マイクロチャンネル内の流体がスラグフロー及びパイプフローのいずれの形態をとるかは、マイクロチャンネル 51 を通過する液体 52 と気体 53 の流量などを調節することにより制御できる。

40

マイクロチャンネル 51 のスラグフローによる反応としては、以下の文献が挙げられる。下記文献 2 には、気相 - 液相からなる 2 相反応によるフッ素化反応が記載されている。マイクロリアクターのパイプフローによる反応としては、以下の文献が挙げられる。下記文献 3 には、気相 - 液相の 2 系反応であるフッ素化反応が記載されている。また、下記文献 4 には、固体に担持された触媒をマイクロチャンネルに詰めた、パイプフロー類似の水素化反応が記載されている。

また、一酸化炭素挿入反応は、フラスコ内での反応が報告されているが（下記文献 6 参照）、マイクロチャンネルリアクターを用いる一酸化炭素挿入反応は、これまで文献例がない。

50

文献1: R. S. Besser, 他2名, Chem. Eng. Sci., Vol. 58, p. 19 (2003)

文献2: K. Jahnisch 他, J. Fluorine Chem., Vol. 105, p. 117 (2000)

文献3: R. D. Chambers and R. C. H. Spink, Chem. Commun. 883 (1999)

文献4: M. W. Losey, 他2名, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, p. 2555 (2001)

文献5: R. Akiyama and S. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., Vol. 125, pp. 3412 - 3413 (2003) 10

文献6: J. Kiji, T. Okano, Y. Higashimae and Y. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 69, pp. 1029 - 1031 (1996)

しかしながら、これまでに不均一系触媒を用いた固相 - 液相 - 気相の3相系接触還元反応などの3相系接触反応をマイクロリアクターにより効果的に実現できた例はない。

【発明の開示】

本発明は、上記課題に鑑み、固相 - 液相 - 気相の3相系接触反応を短時間で収率良く行うことができる、マイクロリアクターを用いた接触反応方法を提供することを目的としている。

上記目的を達成するため、本発明の接触反応方法は、流路の内壁に固相となる金属触媒又は金属錯体触媒を担持したマイクロリアクターを用いた接触反応方法であって、液相となる被反応物質を溶解した溶液及び気相となる気体を、流路にパイプフロー状態で流し、溶液と気体との反応を金属触媒又は金属錯体触媒により促進される固相 - 液相 - 気相の3相系接触反応で行うことを特徴とする。 20

上記構成において、好ましくは、気相が水素又は一酸化炭素からなる。

また、本発明のマイクロリアクターを用いた接触反応方法は、流路の内壁に固相となる金属触媒又は金属錯体触媒を担持したマイクロリアクターを用いた接触還元反応方法であって、液相となる被還元物質を溶解した溶液及び気相となる水素を、流路にパイプフロー状態で流し、溶液と気体との反応を金属触媒又は金属錯体触媒により促進される固相 - 液相 - 気相の3相系接触還元反応で行うことを特徴とする。 30

上記構成によれば、各種物質の3相系接触反応による、水素化反応、水素分解反応又は又は一酸化炭素挿入反応を短時間で収率よく行うことができる。

上記構成において、金属触媒又は金属錯体触媒は、好ましくは高分子に取り込まれている。金属触媒は、好ましくはパラジウムである。金属錯体触媒は、好ましくはパラジウム錯体触媒である。

金属触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかであってもよい。金属錯体触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかの金属錯体触媒であってもよい。 40

本発明によれば、マイクロリアクターのマイクロチャンネルの内壁部に触媒、特に固相となる金属触媒又は金属錯体触媒を担持して、3相系接触還元反応などを短時間で行うことができる。さらに、生成物と触媒との分離や触媒の回収などの煩雑な操作も不要となるので、長時間の連続運転が可能である。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の実施の形態に用いるマイクロリアクターの構成を模式的に示し、(a)は平面図、(b)は(a)のY-Y線に沿う断面図を示している。

図2は、本発明に用いるマイクロリアクターのマイクロチャンネルを通過する溶液及び水素の状態を示す断面図である。

図3は、PI触媒をマイクロチャンネルに担持する反応を模式的に示す図である。 50

図 4 は、実施例 1 で用いた P I パラジウム触媒の作製方法を示す図である。

図 5 は、実施例 1 のベンザルアセトンの水素化反応による反応生成物を示す図である。

図 6 は、実施例 2 ~ 8 の水素化反応の収率を示す図である。

図 7 は、実施例 9 のカルボニル化反応の収率を示す図である。

図 8 は、従来のマイクロチャンネル中の、(a) スラッグフロー及び (b) パイプフローを模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

本発明は、以下の詳細な発明及び本発明の幾つかの実施の形態を示す添付図面に基いて、より良く理解されるものとなる。なお、添付図面に示す種々の実施例は本発明を特定または限定することを意図するものではなく、単に本発明の説明及び理解を容易とするためだけのものである。

10

以下、本発明の実施の形態を図面に基いて詳細に説明する。

図 1 は本発明の実施の形態に用いるマイクロリアクターの構成を模式的に示しており、図 1 (a) は平面図、図 1 (b) は図 1 (a) の Y - Y 線に沿う部分断面図である。マイクロリアクター 1 は、不活性材料であるガラスなどからなる基板 2 , 3 と、基板 2 に蛇行して設けられるマイクロチャンネル (流路) 4 と、マイクロチャンネル 4 の表面に固定すなわち担持された触媒 5 と、送液ポンプ 6 を介して供給される被反応物質を溶解した溶液 7 と、ガスバルブ 8 を介して供給される気体 9 を供給する気体ガスボンベ 9 a と、回収容器 1 0 と、を備えている。ここで、ガスバルブ 8 を介して供給されるガスは、水素や一酸化炭素 (C O) が挙げられる。以下、気体 9 は、水素として説明する。

20

マイクロチャンネル 4 は、エンドミルなどの工具による研削やマスクを用いたエッチングにより、その断面が矩形や半円形状に刻設される。図 1 (b) に示すように、マイクロチャンネル 4 が設けられた基板 2 は、同じ大きさのマイクロチャンネルを刻設しない基板 3 と対向するようにして溶液 7 及び水素 9 が漏れないように密着固定されている。マイクロチャンネル 4 を刻設する基板 2 及び対向させる基板 3 は、被反応物質や有機溶媒に侵されない材料であればよく、ガラスの他には樹脂や金属などの材料でもよい。

溶液 7 は送液ポンプ 6 とテフロン (登録商標) チューブなどにより接続され、図示しないシリジポンプなどを用いた流量調整部によりその供給量が制御される。同様に、水素ガスボンベ 9 a はガスバルブ 8 とテフロン (登録商標) チューブなどにより接続され、図示しないマスフローコントローラーなどを用いた流量調整部によりその供給量が制御される。溶液 7 及び水素 9 は、マイクロチャンネルの入力部 4 a において合流する。回収容器 1 0 は、マイクロチャンネルの出力部 4 b にテフロン (登録商標) チューブなどにより接続されている。

30

図 2 は、本発明のマイクロチャンネルを通過する溶液及び水素の状態を示す断面図である。図示するように、マイクロチャンネルを通過する水素 1 4 は、マイクロチャンネル 4 の中心部を通過する。マイクロチャンネルを通過する溶液 1 2 は、マイクロチャンネルを通過する水素 1 4 とマイクロチャンネルの内壁部 4 c に担持された触媒 5 との間を通過し、所謂、パイプフロー状態となり、マイクロチャンネルの入力部 4 a から出力部 4 b までを通過する。この際、図示しない溶液 7 及び水素 9 の流量調整部により、溶液 7 及び水素 9 の流量が上記のパイプフロー状態となるように制御される。

40

このようなマイクロリアクター 1 を用いて固相 - 液相 - 気相反応を行うには、送液ポンプ 6 から液相反応液 7 を、ガスバルブ 8 から水素 9 をマイクロチャンネル 4 にパイプフローとなるように注入する。マイクロチャンネル 4 を通過中に、その内壁 4 c に担持した触媒 5 の作用により、マイクロチャンネルを通過する反応溶液 1 2 及び水素 1 4 を反応させる。反応により生成した目的物を含む反応混合物は、回収容器 1 0 に集められ、必要に応じて外部に取り出される。

ここで、固相 - 液相 - 気相反応において、気相が水素の場合には被反応物質の水素化、すなわち、接触還元反応が、また、気相が一酸化炭素の場合には被反応物質の一酸化炭素挿入反応、例えば、カルボニル化反応などの接触反応を生起することができる。

固相 - 液相 - 気相反応に用いる固相の触媒 5 としては、パラジウム (P d) 、クロム (

50

Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、タングステン(W)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)のいずれかの金属触媒又は金属錯体触媒を用いることができる。

上記触媒5は、上記の金属触媒又は金属錯体触媒を高分子又はポリマー内に固定化したポリマー封入触媒(以下、PI触媒と呼ぶ。)5が好適である(上記文献5参照)。PI触媒5は、マイクロチャンネルの内壁4cから脱離しないように強固な接合とするために、共有結合で固定化、すなわち担持することが好ましい。そのためには、マイクロチャンネルの内壁4cがガラスの場合には、後述するPI触媒5のスペーサー4dの一端をトリアルコキシシラン構造で修飾して、マイクロチャンネルの内壁4cとなるガラス表面のシラノール基と結合させる。スペーサー4dの他端をアミノ酸基等の官能基で修飾しておくことにより直接PI触媒5の高分子表面の例えばエポキシ基と結合させることができる。マイクロチャンネルの内壁4cが樹脂の場合には、樹脂表面をアミノ酸基等の官能基で修飾すれば、同様に上記のエポキシ基と結合させることができる。

10

これにより、PI触媒5をマイクロチャンネルの内壁4cに強固に担持できるので、マイクロチャンネルの内壁4cからの脱離が生じなくなり、繰り返し使用ができる。

次に、PI触媒5の担持方法の一例を説明する。

図3は、PI触媒5をマイクロチャンネル4に担持する反応を模式的に示す図である。図示するように、ポリマーが適当な溶媒に溶解され、さらに触媒を含む材料が添加されることで、触媒がマイクロカプセル化される(図3(a)参照)。このマイクロカプセル化された触媒5aにおいては、金属あるいは金属錯体はカプセル内部だけでなく表面や表面近くに存在する。

20

次に、マイクロカプセル化した触媒5を含む溶液をマイクロチャンネル内に通し、加熱することにより、アミノ基を有するスペーサーで修飾された内壁4cと結合させる(図3(b)参照)。図3(c)は、このようにして得られたPI触媒5が担持されたマイクロチャンネルの内壁を模式的に示す図であり、4dはマイクロチャンネルの表面基と触媒とのスペーサーを示している。

本発明の3相系接触反応方法によれば、被反応物質を含む溶液7を触媒が担持されたマイクロチャンネルの内壁4cに接するように流し、水素9がマイクロチャンネル4の中央部を流れる、所謂パイプフロー状態で3相系接触還元反応による水素化反応を短時間に行うことができる。

30

気体9が一酸化炭素である場合には、一酸化炭素9がマイクロチャンネル4の中央部を流れる、所謂パイプフロー状態で3相系接触反応による、一酸化炭素挿入反応を短時間に行うことができる。このような一酸化炭素挿入反応としては、有機物のカルボニル化反応などが挙げられる。この際、マイクロチャンネル内壁4cに金属触媒5が担持されているので、例えば高価なパラジウム触媒の回収再生の手間が不要となり、さらに、マイクロリアクター1による反応であるので、反応に使用する被還元物質、溶媒、水素9の使用量も激減することから、低コストである。

また、多数のマイクロリアクター1を平行に並べるだけで、反応装置のスケールアップは容易であるので、望ましい生成物を容易に迅速に、且つ必要量だけ得られ、原料消費量、所要時間、空間が少なく、分離精製のような処理を要しないほど純粋な形で生成物を得ることができる。

40

したがって、本発明の3相系接触反応方法によれば、医薬とその製造工程開発用の極めて好適な反応方法となる。また、グリーン化学(環境適合化学)にも好適である。

次に、本発明の実施例について説明する。

【実施例1】

図1のマイクロリアクター1を用い、被還元物質としてベンザルアセトンの水素化を行った。マイクロリアクターとして、大きさが3cm×7cmのガラス板2に長さ45cmのマイクロチャンネル4を有するものを用いた。マイクロチャンネル4の断面形状は、幅200μm、深さが100μmの半円形状である。そして、マイクロチャンネルの内壁

50

4 c には、パラジウムをポリマー上に固定化したポリマー封入パラジウム（以下、P I パラジウム触媒と呼ぶ。）を、150 で固定化した（図3（b）及び（c）参照）。

図4は、実施例1で用いたP I パラジウム触媒の作製方法を示す図である。図示するように、マイクロカプセル化したP I パラジウム触媒5 aは、3種類のモノマー（単量体）を用い、その比が91：5：4の比で構成されるポリマー（高分子）を、塩化メチレン及びアミルアルコールの混合溶媒中でテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムと混合し、約150 で加熱し、架橋反応させて作製した。

マイクロチャンネル4には、被還元物質としてベンザルアセトンのTHF（テトラヒドロフラン）溶液（濃度0.1モル%/1000cm³）7及び水素ガスを、それぞれ0.1cm³/時間及び1cm³/分の流量で供給し、被還元物質及び水素9をパイプフロー状態でマイクロチャンネル4を通過させ、ベンザルアセトンの水素化反応を行った。反応は室温で行った。

次に、反応生成物をプロトンを用いたNMR（核磁気共鳴装置、以下、¹H-NMRと呼ぶ。）により分析した。図5は実施例1のベンザルアセトンの水素化反応による反応生成物を示す図である。図から明らかなように、反応時間として5分以内にベンザルアセトンの水素化により、4-フェニル-2-ブタノン及び4-フェニル-2-ブタノールが、それぞれ97%、3%の収率で得られた。

本実施例1の水素化反応時間は、マイクロチャンネル4の全容積と液相の容積流速から計算したところ約5分であり、実測値は2分であった。この反応時間の値は、通常のフラスコ反応の場合の約1時間と比較すると約1/30である。

【実施例2】

実施例2では、被還元物質としてシクロヘキセン-2-オンを使用し、被還元物質のTHF希釈液濃度及びその流量、水素9の流量を実施例1と同じ条件で水素化反応を行った。反応時間は5分以内であった。反応生成物¹H-NMRで分析した。

図6は、実施例2の水素化反応の収率を示す図である。図から明らかなように、反応生成物を¹H-NMRで分析したところ、シクロヘキセン-2-オンがほぼ完全に水素化され、収率約100%でシクロヘキサノンが得られた。

【実施例3】

実施例3では、被還元物質として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを使用し、被還元物質のTHF希釈液濃度及びその流量、水素9の流量を実施例1と同じ条件で水素化反応を行った。反応時間は5分以内であった。反応生成物を¹H-NMRで分析したところ、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンがほぼ完全に水素化され、収率約100%で2,4-ジフェニル-2-メチル-ペンタンが得られた（図6参照）。

【実施例4】

実施例4では、被還元物質として1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンを使用し、被還元物質のTHF希釈液濃度及びその流量、水素9の流量を実施例1と同じ条件で水素化反応を行った。反応時間は5分以内であった。反応生成物を¹H-NMRで分析したところ、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンがほぼ完全に水素化され、収率約100%で1,4-ジフェニルブタンが得られた（図6参照）。

【実施例5】

実施例5では、被還元物質として1,2-ジフェニルアセチレンを使用し、被還元物質のTHF希釈液濃度及びその流量、水素9の流量を実施例1と同じ条件で、水素化反応を行った。反応時間は5分以内であった。反応生成物を¹H-NMRで分析したところ、1,2-ジフェニルアセチレンがほぼ完全に水素化され、収率約100%で1,2-ジフェニルエタンが得られた（図6参照）。

【実施例6】

実施例6では、被還元物質として3-フェニル-2-プロピン-1-オールを使用し、被還元物質のTHF希釈液濃度及びその流量、水素9の流量を実施例1と同じ条件で水素化反応を行った。反応時間は5分以内であった。反応生成物を¹H-NMRで分析したところ、3-フェニル-2-プロピン-1-オールがほぼ完全に水素化され、収率約100

10

20

30

40

50

%で3-フェニル-1-プロパノールが得られた(図6参照)。

【実施例7】

実施例7では、被還元物質として1-フェニルシクロヘキセンを使用し、被還元物質のTHF希釈液濃度及びその流量、水素9の流量を実施例1と同じ条件で水素化反応を行った。反応時間は5分以内であった。反応生成物を¹H-NMRで分析したところ、1-フェニルシクロヘキセンがほぼ完全に水素化され、収率99%でフェニルシクロヘキサンが得られた(図6参照)。

【実施例8】

実施例8では、被還元物質としてニトロベンゼンを使用した。被還元物質のエタノール希釈液溶液(濃度は、0.1モル%/1000cm³)7及び水素ガスを、それぞれ0.1cm³/時間及び1cm³/分の流量で供給し、被還元物質及び水素9をパイプフロー状態でマイクロチャンネル4を通過させ、ニトロベンゼンの水素化反応を行った。他は実施例1と同じ条件で、あり、反応時間は5分以内であった。反応は室温で行った。反応生成物をガスクロマトグラフィ装置で分析したところ、ニトロベンゼンが水素化され、収率82%でアニリンが得られた(図6参照)。

【実施例9】

実施例9では、被反応物質として塩化シンナミルを用いて一酸化炭素挿入反応を行った。使用した触媒は実施例1と同じである。塩化シンナミルは、塩基(パラニトロフェノールのナトリウム塩)のエタノール希釈液を用いた。塩化シンナミル及びパラニトロフェノールのナトリウム塩の濃度は、それぞれ、0.125モル%/1000cm³、0.188モル%/1000cm³とした。

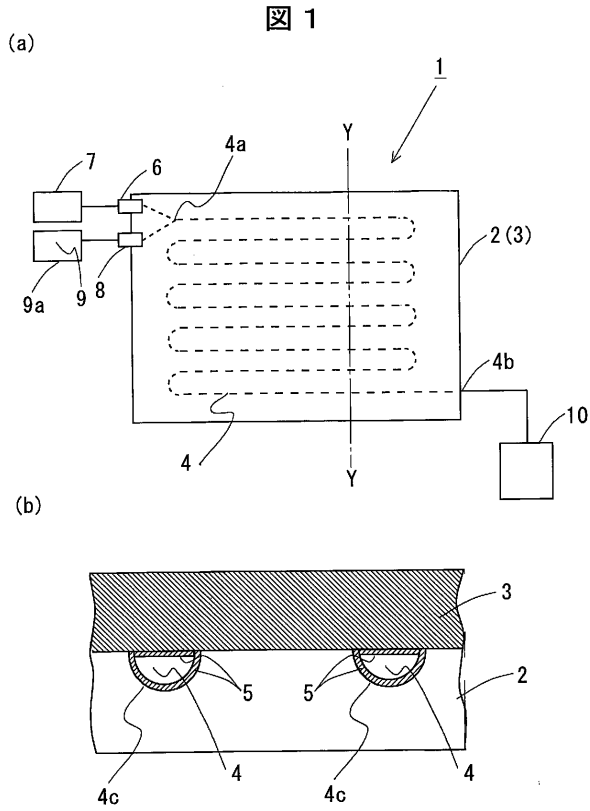
次に、被反応物質の上記塩化シンナミルを含む溶液7及び一酸化炭素ガス9を、それぞれ0.1cm³/時間及び2cm³/分の流量で供給した。被反応物質及び一酸化炭素ガスをパイプフロー状態でマイクロチャンネル4を通過させ、塩化シンナミルの一酸化炭素挿入反応、すなわち、カルボニル化を行い、4-フェニル-3-ブテン酸エチルエステルを得た。この反応時間は5分以内であった。反応は室温で行った。

図7は実施例9のカルボニル化反応の収率を示す図である。図に示すように、反応生成物をガスクロマトグラフィ装置で分析したところ、塩化シンナミルがカルボニル化され、収率15%で4-フェニル-3-ブテン酸エチルエステルが得られた。一般に一酸化炭素挿入反応は反応速度が低く、高温高圧を必要とすることが多い。しかしながら、実施例9の反応において、現時点ではマイクロチャンネルリアクター内での収率は15%と高くないが、室温、常圧において反応時間5分以内という条件下であることを考慮すると、反応の加速は十分に起きているものと思われる。このため、水素化反応と同様に固相-液相-気相の三相系反応であるため、フラスコ内と比較してマイクロチャンネル内で反応はより効率的に進行すると考えられる。これにより、反応系がパイプフローになることで反応速度が大幅に向上していると考えられる。

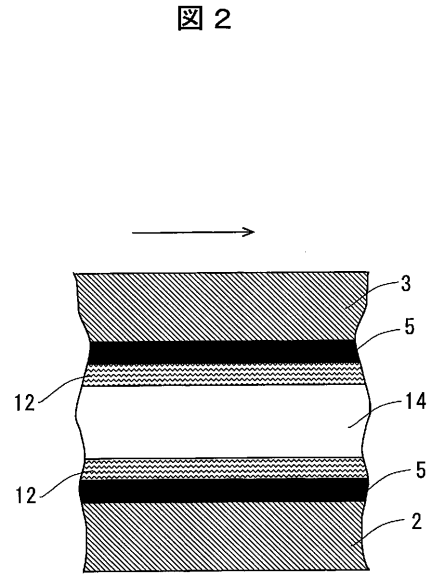
【産業上の利用可能性】

本発明のマイクロリアクターを用いた接触反応方法によれば、被還元物質の水素化などの反応を短時間にかつ収率よく実施することができる。また、本発明のマイクロリアクターを用いた接触反応方法においては、被反応物質、気体等の原料とその供給や攪拌などに必要な電気などの動力の消費量が極めて小さいので、従来の反応容器を用いた反応に比べて低コストである。したがって、薬剤やファインケミカルの探索などに必要な3相系接触還元反応などを低コストで行うことができる。

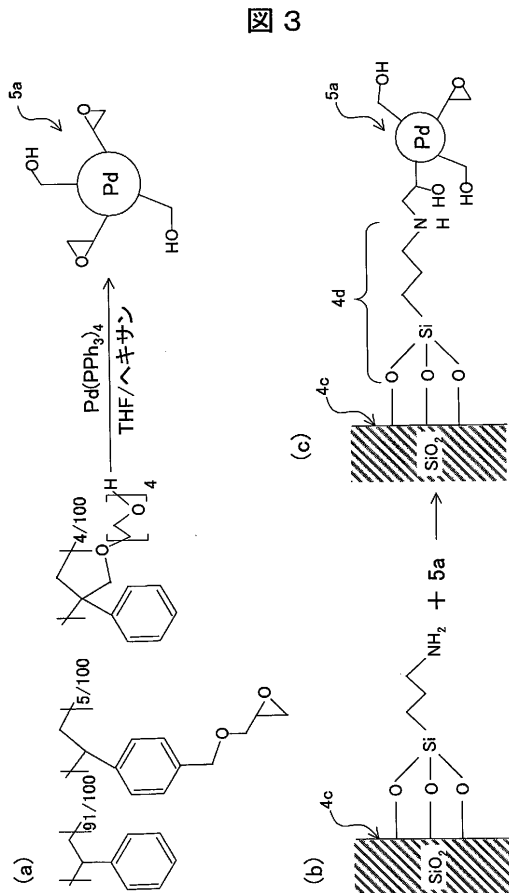
【図1】



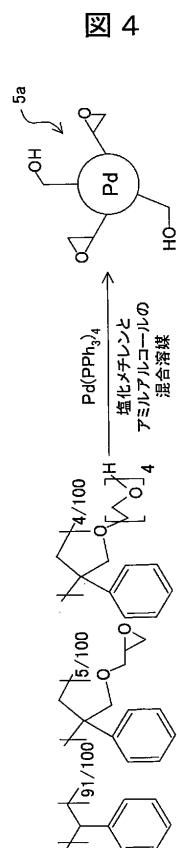
【図2】



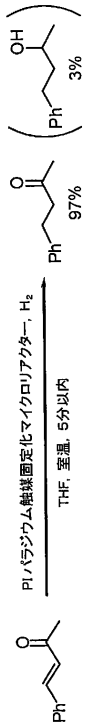
【図3】



【図4】



【 図 5 】
図 5

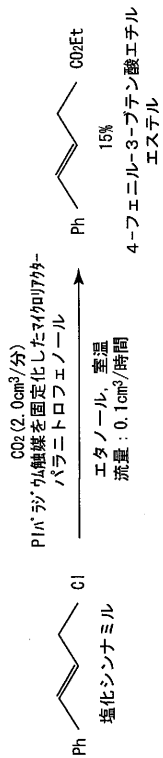


【 図 6 】

図 6

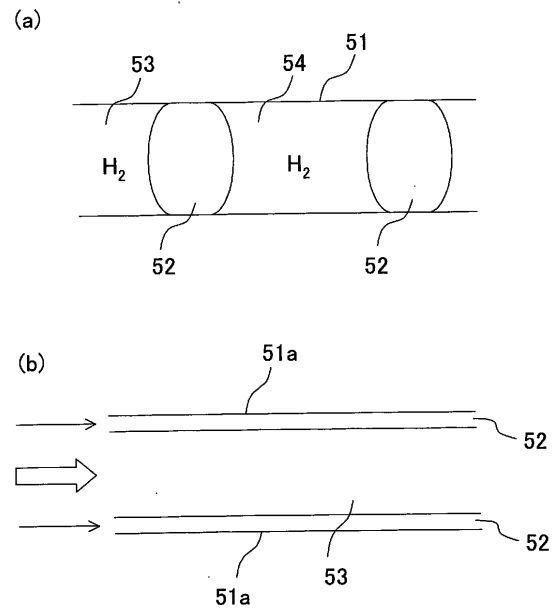
PIAラジウム触媒固定化マイクロリアクター, H ₂ (1cm ³ /min) THF, 室温, 5分以内			
実施例	被還元物質	反応生成物	収率 (%)
2	<chem>C1=CCCCC1=O</chem>	<chem>C1CCCCC1=O</chem>	100
3	<chem>CC(C)C(=C)C(C)C1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC(C)CC(C)C1=CC=CC=C1</chem>	100
4	<chem>C1=CC=CC=C1/C=C/C=C/C1=CC=CC=C1</chem>	<chem>C1CCCCC1C1=CC=CC=C1</chem>	100
5	<chem>C#CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CCC1=CC=CC=C1</chem>	100
6	<chem>C#CCO</chem>	<chem>CCCO</chem>	100
7	<chem>C1=CC=CC=C1C1=CC=CC=C1</chem>	<chem>C1CCCCC1C1=CC=CC=C1</chem>	99
8	<chem>C1=CC=C(C=C1)[N+](=O)[O-]</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)N</chem>	82

【 図 7 】
図 7



【 図 8 】

図 8



【手続補正書】

【提出日】平成17年7月15日(2005.7.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】請求の範囲

【請求項1】流路の内壁に固相となる金属触媒又は金属錯体触媒を担持したマイクロリアクターを用いた接触反応方法であって、

液相となる被反応物質を溶解した溶液及び気相となる気体を、上記流路にパイプフロー状態で流し、上記溶液と上記気体との反応を上記金属触媒又は金属錯体触媒により促進される固相-液相-気相の3相系接触反応で行うことを特徴とする、マイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項2】削除

【請求項3】前記金属触媒は、パラジウムであることを特徴とする、請求項1に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項4】前記金属触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかであることを特徴とする、請求項1に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項5】前記金属錯体触媒は、パラジウム錯体触媒であることを特徴とする、請求項1に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項6】前記金属錯体触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかの金属錯体触媒であることを特徴とする、請求項1に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項7】前記気相が水素又は一酸化炭素からなることを特徴とする、請求項1に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項8】流路の内壁に固相となる金属触媒又は金属錯体触媒を担持したマイクロリアクターを用いた接触反応方法であって、

液相となる被還元物質を溶解した溶液及び気相となる水素を、上記流路にパイプフロー状態で流し、上記溶液と上記気体との反応を上記金属触媒又は金属錯体触媒により促進される固相-液相-気相の3相系接触還元反応で行うことを特徴とする、マイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項9】削除

【請求項10】前記金属触媒は、パラジウムであることを特徴とする、請求項8に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項11】前記金属触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかであることを特徴とする、請求項8に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項12】前記金属錯体触媒は、パラジウム錯体触媒であることを特徴とする、請求項8に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【請求項13】前記金属錯体触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、オスミウム、イリジウム、白金のいずれかの金属錯体触媒であることを特徴とする、請求項8に記載のマイクロリアクターを用いた接触反応方法。

【手続補正書】

【提出日】平成17年12月26日(2005.12.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

に担持された触媒5との間を通過し、所謂、パイプフロー状態となり、マイクロチャンネルの入力部4aから出力部4bまでを通過する。この際、図示しない溶液7及び水素9の流量調整部により、溶液7及び水素9の流量が上記のパイプフロー状態となるように制御される。

このようなマイクロリアクター1を用いて固相-液相-気相反応を行うには、送液ポンプ6から液相反応液7を、ガスバルブ8から水素9をマイクロチャンネル4にパイプフローとなるように注入する。マイクロチャンネル4を通過中に、その内壁4cに担持した触媒5の作用により、マイクロチャンネルを通過する反応溶液12及び水素14を反応させる。反応により生成した目的物を含む反応混合物は、回収容器10に集められ、必要に応じて外部に取り出される。

ここで、固相-液相-気相反応において、気相が水素の場合には被反応物質の水素化、すなわち、接触還元反応が、また、気相が一酸化炭素の場合には被反応物質の一酸化炭素挿入反応、例えば、カルボニル化反応などの接触反応を生起することができる。

固相-液相-気相反応に用いる固相の触媒5としては、パラジウム(Pd)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、タングステン(W)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)のいずれかの金属触媒又は金属錯体触媒を用いることができる。

上記触媒5は、上記の金属触媒又は金属錯体触媒を高分子又はポリマー内に固定化したポリマー封入触媒(以下、PI触媒と呼ぶ。)5が好適である(上記文献5参照)。PI触媒5は、マイクロチャンネルの内壁4cから脱離しないように強固な接合とするために、共有結合で固定化、すなわち担持することが好ましい。そのためには、マイクロチャンネルの内壁4cがガラスの場合には、後述するPI触媒5のスペーサー4dの一端をトリアルコキシシラン構造で修飾して、マイクロチャンネルの内壁4cとなるガラス表面のシラノール基と結合させる。スペーサー4dの他端をアミノ基等の官能基で修飾しておくことにより直接PI触媒5の高分子表面の例えばエポキシ基と結合させることができる。マイクロチャンネルの内壁4cが樹脂の場合には、樹脂表面をアミノ基等の官能基で修

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/001434
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C07B35/02, C07B41/12, C07C15/12, C07C15/18, C07C13/28, C07C5/03, C07C5/08, C07C45/62, C07C49/213, C07C49/403, C07C29/17, C07C33/20, C07C67/00, C07C69/618, C07C211/46, 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. ⁷ C07B35/02, C07B41/00, C07C15/12, C07C15/02-15/18, C07C13/28-13/72, C07C5/02-5/13, C07C45/62, C07C49/213, 49/223, C07C49/403-49/407, C07C29/17-29/20, C07C33/20-33/22, Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940-1992 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1992 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JICST (JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-521816 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC.), 13 November, 2001 (13.11.01), Claims 1, 4, 10; Par. No. [0007]; Fig. 2; Par. Nos. [0019], [0023], [0024], [0031]; example 2 & WO 99/22857 A1 & EP 1028801 A1	1, 7, 8 2-6, 9-13
Y	J. KIJI et al., "A Convenient route to β , γ -unsaturated esters without formation of the α , β -isomers. Palladium-catalyzed alkoxycarbonylation of allylic halides under alcohol-potassium carbonate two-phase conditions", Bull.Chem.Soc.Jpn., 1996, Vol.69, pages 1029 to 1031	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 11 March, 2005 (11.03.05)		Date of mailing of the international search report 29 March, 2005 (29.03.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	R. AKIYAMA and S. KOBAYASHI, "The polymer incarcerated method for the preparation of highly active heterogeneous palladium catalysts", J.Am.Chem.Soc., 2003, Vol.125, pages 3412 to 3413	1-13
Y	Shokubai Kogaku Koza 6, "Shokubai Hanno (1) Suisanka", Chijinshokan Co., Ltd., 10 February, 1965 (10.02.65), page 224; 4.1.2 Suisanka Hanno ni Shiyosuru Shokubai	1-13
Y	"Sesshoku Suisanka Hanno -Yuki Gosei eno Oyo-", Kabushiki Kaisha Tokyo Kagaku Dojin, 10 April, 1987 (10.04.87), page 41; 1.4 Sen'i Kinzoku Sakutai Shokubai no Chosei, page 46; 1.4.4. Palladium Sakutai	1-13
A	J. KOBAYASHI et al., "A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions", Science, 2004, Vol.304, No.5675, pages 1305 to 1308	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001434

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))Int.Cl⁷ C07C209/36, B01J31/28//C07B61/00

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

Int.Cl⁷ C07C67/00-67/62, C07C69/618, C07C211/46, C07C209/36,
B01J31/28-31/30//C07B61/00

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/001434	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07B 35/02, C07B41/12, C07C15/12, C07C15/18, C07C13/28, C07C5/03, C07C5/08, C07C45/62, C07C49/213, C07C49/403, C07C29/17, C07C33/20, C07C67/00, C07C69/618, C07C211/46, C07C209/36, B01J31/28 //C07B61/00			
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 ⁷ C07B 35/02, C07B41/00, C07C15/12, C07C15/02-15/18, C07C13/28-13/72, C07C5/02-5/13, C07C45/62, C07C49/213 49/223, C07C49/403-49/407, C07C29/17-29/20, C07C33/20-33/22, C07C67/00-67/62, C07C69/618, C07C211/46, C07C209/36, B01J31/28-31/30 //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 1940-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年 日本国登録実用新案公報 1994-1996年 日本国実用新案登録公報 1996-2005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) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JICST (JOIS)			
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 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2001-521816 A (プリティッシュ・ニュークリア・フューエルズ・パブリック・リミテッド・カンパニー) 2001. 11. 13, 請求項1, 4, 10, 【0007】, 図2, 【0019】, 【0023】, 【0024】, 【0031】, 例2 & WO 99/22857 A1 & EP 1028801 A1	1, 7, 8 2-6, 9-13	
Y	KIJI J. et al. "A Convenient route to β , γ -unsaturated esters without formation of the α , β -isomers. Palladium-catalyzed alkoxyacylation of allylic halides under alcohol-potassium carbonate two-phase conditions", Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, vol. 69, p. 1029-1031	1-7	
<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 11. 03. 2005		国際調査報告の発送日 29. 3. 2005	
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) 田村 聖子	4H 3554
		電話番号 03-3581-1101	内線 3443

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/001434

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 請求の範囲の番号
Y	AKIYAMA R. and KOBAYASHI S. "The polymer incarcerated method for the preparation of highly active heterogeneous palladium catalysts", J. Am. Chem. Soc., 2003, vol. 125, p. 3412-3413	1-13
Y	触媒工学講座6 触媒反応(1)水素化, 株式会社地人書館, 1965. 02. 10, p. 224 ;4. 1. 2 水素化反応に使用する触媒参照	1-13
Y	接触水素化反応-有機合成への応用-, 株式会社東京化学同人, 1987. 04. 10, p. 41;1. 4 繊維金属錯体触媒の調製, p. 46;1. 4. 4 パラジウム錯体参照	1-13
A	KOBAYASHI J et al. "A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions", Science, 2004, vol. 304, No. 5675, p. 1305-1308	1-13

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 45/62 (2006.01)		C 0 7 C 45/62	
C 0 7 C 49/213 (2006.01)		C 0 7 C 49/213	
C 0 7 C 29/17 (2006.01)		C 0 7 C 29/17	
C 0 7 C 33/20 (2006.01)		C 0 7 C 33/20	
C 0 7 C 67/36 (2006.01)		C 0 7 C 67/36	
C 0 7 C 69/618 (2006.01)		C 0 7 C 69/618	
C 0 7 C 209/36 (2006.01)		C 0 7 C 209/36	
C 0 7 C 211/46 (2006.01)		C 0 7 C 211/46	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 49/403 (2006.01)		C 0 7 C 49/403	E
B 0 1 J 31/28 (2006.01)		B 0 1 J 31/28	Z
B 0 1 J 19/00 (2006.01)		B 0 1 J 19/00	3 2 1

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4G075 AA13 AA39 BA10 BD17 CA54 DA02 EB50 EE03 EE12 FB06
 4G169 AA04 AA08 BA22A BA22B BA27A BC31A BC58A BC59A BC60A BC62A
 BC66A BC67A BC68A BC70A BC71A BC72A BC72B BC73A BC74A BC75A
 CB02 DA06 EE01
 4H006 AA02 AC11 AC48 AC52 BA05 BA14 BA16 BA19 BA20 BA21
 BA22 BA23 BA24 BA25 BA26 BA61 BD80 BE20 BE40 BJ50
 FC52 FE11 KA32
 4H039 CA19 CA40 CA66 CA71 CB10 CB40 CD10 CD20

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。